



Sci. and Tech. note
یادداشت علمی و فنی

حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی به وسیله‌ی کلینوپتیلولیت سدیمی پرتودهی شده

خدیجه رضایی ابراهیم سرایی*^۱، حسین فقیهیان^۲، محمدرضا عبدی^۳، حمیدرضا شکور^۱، رضا جعفری^۱
۱. گروه مهندسی هسته‌ای، دانشکده‌ی علوم و فن آوری‌های نوین، دانشگاه اصفهان، صندوق پستی: ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱، اصفهان - ایران
۲. دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، صندوق پستی: ۸۶۱۴۵-۳۱۱، شهرضا - ایران
۳. گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه اصفهان، صندوق پستی: ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱، اصفهان - ایران

چکیده: اثر پرتو گاما بر ظرفیت تبادل یون کلینوپتیلولیت سدیمی بررسی شد. پرتودهی نمونه‌ی جاذب با تابش گاما با دز جذب شده‌ی ۷۰ کیلوگری تا ۲ مگاگری انجام و ظرفیت جذب کروم (VI) بر روی آن، تحت شرایط مختلف و با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری شد. جذب کروم (VI) در گستره‌ی غلظتی ۸۰ تا ۱۸۰۰ ppm و در pH برابر ۷ انجام شد. نتایج نشان داد که تابش گاما تا دز ۲ مگاگری تأثیری بر ظرفیت جذب کروم (VI) به وسیله‌ی شکل سدیمی کلینوپتیلولیت ندارد.

کلیدواژه‌ها: حذف کروم (VI)، کلینوپتیلولیت سدیمی پرتودهی شده، محلول‌های آبی

Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution Using Irradiated Sodium-Clinoptilolite

Kh. Rezaee Ebrahim Saraee*¹, H. Faghiihan², M.R. Abdi³, H.R. Shakor¹, R. Jafari¹

1. Department of Nuclear Engineering, Faculty of Advance Sciences and Technologies, University of Isfahan, P.O.Box: 81746-73441, Isfahan - Iran

2. Department of Chemistry, Islamic Azad University Shahreza Branch, P.O.Box: 86145-311, Shahreza - Iran

3. Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Isfahan, P.O.Box: 81746-73441, Isfahan - Iran

Abstract: The influence of gamma ray radiation on ion-exchange capacity of sodium-clinoptilolite was studied. The absorber sample was subjected to gamma irradiation with doses of 70 to 2000 kGy. The chromium (VI) adsorption capacity of the irradiated sample was determined by the atomic adsorption spectrometry technique. The chromium (VI) adsorption was performed in the concentration range of 80 up to 1800 PPM and with a pH of 7. The results showed that the maximal radiation dose used in this research (2000 kGy) did not affect the adsorption capacity of the studied sample.

Keywords: Chromium (VI) Removal, Irradiated Sodium-Clinoptilolite, Aqueous Solutions



۱. مقدمه

کروم، عنصری است که به طور طبیعی در صخره‌ها، خاک‌ها، گیاهان، حیوانات و فوران‌های آتشفشانی وجود دارد [۱]. کروم به چندین شکل شیمیایی و در حالت‌های مختلف اکسایش در محیط وجود دارد. معمول‌ترین حالت‌های اکسایش کروم، کروم فلزی، کروم دو ظرفیتی (Cr(II))، کروم سه ظرفیتی (Cr(III)) و کروم شش ظرفیتی (Cr(VI)) هستند. کروم در نمونه‌های معدنی اغلب به صورت سه ظرفیتی یافت می‌شود که این، به دلیل انحلال‌پذیری نسبتاً زیاد آن است. در نمونه‌های صنعتی هر دو گونه‌ی کروم و به ویژه Cr(VI) وجود دارد [۲، ۳، ۴]. کروم یکی از مواد حساسیت‌زا در محیط‌های صنعتی به حساب می‌آید و در افراد شاغل در صنایعی که با مواد حاوی کروم سروکار دارند، این نوع حساسیت‌ها شایع‌تر است [۵].

کروم بیش‌تر از طریق تخلیه‌ی پس‌آب‌های صنعتی نظیر پس‌آب صنایع آلیاژی، آب‌کاری فلزها، رنگ‌رزی و نساجی، در محیط زیست وارد می‌شود. ترکیب‌های کروم محلول در آب، برای بافت‌های بدن انسان بی‌نهایت سوزش‌آور، خورنده و سمی بوده و قبل از این که در بدن وارد عمل شوند، به داخل بافت‌های سطحی نفوذ می‌کنند [۶]. روش‌های متعددی برای جداسازی یون‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی از جمله تبادل یون، الکترودیالیز، اسمز معکوس و جذب به وسیله‌ی کربن فعال گزارش شده است [۷]. با این حال، بعضی از این روش‌ها یا هزینه‌بر هستند یا اجرای آن‌ها در کشورهای در حال توسعه مشکل است [۸].

زئولیت دارای ساختمان سیلیکاته‌ی آب‌دار است، که ساختمان چهار وجهی آن متشکل از یک اتم سیلیس و چهار اتم اکسیژن در گوشه‌های آن است. کلینوپتیلولیت با فرمول ساده شده‌ی $(Na, K)_xSi_3Al_{16}O_{12}.nH_2O$ فراوان‌ترین زئولیت طبیعی است [۹]. زئولیت طبیعی معمولاً دارای بار سطحی منفی است. بنابراین سطح زئولیت را می‌توان با مواد دارای گروه‌های باردار مثبت اصلاح، و موادی در دسترس و ارزان برای جذب آنیون‌ها فراهم نمود [۷]. از جمله‌ی خواصی که استفاده‌ی وسیع از زئولیت‌ها را سبب شده است، نشد کم در محیط‌های آبی، پایداری حرارتی، تابشی و شیمیایی بالا، خواص مکانیکی خوب در برابر فشار و سایش، رسانایی گرمایی بالا، حجم نسبتاً کم و ظرفیت تبادل یون قابل قبول، قابلیت بازیابی و در نهایت مقاومت

بالا در شرایط اسیدی است. زئولیت‌ها در تصفیه‌ی پس‌آب‌ها برای حذف عناصر پرتوزا و سمی [۱۰] و برای آمایش پس‌مانده‌های هسته‌ای نیز به کار برده شده است [۱۱، ۱۲، ۱۳]. با توجه به آن‌چه که گفته شد حذف کروم از پس‌آب‌های صنعتی مانند پس‌مانده‌های هسته‌ای حاوی کروم که از خوردگی احتمالی تجهیزات مدار اول رآکتور به دست می‌آید، یک موضوع زیست‌محیطی بسیار مهم و در خور توجه می‌تواند باشد. مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش pH، میزان جذب کروم (VI) کاهش می‌یابد به طوری که بیشینه جذب کروم در pH تقریباً ۳ است [۱۴، ۱۵، ۱۶]. اما با توجه به این که در برخی از نواحی کشورمان آب آشامیدنی مورد استفاده، دارای کروم بسیار بالاتری از حد استاندارد است در این مطالعه، حذف کروم در pH=۷ که نزدیک به pH آب آشامیدنی است، مورد توجه قرار گرفت. بنابراین هدف از انجام این مطالعه بررسی کارآیی کلینوپتیلولیت سدیمی به عنوان یک جاذب برای جذب کروم شش ظرفیتی در pH=۷ بود.

مطالعه‌هایی بر روی جذب Cr(VI) با زئولیت انجام شده است. نوری ظفر و همکاران (۲۰۰۸) جذب Cr(VI) با زئولیت طبیعی اصلاح شده را بررسی و گزارش نمودند که جذب کروم به وسیله‌ی زئولیت سدیمی تطابق خوبی با مدل هم‌دمای لانگمویر داشته و جذب بیشینه را 2.31 mg/g و ثابت لانگمویر را $0.067 \text{ cm}^3/\text{mg}$ به دست آوردند [۷]. در پژوهش دیگری که توسط الیاس (۲۰۰۹) انجام شد داده‌های تجربی جذب کروم بر روی زئولیت Y اصلاح شده با ایزوترم لانگمویر به خوبی برازش شد. جذب بیشینه برای (کروم، 1.95 mg/g) و ثابت لانگمویر برابر 0.0719 L/g گزارش شد [۱۷].

۲. مواد و روش کار

کلینوپتیلولیت طبیعی از منطقه‌ی سمنان جمع‌آوری، خرد و آسیاب شد. نمونه‌ی خرد شده، سپس با استفاده از الک‌های استاندارد در اندازه‌های ۴۵ تا ۷۵ میکرون دانه‌بندی شد. نمونه با آب مقطر شسته شده، در آون در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شد. برای تهیه‌ی شکل سدیمی یکنواخت آن از چرخه‌ی آمونیمی استفاده شد. استفاده از چرخه‌ی آمونیم یک روش متداول در تهیه‌ی شکل کاتیونی زئولیت‌ها است که در مقالات



آمیول‌های دزیمتری فریک در غلاف پلکسی گلاس قرار گرفته و در وسط اتاقک یعنی در ارتفاع ۱۲cm از کف و در مرکز مقطع دایره‌ای شکل اتاقک استوانه‌ای پرتودهی شدند.

۳. نتایج

۱.۳ مشخصه‌یابی نمونه

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به کلینوپتیلولیت طبیعی و مرجع در شکل ۱ نشان داده شده است. با مقایسه الگوهای پراش فوق مشخص شد که نمونه‌ی کانی ژئولیتی از نوع کلینوپتیلولیت (با خطوط شاخص در ۲θهای ۹٫۸۸، ۲۲٫۳۶، ۲۲٫۴۹، ۲۲٫۸۲، ۳۰٫۰۵ و ۳۲٫۰۱ درجه) بود. با استفاده از فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) ترکیب درصد نمونه‌ی طبیعی ژئولیت معین شد. نتایج در جدول ۱ داده شده است. نتایج تجزیه‌ی نیمه کمی نمونه‌ی ژئولیتی با استفاده از فلورسانسی پرتو ایکس نشان داد که نسبت Si/Al در آن برابر ۵٫۶۹ و بزرگ‌تر از چهار است که به معنی آن است که این نمونه از خانواده‌ی هیولاندیت و از نوع کلینوپتیلولیت است [۱۱]. مواد فرار می‌تواند علاوه بر آب ناخالصی‌های همراه ژئولیت باشد.

۲.۳ آزمایش‌های جذب

به منظور مطالعه‌ی رفتار جذبی نمونه، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول کروم در تماس با ۱۰۰ میلی‌گرم جاذب قرار داده شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت، با دستگاه تکاننده‌ی حمام آب با سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد و سپس جاذب با استفاده از سانتریفوژ با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه جدا شد. مقدار کروم در محلول با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری و از آن میزان جذب کروم (mg/g) چنین محاسبه شد

$$a = (C_i - C_f) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

که در آن، a مقدار یون جذب شده به وسیله‌ی جاذب (mg/g)، C_i و C_f ، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلزی، v حجم محلول و m مقدار جاذب است.

بسیاری به آن اشاره شده است [۱۸]. برای تهیه شکل تعویض‌شده‌ی هیدروژنی کلینوپتیلولیت، تقریباً ۲۰ گرم از نمونه‌ی خالص با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول یک مولار NH_4NO_3 در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. نمونه روی صافی جدا شده، با آب مقطر شستشو داده، و در آن در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شد. نمونه‌ی حاصل شکل آمونیمی کلینوپتیلولیت بود که به صورت $Clino-NH_4^+$ نمایش داده می‌شود. $Clino-NH_4^+$ در کوره‌ی الکتریکی در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. با این کار مولکول‌های آمونیاک آزاد شده و کلینوپتیلولیت به شکل هیدروژنی (Clino-H) تبدیل شد. مقدار ۲۰ گرم Clino-H در مجاورت محلول نرمال سدیم نترات و در تکان‌دهنده به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هم زده شد. نمونه روی کاغذ صافی جدا شده، با آب مقطر شستشو داده، و در آن در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شد. نمونه‌های حاصل شکل سدیمی کلینوپتیلولیت بود که به صورت $Clino-Na$ نمایش داده می‌شود. مواد اولیه‌ی استفاده شده از شرکت‌های مرک تهیه شده و همگی از درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده و بدون هرگونه خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش عبارت بودند از: دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ ساخت شرکت مترآم، دستگاه سانتریفوژ مدل ۳۰K۳ ساخت شرکت سیگما، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D۸ADVANCE ساخت شرکت بروکر، دستگاه فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) مدل SF PIONEER ساخت شرکت بروکر، دستگاه تکاننده‌ی حمام آب مجهز به ترموستات مدل ۲۲ ساخت شرکت Julabo، دستگاه Gammacell Issledo مدل PX-۳۰ ساخت کشور روسیه با آهنگ دز ۰٫۱۹۵ Gy/Sec. شکل سدیمی کلینوپتیلولیت با دزهای مختلفی از تابش گامای چشمه‌ی ^{60}Co ، از ۷۰ کیلوگری تا ۲ مگاگری پرتودهی شد. نمونه‌ها برای پرتودهی شدن، درون اتاقک استوانه‌ای مجهز به بازوی متحرک، قرار گرفتند. این اتاقک گنجایش نمونه‌هایی به ارتفاع ۲۰cm و به قطر ۱۳cm را داشت. دزیمتری میدان پرتو با استفاده از سیستم دزیمتری مرجع فریک انجام شد و برای کنترل روزمره، از سیستم دزیمتری استاندارد ECB و پرسپکس استفاده شد. برای تعیین نرخ دز در نقطه‌ی مرجع اتاقک پرتودهی،

در توزیع حل شده بین فازهای مایع و جامد وجود دارد که می‌تواند توسط تعدادی از ایزوترم‌ها توضیح داده شود و مدل‌های جذب سطحی می‌توانند برای تعیین همبستگی داده‌های تجربی مشاهده شده و تعیین پارامترهای مدل، به کار روند. در این تحقیق داده‌های تجربی با چند مدل مختلف آزموده شده و نتایج آن ارزیابی شده است.

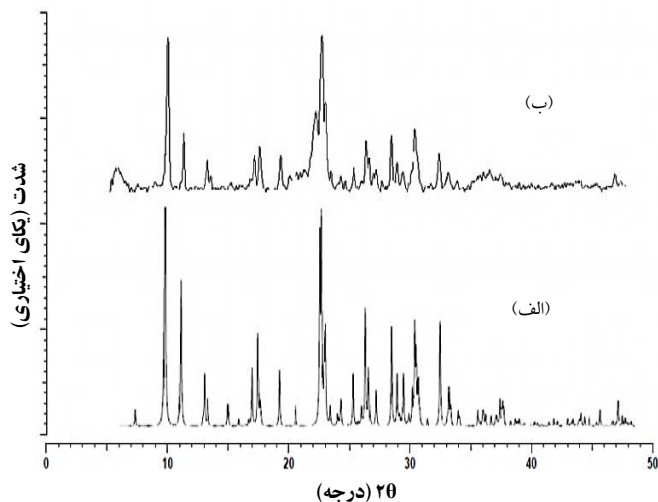
۴.۳ اثر پرتو بر میزان جذب Cr(VI)

نتایج حاصل از بررسی اثر پرتو بر جذب کروم در شکل ۲ داده شده است. جذب در غلظت ۱۳۴۰ ppm و pH=۷ انجام شد. دزهای مختلفی از تابش گاما، از ۷۰ کیلوگری تا بیشترین مقدار دز، ۲ مگاگری، بر جاذب کلینوپتیلولیت سدیمی اعمال شد.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت بر جذب کروم در قبل از پرتو دهی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ابتدا روندی افزایشی مشاهده می‌شود که بیان‌کننده این است که با افزایش غلظت کروم، جذب کروم نیز روندی صعودی دارد. این افزایش جذب به این دلیل است که افزایش غلظت موجب افزایش تعداد یون‌های کروم و در نتیجه میزان جذب آن‌ها می‌شود ولی در ادامه شیب روند افزایشی، کاهش می‌یابد که به دلیل رسیدن به حد بیشینه‌ی غلظت برای جذب یون‌ها است، جای‌گاه‌های جذب تقریباً اشباع می‌شود.

هم‌دمای فروندلیچ یک معادله‌ی تجربی است که بیش‌تر برای درک جذب یون‌های فلزی روی سطح ناهمگن با جذب سطحی چند لایه‌ای به کار می‌رود. در این ایزوترم فرض می‌شود که مقدار حل شده به طور نامحدود با افزایش غلظت بیش‌تر جذب می‌شود. معادله‌ی فروندلیچ را که به صورت، $a=k_F C^n$ است می‌توان به شکل خطی $\ln a = \ln k_F + n \ln C$ نوشت. در این معادله k_F ثابت فروندلیچ است که به ظرفیت جذب مربوط می‌شود و n مربوط به شدت جذب است. مقادیر ثابت هم‌دمای فروندلیچ برای جذب کروم به وسیله‌ی شکل اولیه و شکل سدیمی زئولیت کلینوپتیلولیت در جدول ۲ داده شده است.



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) کلینوپتیلولیت مرجع (الف) و نمونه (ب).

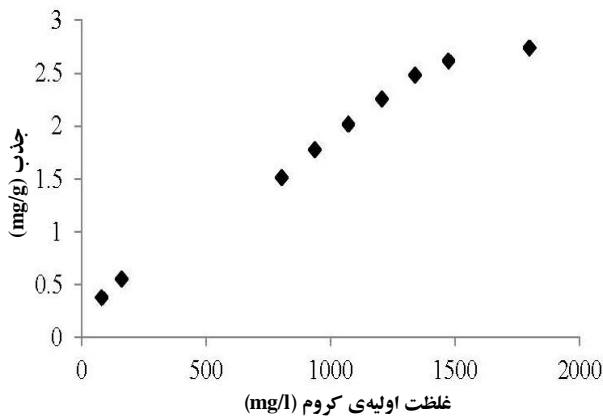
جدول ۱. ترکیب شیمیایی زئولیت کلینوپتیلولیت، تعیین شده با استفاده از فلورسانسی پرتو ایکس (XRD)

درصد وزنی	ترکیب
۷۲٫۲۴	SiO _۲
۱۱٫۰۰	Al _۲ O _۳
۲٫۲۵	CaO
۱٫۷۲	K _۲ O
۱٫۰۶	MgO
۱٫۰۴	Fe _۲ O _۳
۰٫۵۶۸	Na _۲ O
۰٫۷۵	SrO
۰٫۱۶۳	TiO _۲
۹٫۴۹	LOI*
۹۹٫۹۵	Total

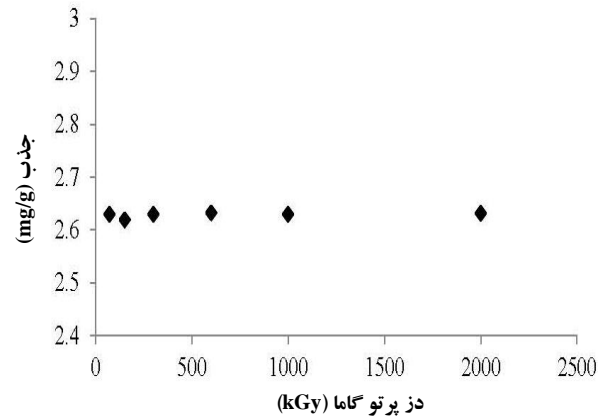
*کاهش هنگام احتراق (دمای ۱۰۰۰°C، مدت ۲ ساعت).

۳.۳ هم‌دمای تعادلی جذب سطحی

در یک سیستم دو جزیی شامل جاذب و حل شده، نمودار غلظت حل شده در فاز جامد در حالت تعادل، q_e (mg/g)، نسبت به تابع غلظت حل شده در محلول، C_e (mg/L)، یک هم‌دمای جذب را ترسیم می‌کند. در یک سیستم مایع-جامد، جذب سطحی نتیجه‌ی جداسازی حل شده از محلول به وسیله‌ی جامد است تا این که حل شده‌ی باقی‌مانده در محلول با حل شده روی سطح جامد به تعادل دینامیکی برسد. در حالت تعادل یک محدودیت



شکل ۳. رابطه بین جذب کروم و غلظت اولیه آن در قبل از پرتودهی جاذب.



شکل ۲. اثر پرتو بر جذب کروم.

جدول ۲. ثابت‌های هم‌دمای فروندلیچ و لانگمویر برای جذب کروم به وسیله کلینوپتیلولیت

هم‌دمای لانگمویر			هم‌دمای فروندلیچ				
$k_L(\text{cm}^3/\text{g})$	$a_m(\text{mg}/\text{g})$	R^2	شکل جاذب	$k_F(\text{cm}^3/\text{g})$	n	R^2	شکل جاذب
۰٫۰۰۲	۳٫۳۳	۰٫۹۷۶۹	اولیه	۰٫۰۹۹	۰٫۸۶۷۹	۰٫۹۶۹۷	اولیه
۰٫۰۰۱	۳٫۵۹	۰٫۹۸۶۶	سدیمی	۰٫۱۰۷	۰٫۸۴۳۷	۰٫۹۵۶۶	سدیمی

آزمایش جذب برای غلظت ۱۳۴۰ میکروگرم بر لیتر Cr(VI) در مدت زمان ۲۴ ساعت نشان داد که میزان کروم جذب شده به وسیله جاذب پرتودهی شده با دزهای مختلف گاما مقدار یکسانی است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، تابش گاما اثر چندانی بر جذب کروم ندارد.

در این پژوهش که رفتار کلینوپتیلولیت سدیمی برای جذب یون کروم بررسی شد، مشخص شد که شکل سدیمی کلینوپتیلولیت می‌تواند برای جذب کروم استفاده شود. از مقایسه نتایج این پژوهش با نتایج دیگر پژوهش‌گران برای جذب Cr(VI) توسط زئولیت، می‌توان گفت که کلینوپتیلولیت سدیمی جاذب نسبتاً بهتری برای Cr(VI) نسبت به زئولیت-سدیمی و SMZY است. اثر تابش گاما بر جذب زئولیت نیز بررسی و مشخص شد که دز تابشی تا ۲MGy نه اثری بر میزان جذب کروم به وسیله کلینوپتیلولیت سدیمی و نه بر خود جاذب دارد.

یکی از متداول‌ترین الگوهای جذب که برای تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی قابل استفاده است، الگوی هم‌دمای لانگمویر است. معادله لانگمویر به صورت $a = (a_m k_L C) / (1 + k_L C)$ و شکل خطی آن، $a^{-1} = a_m^{-1} + (a_m k_L)^{-1} C^{-1}$ است. که در آن a مقدار گونه‌ی جذب شده به وسیله جاذب برحسب cm^3/g C غلظت گونه‌ی جذب شونده‌ی باقی‌مانده در محلول در حالت تعادل (برحسب mg/mL) و a_m بیشینه مقدار گونه‌ی جذب‌شونده‌ی جذب شده توسط جاذب (برحسب mg/g) است. k_L (cm^3/mg) به انرژی برهم‌کنش بین جاذب و گونه‌ی جذب‌شونده وابسته است. نتایج حاصل از رسم هم‌دمای لانگمویر در جدول ۲ داده شده است. نتایج نشان‌دهنده آن است که ضریب‌های همبستگی بسیار خوبی برای برازش داده‌های تجربی با این مدل از هم‌دما حاصل شده است. مقایسه‌ی این ضریب‌ها با آن چه که از معادله‌ی فروندلیچ به دست آمد، برتری هم‌دمای لانگمویر در تبیین فرایند جذب را نشان می‌دهد. مطابق با این مدل، جذب کروم به صورت تک لایه است، یون‌های فلزی در تعداد ثابتی از جای‌گاه‌های فعال جذب می‌شوند و هر جای‌گاه تنها یک یون را نگه می‌دارد و در نهایت، جای‌گاه‌ها از نظر انرژی یکسانند و بین یون‌ها برهم‌کنشی وجود ندارد.



1. E. Borgarello, J. Kiwi, M. Gratzel, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Graetzel, Sustained water cleavage by visible light, *Journal of American Chemical Society*, 103 (1982) 6324–6329.
2. H. Gerischer, A. Heller, Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water, *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (1992) 113-118.
3. A.J. Hoffmann, E.R. Garraway, M.R. Hoffmann, Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 776-785.
4. E.R. Garraway, A.J. Hoffmann, M.R. Hoffmann, Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids, *Environmental Science Technology Nature*, 28 (1994) 786-793.
5. R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330 (2008) 35-41.
6. A. Sayah Zadeh, A. Badkoubi, Removal of Cr(VI) using carbon ash and poplar wood as absorption, *Journal of Engineering and Technology of Modares*, 15 (1383) 15-26.
7. M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, M.N. Gorgij, H.R. Naderpour, Adsorption behavior of Cr(VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N',N',N'-hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent, *Journal of Hazardous Material*, 155 (2008) 566–571.
8. M.V. Mier, R.L. Callejas, R. Gehr, B.J. Cisneros, P.J. Alvarez, Heavy Metal Removal With Mexican Clinoptilolite: Multi-Component Ionic Exchange, *Water Research*, 35 (2001) 373-378.
9. Z. Nazem, P. Tohfi, Sh. Haj Rasoliha, H. Tabatabaei, The effect of natural clinoptilolite on salt reduction in leachate organic fertilizer factory, *Iranian Journal of Water*, 1 (1386) 43-53.
10. Z. Cai, R.G. Reddy, Removal of Radionuclides Using Zeolites, *Light Metals*, ed. by W. Hale, TMS, Warrendale, USA, (1996) 1173-1180.
11. E.H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A.J. Paajanen, Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals, *Journal of Hazardous Material*, 172 (2009) 416-422.
12. N.V. Elizondo, E. Ballesteros, B.I. Kharisov, Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites, *Applied Radiation and Isotopes*, 52 (2000) 27-30.
13. P. Sharma, G. Singh, R. Tomar, Synthesis and characterization of an analogue of heulandite: Sorption applications for thorium(IV), europium(III), samarium(II) and iron(III) recovery from aqueous waste, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (2009) 298-308.
14. S. Khadhar, M.F. Azizian, K. Osathaphan, Copper, Chromium, and Arsenic adsorption and equilibrium modeling in an Iron-Oxide-Coated Sand, background electrolyte system, *Journal of Water, Air, and Soil Pollution*, 119 (2000) 105-120.
15. M.K. Ghosh, J. Poinern, G.E., Issa, T.B.P. Singh, P. Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 (2012) 95-102.
16. E. Matei, A. Predescu, E. Vasile, A. Predescu, Properties of magnetic iron oxides used as materials wastewater treatment, *International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials*, Minatec, France, *Journal of Physics: Conference Series*, 304 (2010).
17. A.M. Yousof, Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA- modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, (2009) 1019-1024.
18. Y. Khazaei, H. Faghihian, M. Kamali, Removal of thorium from aqueous solutions by sodium clinoptilolite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 289 (2011) 529-536.