



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

## 1124P-NWWCE

### بررسی حذف فلز سنگین روی از محیط آبی با استفاده از نانوجاذب زیستی سنتز شده

محدثه یوسفی نسب<sup>۱</sup>، حسین قنادزاده گیلانی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

۲- استاد تمام، عضو هیئت علمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

m.yousefinasab@gmail.com

#### خلاصه

امروزه با کاهش منابع آب در دسترس و افزایش آلودگی های زیست محیطی، لزوم تصفیه پساب ها بیش از گذشته مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است. پساب های صنعتی منبع وسیعی از انواع مختلف آلودگی از جمله فلزات سنگین می باشند. از میان روش های مختلف جداسازی، فرآیند جذب سطحی به دلیل آسان و کم هزینه بودن از جمله مناسب ترین و کاربردی ترین روش ها به منظور تصفیه پساب می باشد. نانو جاذب های مغناطیسی به دلیل سطح ویژه بالا، راندمان بالا و سهولت در جداسازی در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته اند. در پژوهش حاضر جذب یون های فلز روی از محلول آبی توسط نانو جاذب مغناطیسی سنتز شده بر پایه ضایعات کشاورزی به صورت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت و همچنین عوامل مختلف نظیر pH و غلظت اولیه یون های فلزی بررسی گردید. ویژگی های جاذب با استفاده از آنالیز SEM تعیین شد. همچنین مدل های همدمای تعادلی مورد بررسی قرار گرفت، با توجه به نتایج داده های تعادلی مطابقت خوبی با مدل همدمای لانگمویر داشت به طوری که حداکثر ظرفیت جذب پیش بینی شده توسط این مدل برای نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده 67.114 mg/g بدست آمد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، نانوجاذب مغناطیسی، همدمای تعادلی، یون روی

#### ۱. مقدمه

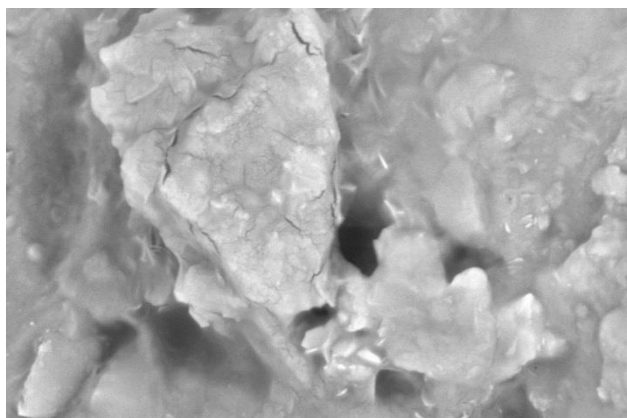
امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اساسی به شمار می رود. از جمله ی این آلاینده ها می توان به فلزات سنگین، مواد آلی و غیر آلی اشاره نمود. فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن در غلظت های بالا در اکوسیستم های آبی تجمع پیدا می کنند. بنابراین حذف فلزات سنگین از پساب ها به یک نگرانی رو به رشد تبدیل شده است [۱ تا ۳]. بعضی از فلزات از جمله: روی، مس، آهن و... برای رشد و حیات موجودات زنده ضروری می باشند. هرچند که مقادیر بالای این فلزات بیش از مقادیر مجاز تعیین شده می تواند برای محیط زیست و موجودات زنده خطرناک و مضر باشد [۴]. مقدار مجاز فلز روی که توسط سازمان جهانی بهداشت تعیین شده است مقادیر کمتر از ۵ میلی گرم در لیتر می باشد [۵ و ۶]. فلز روی از طرق مختلفی از جمله: استخراج از معادن، صنایع فلزی، صنایع باتری سازی و خالص سازی سنگ معدن روی، محیط زیست را آلوده می نماید. همچنین این فلز به مقادیر بالا از طریق پساب کارخانه های داروسازی، تولید رنگ، لوازم آرایشی، تولید سمومات و آفت کش ها وارد اکوسیستم های آبی می شود [۷ و ۸]. از جمله عوارض استفاده از منابع آبی آلوده به مقادیر بالای فلز روی تهوع، اسهال، افسردگی، بی حالی و نشانه های عصبی همچون تشنج و عدم تعادل می باشد [۹]. روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به منظور کاهش و حذف فلزات سنگین از منابع آبی و پساب ها مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله آنها می توان به روش های همرسویی [۱۰]، الکتروشیمیایی [۱۱]، تبادل یونی [۱۲]، استخراج [۱۳]، واکنش فلزات صفر ظرفیتی [۱۴]، جداسازی غشایی [۱۵] و جذب سطحی [۱۶ و ۱۷] اشاره نمود. پیچیدگی مواد موجود در پساب ها باعث می شود، روند حذف فلزات سنگین سخت تر و با محدودیت های بیشتری انجام شود. بیشتر روش های فیزیکی- شیمیایی آزمایش شده، دارای بازدهی پایین بوده و یا از نظر اقتصادی امکان پذیر

نمی‌باشند. فرآیند جذب سطحی به دلیل سادگی، مقرون به صرفه و موثر بودن به یکی از روش‌های مهم حذف فلزات سنگین و به یکی از موضوعات مهم پژوهشی در سال‌های اخیر تبدیل شده است.

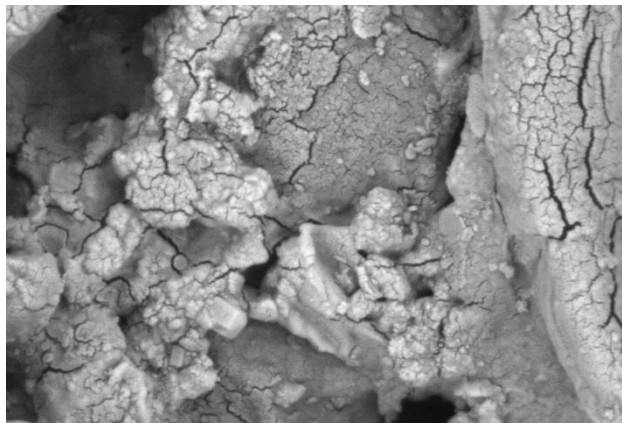
بهینه‌سازی فرآیند پایش پساب‌ها نیاز به توسعه عملیات بر اساس مواد ارزان قیمت، با پتانسیل جذب بالای فلزات سنگین را دارد. بدین منظور پسماند‌های کشاورزی از جمله مواد ارزان و سازگار با محیط زیست می‌باشند که می‌توان از آنها به عنوان جاذب استفاده نمود. ایران اولین کشور در زمینه صادرات پسته در جهان می‌باشد، بیش از یک سوم وزن پسته برداشت شده دارای ضایعات می‌باشد. پوست خام اولیه پسته به دلیل ساختار خود مستعد ایجاد آلودگی می‌باشد و در صورتی که در مکانی انباشته شود و یا به عنوان کود در باغات استفاده شود، به دلیل فعالیت‌های میکروبی اسپریژیلوس پارازیتیکوس در محیط انباشت، سم آفلاتوکسین تولید می‌کند که خود باعث آلودگی خاک و محیط زیست می‌گردد. لذا در مطالعه حاضر به منظور استفاده از این ضایعات قبل از تجزیه میکروبی و ایجاد آلودگی محیطی، ضایعات پسته خشک گردیده و به عنوان جاذب پایه در سنتز نانو ذرات اکسید آهن استفاده گردید. در پژوهش حاضر بررسی کارایی جاذب حاصل از سنتز نانو ذرات اکسید آهن بر پایه ضایعات پسته، مطالعه عوامل تاثیر گذار بر جذب، پیش بینی بهترین مدل هم‌دما برای بدست آوردن پارامترهای جنبشی و پویا و همچنین بررسی سنتیک حاکم در فرآیند جذب یون‌های فلز روی توسط نانوجاذب مغناطیسی بر پایه ضایعات پسته بوده است.

## ۲. آماده‌سازی و سنتز نانوجاذب مغناطیسی

پوسته خارجی و نرم پسته جدا شد و پس از چندین بار شستشو با آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید، سپس ضایعات خشک شده توسط آسیاب پودر شد و مش بندی گردید. در پژوهش حاضر از پودر پوست اولیه پسته با مش ۵۰ استفاده شد. در این روش ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (۵ گرم در لیتر آهن) به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ابی دارای ۱ درصد وزنی حجمی پوست اولیه پسته اضافه و هم‌زمان همزده شد تا سوسپانسیون همگن مگنتیت و پوست پسته ایجاد شود. سپس pH محلول با اضافه کردن محلول ۰.۵ مولار هیدروکسید سدیم به بیش از ۱۲ رسانیده شد. مخلوط متعاقبا " به مدت یک ساعت همزده شد و در نهایت به مدت ۲۴ استراحت داده شد. سپس ذرات مگنتیت رسوب کرده که دارای خاصیت مغناطیسی بود جداسازی و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا pH آن به ۷ رسید. سپس نانوجاذب مغناطیسی حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۷۵ درجه قرار داده و کاملا خشک شد. تصویر آنالیز SEM مربوط به قبل و بعد سنتز نانوذرات اکسید آهن بر سطح بیوجاذب در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر مشاهده می‌شود که پس از سنتز سطح جاذب ناهمگن تر شده و سطح ویژه جاذب افزایش می‌یابد که یک عامل مهم در افزایش راندمان نانوجاذب مغناطیسی می‌باشد.



شکل ۱. تصویر آنالیز SEM نمونه جاذب(ضایعات پوست اولیه پسته) با بزرگنمایی ۲ میکرومتر.



شکل ۲. تصویر SEM نمونه سنتز شده نانوجاذب مغناطیسی بر پایه ضایعات پسته.

### ۳. مواد و روش ها

در این پژوهش به منظور تهیه محلول آبی فلز روی از  $Zn\ So_4.7H_2O$  شرکت مرک (کد: ۱۰۳۳۸۸) استفاده گردید. جهت تنظیم  $pH$  محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۱ مولار و اسید کلریدریک ۱ مولار مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تعیین غلظت نهایی و  $pH$  به ترتیب از دستگاه جذب اتمی  $SPECTRAA2200$  و  $pH$  متر مدل  $JENWAY3510$  استفاده شد. کلیه آزمایشات به صورت ناپیوسته انجام گردیدند. به منظور بررسی تعادلی جذب یون های فلز روی، ۳۰ میلی لیتر از محلول های اولیه در غلظت های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی گرم در لیتر آماده گردید و پس از افزودن ۰٫۱ گرم جاذب، به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دور  $50\ rpm$  قرار داده شد تا جذب به مقدار تعادلی خود برسد و نهایتاً غلظت های تعادلی به کمک دستگاه جذب اتمی شعله ای خوانده شد. پس از انجام آزمایش ها و تعیین غلظت تعادلی یون های روی در نمونه ها، ظرفیت جذب و درصد حذف یون های فلزی به ترتیب با استفاده از روابط (۱) و (۲) محاسبه گردید:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

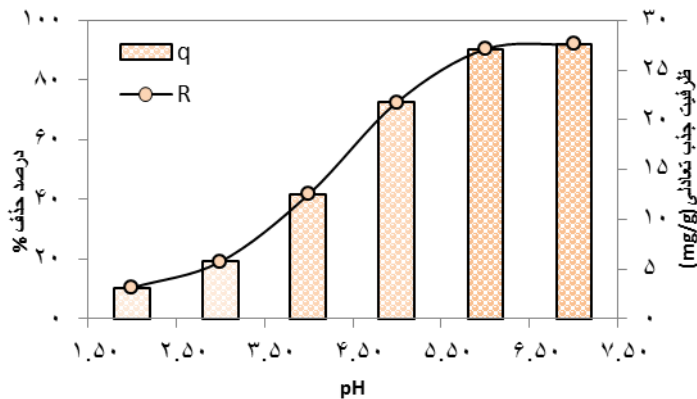
$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در این روابط  $q_e$  ظرفیت جذب  $(mg/g)$ ،  $R$  درصد حذف یون های فلزی،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی  $(mg/L)$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی نهایی  $(mg/L)$ ،  $V$  حجم محلول  $(L)$  و  $m$  گرم جاذب می باشد.

### ۴. نتایج و بحث

#### ۱٫۴. تاثیر $pH$ بر درصد حذف روی

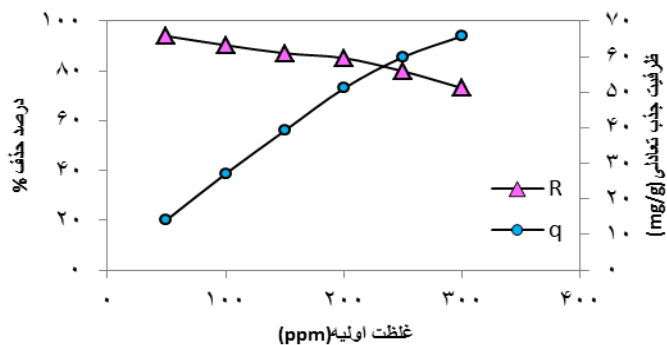
اتصال یون های فلزی توسط گروه های عاملی به شدت وابسته به  $pH$  است. لذا  $pH$  محلول آبی پارامتری مهم در فرآیند جذب است. تاثیر  $pH$  در جذب روی در محدوده ۲ تا ۷ مورد بررسی قرار گرفت و سایر متغیرها مانند مقدار جاذب، غلظت، دما و زمان تماس ثابت در نظر گرفته شدند. در  $pH$  بالاتر از ۶ به تدریج با افزودن سدیم هیدروکسید رسوبات هیدروکسید روی قابل رویت می شود و با قلیایی تر شدن محلول رسوبات افزایش می یابند در نتیجه  $pH$  برابر با ۶ که  $pH$  خود محلول بدون افزودن سدیم هیدروکسید می باشد به عنوان بهینه انتخاب گردید. همان طور که در شکل ۳ ملاحظه می گردد، حداقل درصد حذف روی ۱۰٫۴ درصد بوده است. با افزایش  $pH$  درصد جذب روی افزایش یافت، به طوری که در  $pH$  برابر با ۶ به میزان ۹۰٫۳۳ درصد رسید. در  $pH$  های پایین غلظت یون  $H^+$  در محلول زیاد است و باعث رقابت بین یون های  $Zn^{2+}$  و  $H^+$  برای جذب در مکان های خالی سطح جاذب می شود. در  $pH$  ۶ به دلیل افزایش  $OH^-$  در محیط، بازده و ظرفیت جذب کاتیون های روی افزایش می یابد [۱۸ و ۱۹].



شکل ۳. تاثیر PH بر جذب روی توسط ضایعات پسته (مقدار جاذب ۰٫۱ گرم در ۳۰ میلی لیتر محلول ppm ۱۰۰ روی، دما ۲۰ درجه سلسیوس و زمان تماس ۳ ساعت)

#### ۲٫۴. تاثیر غلظت اولیه بر شدت حذف روی از محلول

در این بخش از پژوهش تاثیر غلظت اولیه محلول بر شدت حذف یون های روی از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). بدین منظور مقدار ۰٫۱ گرم جاذب در ۳۰ میلی لیتر محلول با pH برابر ۶ و زمان تماس ۳ ساعت در غلظت های اولیه ۵۰ ppm تا ۳۰۰ ppm آماده گردید. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت روی از ۵۰ ppm تا ۳۰۰ ppm، ظرفیت جذب از ۱۴٫۱۰۰ mg/g به ۶۵٫۷۷۹ mg/g افزایش یافت و متعاقباً درصد حذف از ۹۴ به ۷۳٫۱۱ درصد کاهش یافت. در واقع با افزایش غلظت اولیه، یون های بیشتری در محیط حضور دارند، در نتیجه نیرو محرکه انتقال جرم بین جاذب و یون های روی افزایش پیدا کرد و ظرفیت جذب افزایش یافت [۲۰]. همچنین کاهش درصد حذف با افزایش غلظت اولیه می تواند به این دلیل باشد که جایگاه های اشباع شده در سطح جاذب، اجازه جاذبه الکترواستاتیکی بین یون ها و جاذب را نمی دهند. در واقع با افزایش غلظت مکان های فعال در سطح جاذب محدود گردیده است. در شکل ۴ تاثیر غلظت اولیه بر جذب روی نشان داده شده است.



شکل ۴. تاثیر غلظت اولیه بر جذب روی (مقدار جاذب ۰٫۱ گرم در ۳۰ میلی لیتر محلول روی، دما ۳۰ درجه سلسیوس، pH ۶ و زمان تماس ۳ ساعت).

#### ۳٫۴. بررسی همدمای تعادلی

همدمای جذب رابطه بین ماده جذب شده بر روی جاذب، غلظت ماده جذب شده در فاز محلول و چگونگی توزیع مولکول های جذب شده بین فاز جامد و مایع در دمای معین در حالت تعادلی را نشان می دهد و در بهینه سازی جاذب مصرفی نقش اساسی را ایفا می کند. این رابطه در دمای ثابت

تعریف می شود و بنابراین به آن همدمای جذب گفته می شود. همدمای جذب تعادلی، جهت طراحی سیستم های جذب دارای اهمیت هستند و ثوابت این معادلات بیان کننده ویژگی های سطح و ظرفیت جاذب می باشند [۲۱ و ۲۲]. از جمله مدل هایی که برای توصیف روابط جذب مورد استفاده قرار می گیرند مدل لانگمویر، فرنللیچ و تمکین می باشد. این معادلات به منظور تعیین کمی سیستم های جذب سطحی تعادلی و ناهمگن به کار می روند. روابط غیرخطی همدمای نام برده شده به ترتیب با استفاده از معادلات ۳، ۴ و ۵ بیان می شود:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L C_e} \quad (3)$$

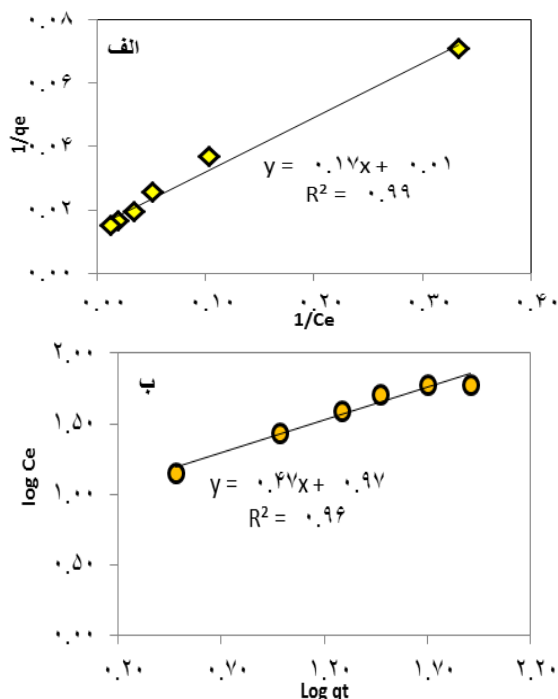
$$q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (4)$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \text{Ln}A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \text{Ln}C_T \quad (5)$$

که در این روابط  $q_{max}$  بیشینه جذب فلز با واحد (mg/g) است که مقدار آن را نمی توان به صورت تجربی بدست آورد، دلیل این امر عدم تماس کامل بین سیال و جامد می باشد. بنابراین مدل لانگمویر برای محاسبه ی بیشینه جذب سطحی بکار می رود،  $k_L$  نیز ثابت معادله لانگمویر می باشد [۲۳].  $k_F$  و  $n_F$  ثابت های فرنللیچ هستند که ه ترتیب میزان و شدت جذب را نشان می دهند [۲۴].  $A_T$  ثابت همدمای تمکین بر حسب (L/g) و مربوط به حداکثر انرژی پیوند  $b_T$  با واحد (J/mol) که با گرمای جذب رابطه دارد از ثوابت این همدمای می باشد.  $R$  در همدمای تمکین، ثابت جهانی گازها (۸,۳۱۴ J/mol.K) می باشد. مقادیر ثوابت معادلات همدمای بررسی شده در جدول ۱ آورده شده است [۲۵]. در شکل ۹ نمودار همدمای تعادلی در جذب یون روی نشان داده شده است.

جدول ۱. مقادیر همدمای لانگمویر، فرنللیچ و سیپس در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد

همدمای تمکین		همدمای فرنللیچ		همدمای لانگمویر	
۰,۶۶۱	$A_T$	۰,۴۶۵	$1/n_f$	۶۷,۱۱۴	$q_{max}$
۱۵۲,۶۷۵	$b_T$	۹,۲۳۲	$k_f$	۰,۰۲۵	$k_L$
۰,۹۸۱	$R^2$	۰,۹۶۱	$R^2$	۰,۹۹	$R^2$



شکل ۵. نمودار همدمای تعادلی در جذب یون روی (غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و دمای ۳۰ درجه سانتی گراد) الف. همدمای لانگمویر ب. همدمای فرنللیچ



## ۵. نتیجه گیری

در پژوهش حاضر کارایی نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده بر پایه ضایعات پسته به منظور کاهش آلودگی آب، ناشی از فلز سنگین روی مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از تصویر آنالیز SEM مشاهده گردید مورفولوژی سطح جاذب پس از سنتز نانو ذرات اکسید آهن تغییر کرده و مساحت و ناهمگنی سطح افزایش یافت. حذف فلزات سنگین به شدت تحت تاثیر pH می باشد، همانطور که مشاهده گردید با افزایش pH، درصد جذب روی از ۱۰،۴ به ۹۰،۳۳ درصد در pH برابر با ۶ افزایش یافت. با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۱۴،۱ تا ۶۵،۷۹۹ میلی گرم بر گرم افزایش یافت که می تواند به دلیل احتمال برخورد بیشتر یون های فلزی در غلظت های بالاتر با جایگاه های فعال جاذب باشد. با مطالعه همدمای تعادلی جذب روی از محلول آبی در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد، با توجه به جدول ۱ مدل همدمای لانگمویر با بالاترین مطابقت (۰،۹۹) با داده های آزمایشگاهی فرآیند جذب را پیش بینی می نماید. طبق این مدل تمامی جایگاه های فعال جاذب تمایل یکسانی در جذب یون های فلزی بر سطح جاذب دارند و جذب به صورت تک لایه بر سطح جاذب اتفاق می افتد. همچنین این همدمای توانایی پیش بینی بیشترین مقدار ظرفیت جذب را دارا می باشد که به صورت آزمایشگاهی به دلیل عدم برقراری تماس کامل بین جاذب و یون ها قابل محاسبه نمی باشد. حداکثر ظرفیت جذب بدست آمده طبق این مدل ۶۷،۱۱۴ میلی گرم بر گرم می باشد. مطالعه حاضر کارایی بالای نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن بر پایه ضایعات پسته در حذف فلز سنگین روی از محیط آبی را بررسی کرده و پیشنهاد می گردد که از این نانوجاذب زیستی در فرآیند تصفیه آب و پساب به منظور کاهش عوامل آلوده کننده محیط های آبی از جمله فلزات سنگین استفاده گردد. همچنین با استفاده از این جاذب و استفاده بهینه از ضایعات پسته می توان از آلودگی خاک به سم آفاتوکسین (در اثر انباشت ضایعات بلااستفاده پسته) جلوگیری به عمل آورد.

## ۶. مراجع

1. Beliles R P (1978). Toxicity of Heavy Metals in the Environment, Part 2, Marcel Dekker, New York, , pp. 547–616.
2. Dimirkou A (2007). Uptake of Zn<sup>2+</sup> ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples, Water Research., 41, 2763–2773.
3. Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A. and Athar, M.,(2010). Adsorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of the recent literature, Bioresour. Technol., 101, 5043–5053, 2010.
4. Dimirkou A (2007). Uptake of Zn<sup>2+</sup> ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples, Water Research., 41, 2763–2773
5. Arief, V.O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S.,(2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies, Clean Soil Air Water, 36, 937–962.
6. Saravanane, R., Sundararajan, T. and Sivamurthy Reddy, S.,(2001). Chemical modified low cost treatment for heavy metal effluent”. Environ. Manage. Health, 12 , 215–224.
7. Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R.,(2004) The removal of heavy metal cations by natural zeolites. J. Colloid Interf. Sci.nce, 280, 309–314.
8. Low, K.S., Lee, C.K.,(1991). Cadmium uptake by the moss, Calymperes delessertii, Besch. Bioresour. Technol. 38 , 1–6.
9. Wahi R, Kanakaryu D, Yusaf N A (2010). Preliminary study on zinc removal from aqueous solution





کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



by sago wastes, *Global Journal of Environmental Research* 4(2): 127-134.

10. Matlock M M, Howerton B S, Atwood D A (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage, *Water Research* 36:4757–4764.
11. Hunsom M, Pruksathorn K, Damronglerd S, Vergnes H, Duverneuil P (2005). Electrochemical treatment of heavy metals (Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) from industrial effluent and modeling of copper reduction, *Water Research* 39:610–616.
12. Maturana H A, Peric I M, Rivas B L, Pooley S A (2001). Interaction of heavy metal ions with an ion exchange resin obtained from a natural polyelectrolyte, *Polymer Bulletin* 67 : 669–676.
13. Juang R S, Huang HL (2003). Mechanistic analysis of solvent extraction of heavy metals in membrane contactors, *Membrane Science* 213:125–135.
14. Chen S Y, Chen W H, Shih C J (2008). Heavy metal removal from wastewater using zero-valent iron nanoparticles, *Water Science Technology* 58 , 1947–1954.
15. Muthukrishnan, M. and Guha, B.K., (2006). Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane”. *Desalination*, 200 , 351–353.
16. Sepehrian H, Ahmadi S J, Waqif-Husain S, Faghihian H, Alighanbari H (2010). Adsorption studies of heavy metal ions on mesoporous aluminosilicate novel cation exchanger, *Journal of Hazardous Material* 176:252–256.
17. Shin, K.Y., Hong, J.Y. and Jang, J., (2011). Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: isotherms and kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 190 , 36–44.
18. Zavvar Mousavi S H, Arjmandi A (2010). Removal of heavy metals from industrial wastewater by sheep gut waste, *Journal of Water and Wastewater* 73,63-68.
19. Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M (2011). Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite, *Desalination* 266(1-3),142-148.
20. Calero M, Pérez A, Blezquez G, Ronda A, Martin-Lara M (2013). Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead, *Journal of Ecological Engineering* 58, 344– 354.
21. Hong S, Wen C, He J, Gan F X, Ho Y S (2009). Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, *Journal of Hazardous Material* 10:1016.
22. Wong E T, Chan K H, Idris A(2015). Kinetic and equilibrium investigation of Cu(II) removal by Co(II)-doped iron oxide nanoparticle-immobilized in PVA–alginate recyclable adsorbent under dark and photo condition, *Journal of Chemical Engineering* 268:311–324.
23. Langmuir I (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of American Chemistry Society* 38:(11)2221–2295.
24. Freundlich H M F (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physic Chemistry* 57:385–471.
25. Tempkin M I, Pyzhev V (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physics Chimistry* 12 327–356.