

مساهمة في دراسة إمكانية استخدام الزيوليت الطبيعي في إزالة أيونات الرصاص من المحاليل المائية

الدكتور محمد غفر*

مرفت الركاد**

تاريخ الإيداع 31 / 3 / 2016. قُبِلَ للنشر في 20 / 9 / 2016

□ ملخص □

درست إمكانية إزالة الرصاص باستخدام الزيوليت الطبيعي في منظومة ذات طورين: سائل (مياه ملوثة بالرصاص) - صلب (زيوليت طبيعي)، وذلك بتابعة العوامل التالية: زمن خلط الطورين، الحجم الحبيبي للطور الصلب، تغير قيم درجة الحموضة pH، تركيز عنصر الكالسيوم كعنصر منافس للمواقع المتاحة للارتباط على الطور الصلب، النسبة V/m كنسبة تمثل حجم الطور المائي على كتلة الطور الصلب وتركيز عنصر الرصاص. بالمقابل، درست إمكانية استخدام الزيوليت الطبيعي كقالب لتوضيب مواد خطرة كالرصاص وذلك بتغيير نوعية المياه ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة. تظهر نتائج هذا البحث، أنه، وضمن الشروط التجريبية التالية: زمن خلط يساوي أربع ساعات، خليط من الحجوم الحبيبية، درجة pH أقل من 8، نسبة V/m تساوي 100، تركيز الكالسيوم كعنصر منافس يساوي 20 ppm وتركيز عنصر الرصاص كعنصر ملوث 1000 ppm، فإن نسبة إزالة الرصاص تتراوح بين 60% و99%.

من جهة ثانية، تبين نتائج هذا البحث، أن تغير نوعية المياه لا يمارس أي تأثير على مقدرة احتفاظ الزيوليت الطبيعي بالرصاص كفاية خطرة، في حين تلعب درجة الحموضة تأثيرات طفيفة على هذه المقدرة و كذلك فإن درجات الحرارة المرتفعة تؤثر على قدرة احتفاظ القالب بالرصاص.

الكلمات المفتاحية: رصاص- زيوليت طبيعي- قالب - إزالة.

* مدرس - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
** طالبة ماجستير - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Contribution to the study of the possibility of using natural zeolite in the removal of lead ions from aqueous solutions.

Dr. Mohammad Ghafar*
Mervat Al-Rakad**

(Received 31 / 3 / 2016. Accepted 20 / 9 / 2016)

□ ABSTRACT □

studied the elimination of lead using natural zeolite by studying the the best conditions to removal lead in a system with two phase: liquid (contaminated water with lead)-solid (natural zeolite), correlation of the following factors: time of mixing phase, granular size of solid phase, change of pH values, concentration of the calcium element as a competitor element for the available sites for occupation on the solid phase, the ratio V/m represents the size of the aqueous phase to the mass of the solid phase and concentration of lead element.

On the other hand, the possibility of using natural zeolite as a template for storing dangerous materials such as lead, has been studied by changing water quality, pH and temperature.

The results of this research show that and under the following experimental conditions: time of mixing=4hour, mix of granular size of solid phase, pH< 8, concentration of calcium = 20 ppm,V/m=100 and concentration of lead = 1000 ppm , the rate of lead removal range from 60% to 99%.

On the other hand, the results of this research show that changing water quality has no impact on the ability of natural zeolite for storing lead as a hazardous waste, while pH changes have minor effects on this ability of retention and an effect for the high temperatures on the template was also observed.

Key words : lead – natural zeolite – templat – removal.

*Assistant Professor- department of Environmental chemistry- Higher institute for Environmental Research- Tishreen university – Lattakia- Syria.

**Postgraduate student in the department of Environmental chemistry- Higher institute for Environmental Research- Tishreen university - Lattakia- Syria.

مقدمة:

تتعدد أنواع النفايات الناتجة عن أشكال الحياة في العصر الحديث، ومنها النفايات الناتجة عن الاستهلاك البشري اليومي أو ما يعرف بالنفايات المعاشية الصلبة، والنفايات الناتجة عن مخلفات استخدامات الجيوش لأنواع مختلفة من الأسلحة والمتفجرات، وكذلك المخلفات الناتجة عن الصناعات المختلفة التي تعتبر مصدرا للتلوث بالعناصر الثقيلة التي صنفت من قبل اتفاقية بازل بأنها مواد خطرة حيث يحظر تركها في العراء أو رميها في الأراضي المفتوحة وبالتالي يجب التعامل معها و معالجتها بشكل يقلل، قدر الإمكان، من مخاطرها البيئية [1]. تعرف العناصر الثقيلة بأنها العناصر التي تزيد كثافتها عن 5 mg/l و تتسبب زيادتها في البيئة تهديدا جديا لصحة البشر و النظم الإيكولوجية و الموارد الحية ، حيث تتصف بقابلية الذوبان و تتراكم ضمن الأعضاء الحية مسببة أمراضا مختلفة .يعتبر الرصاص من العناصر التي تسبب أضرارا على البيئة و صحة الإنسان، حيث أظهرت الدراسات أنه خلال القرن العشرين خلال أكثر من 25% من التلوث بالرصاص يأتي عن طريق المنتجات البترولية ومن خلال التعرض العمال للرصاص ضمن المناجم وفي عمليات صهر المعادن ولحام الرصاص وفي مصانع البطاريات وبصورة اقل ضمن مصانع الزجاج، كما يعتبر أطباء الأسنان من أكثر الأشخاص تعرضا للرصاص. يسبب التسمم بالرصاص لدى الأطفال صعوبات في الفهم والتركيز، كما يسبب التعرض الحاد للرصاص إصابة الشخص بالذهان و ارتباك و فقدان الشعور، في حين يسبب التعرض لتراكيز منخفضة لفترات طويلة فقدان الذاكرة [2,4]. توجد طرائق مختلفة للتخلص من التلوث بالعناصر الثقيلة مثل الترسيب و التبادل الأيوني وعمليات التصفية والتفاعلات الضوئية ومن ضمن هذه العمليات يعتبر الأيوني طريقة مفضلة، وفي هذا الإطار، ينال الزيوليت الطبيعي أهمية كبيرة لما يتمتع به من مميزات كمنظومة طبيعية وإمكانية الحصول عليه من أماكن مختلفة من العالم وكلفته الرخيصة. وقد استخدم في العديد من التطبيقات منها:

- عامل تجفيف؛
- يستخدم كحالة انتقالية لفصل المواد؛
- يستخدم كمحفز انتقائي؛
- مبادل أيوني في معالجة المياه ومعالجة نفايات المواد المشعة [4].

تم تداول مصطلح زيوليت في العام 1756 من قبل العالم Alex Frederick Constdt كلمة زيوليت (zeolite) مشتقة من اليونانية حيث zeo تعني (to boil) و lites تعني (stone). وهي ناتجة عن البراكين وتتشكل نتيجة التفاعلات الكيميائية بين الرماد البركاني والماء القلوي. الزيوليتات هي عبارة عن مواد كريستالية مؤلفة من سيليكات الألمنيوم المائية وهي تحوي فلزات قلوية وهي عبارة عن ارتباط بين رباعيات السطوح SiO_4^- و AlO_4^- والتي تتشارك زوايا فنتشكل بينها مسام بقياسات مختلفة [5]. أنجز الجانب العملي من هذا البحث في مخابر المعهد العالي لبحوث البيئة والمعهد العالي للبحوث البحرية وكلية العلوم خلال الفترة الممتدة من 20/5/2014 إلى 1/12/2015.

أهمية البحث وأهدافه :

- يتمثل هدف الدراسة في:
- إزالة الرصاص من الوسط المائي وتثبيتته على الزيوليت الطبيعي.

- دراسة ثبات الزيوليت الطبيعي المحمل بالرصاص ، كنفائية خطرة ، تحت تأثير عوامل مختلفة.

طرائق البحث و موادها:

1-1 - المواد الكيميائية المستخدمة في البحث :

-خام زيوليتي طبيعي؛

-محلول قياسي لشوارد للرصاص من شركة Merk (1000ppm)؛

-محلول قياسي لشوارد للكالسيوم من شركة Merk (1000ppm)؛

-محلول قياسي لشوارد الكالسيوم من شركة Merk(1000ppm)؛

-هيدروكسيد الليثيوم من شركة BDH عالي النقاوة؛

-حمض فوق كلور الماء من شركة Merk بنقاوة 37%؛

-حمض الآزوت المركز من شركة Merk بنقاوة 65%؛

-ماء ثنائي التقطير.

1-2- الأجهزة المستخدمة في البحث :

-جهاز امتصاص ذري من نوع Varian موديل 220 يعمل بتقانة اللهب؛

-هزاز ميكانيكي؛

-فرن تجفيف؛

-ميزان وزني حساس (Unibloc – SHIMADZU) مجال حساسيته (10mg – 220mg)؛

-جهاز قياس الحموضة (WTW – 420- ORION)؛

-مناخل حبيبية قياسية؛

-زجاجيات (عبوات مختلفة السعة – بياشر – آرلنماير – ماصات مدرجة – ورق ترشيح – أقماع ترشيح).

2- طريقة العمل:

1-2- تحضير العينات:

طحنت عينة الزيوليت الطبيعي وغربلت باستخدام مناخل مختلفة الأقطار (63µm-125µm-250µm-

1000µm-600µm-500µm)، وغسلت العينات بالماء المقطر عدة مرات وجففت عند درجة حرارة 110°C.

2-2- دراسة الشروط التي تحقق أعلى نسبة إزالة :

درست نسبة إزالة الرصاص بتابعة كل من: زمن الخلط ، الحجم الحبيبي، قيم الـ pH، التركيز البدئي للعنصر

الملوث، العنصر المنافس (الكالسيوم) والنسبة V/m. تم تعيين قيم نسبة الإزالة %Removal وكمية المادة الممتزة q_e

عند الشروط المختلفة انطلاقاً من العلاقتين (1) و (2) على التوالي:

$$(1) \quad Removal\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

$$(2) \quad q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \times V$$

حيث C_i و C_f - هما التركيز البدئي و التركيز النهائي لأيونات الرصاص (ppm) على التوالي؛

m - هي كتلة الطور الصلب (g)؛

7- حجم الطور السائل (L)؛

qe - هي كمية الرصاص الممتزة (mg/g).

2-3- تشكيل القالب:

اختيرت الشروط المثلى من أجل تحضير القالب، والتي تحقق أعلى نسبة إزالة ودرس ثبات القالب المحضر وقدرته على الاحتفاظ بالرصاص تحت تأثير العوامل البيئية التي يتوقع تعرض الزيوليت لها (زمن التماس مع ماء مقطر و مياه أمطار و مياه بحيرة السن، درجة الحرارة ودرجة الـ pH).

النتائج و المناقشة:

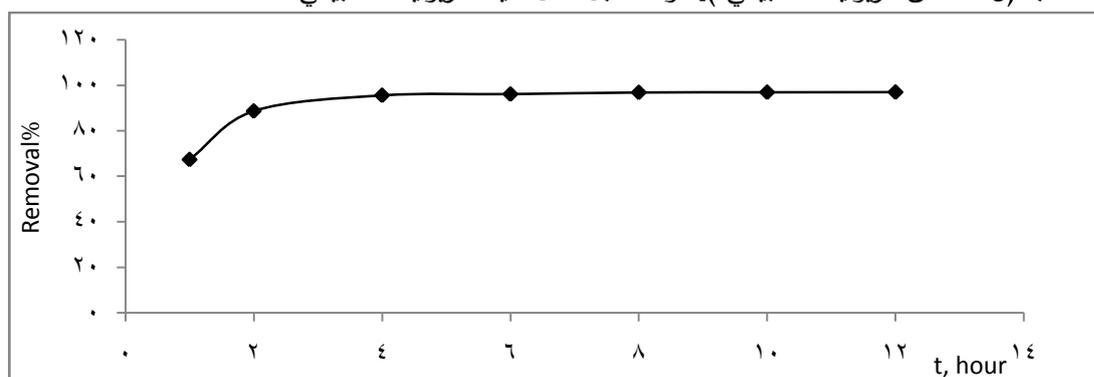
1- دراسة مرحلة الإزالة :

1-1- تأثير زمن خلط الطورين على نسبة الإزالة:

حضر محلول قياسي للرصاص بتركيز 100 ppm، وعينت قيم نسبة الإزالة من العلاقة (1). يوضح الشكل

(1) تغيرات نسبة الإزالة بتابعية تغير زمن خلط الطورين [سائل (50 ml من محلول قياسي للرصاص بتركيز 100

ppm) - صلب (0.5g من الزيوليت الطبيعي)]، وذلك قبل نخل عينة الزيوليت الطبيعي.



الشكل (1): تغيرات نسبة إزالة الرصاص بتابعية زمن خلط الطورين.

($C_i = 100 \text{ ppm}$, $V = 50 \text{ ml}$, $m = 0.5 \text{ g}$, $T = 25 \text{ C}^\circ$)

يلحظ من الشكل (1) أنه يتم الوصول إلى الزمن التوازني الموافق للقيمة العظمى لنسبة الإزالة بالنسبة للرصاص

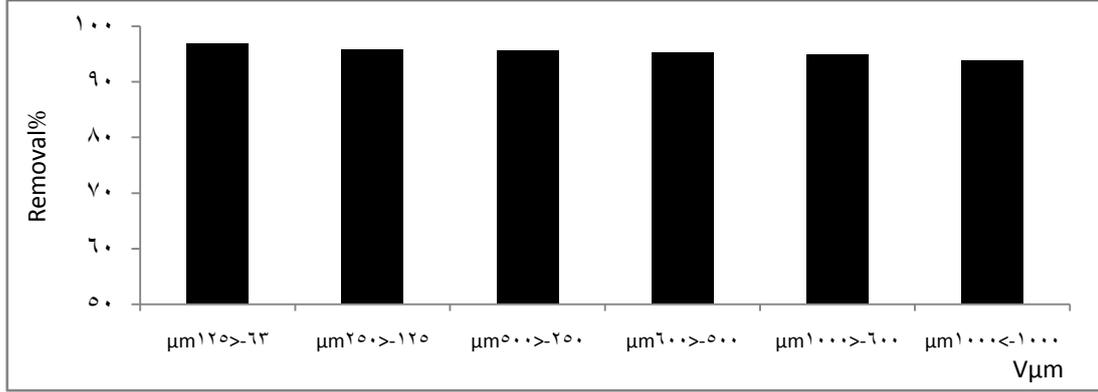
عند زمن خلط يساوي أربع ساعات، حيث بلغت نسبة الإزالة Removal% = 95.55%، حيث يلاحظ أنه بعد

الوصول إلى الزمن التوازني يوجد تأثير طفيف لزمن المكوث على نسبة الإزالة [6,7].

1-2- تأثير تغير الحجم الحبيبي على نسبة الإزالة:

يوضح الشكل (2) تغيرات نسبة إزالة الرصاص بتابعية تغير القطر الحبيبي للطور الصلب $V_{\mu m}$ ، حيث تم

أخذ حجم 50 ml من محلول الرصاص تركيزه 100 ppm مع حجوم مختلفة للزيوليت عند زمن خلط 4 ساعات.

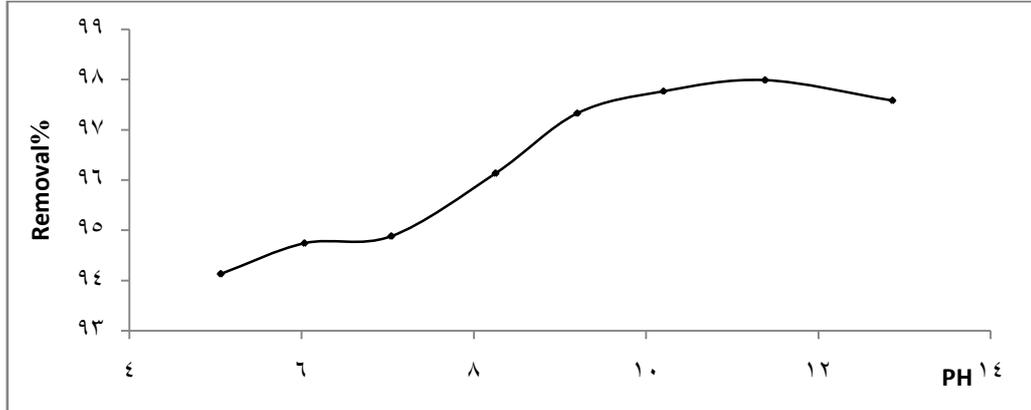


الشكل (2): تغيرات نسبة الإزالة للرصاص بتأثيرية تغير الحجم الحبيبي للطور الصلب.
($C_i=100 \text{ ppm}$, $V= 50 \text{ ml}$, $m=0.5 \text{ gr}$, $t= 4 \text{ hour}$, $T=25 \text{ C}^\circ$)

يبين الشكل (2) أن نسبة الإزالة تصل إلى 96% عند القطر الحبيبي $63-125\mu\text{m}$ و تتخفف إلى 93% عند قطر حبيبي بين $1000-1000\mu\text{m}$ ، ولا يكون أثر تغير القطر الحبيبي واضحا بسبب عدم حصول إشباع للزيوليت عند تركيز للرصاص 100 ppm ولكن على اعتبار نسبة الإزالة مرتفعة ومتقاربة بالنسبة للرصاص عند مختلف الحجوم لذلك ينصح بطحن العينة واستخدام مزيج من الحجوم الحبيبية دون القيام بعملية الفرز الحبيبي من أجل تخفيض الطاقة المصروفة [8].

1-3- تأثير تغير قيم الـ pH:

يظهر الشكل (3) تغير نسبة إزالة الرصاص بتأثيرية تغير درجة الـ pH، عند زمن خلط 4 ساعات وباستخدام مزيج من الحجوم الحبيبية للطور الصلب وتركيز ثابت 100 ppm للرصاص وحجم محلول 50 ml عند قيم لدرجة الـ pH تتراوح بين 5 و 12.



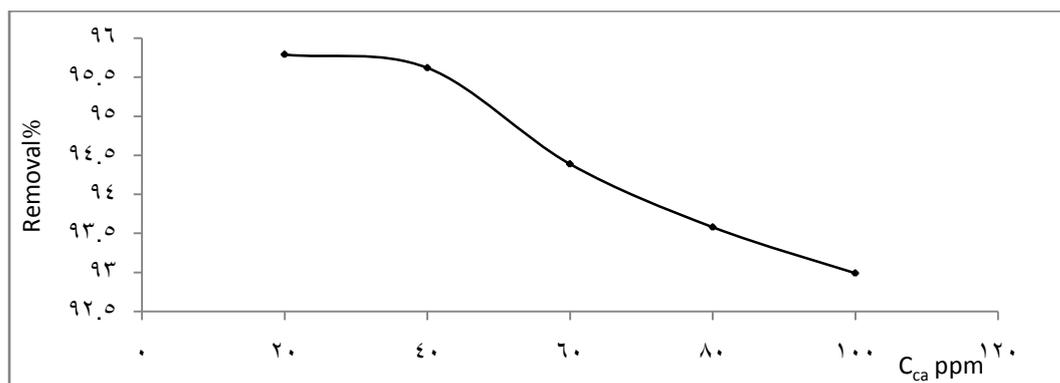
الشكل (3): تغيرات نسبة إزالة الرصاص بتأثيرية تغير الـ pH الوسط.
($C_i = 100 \text{ ppm}$, $V = 50 \text{ ml}$, $m = 0.5 \text{ g}$, $t = 4 \text{ hour}$, $T = 25 \text{ C}^\circ$)

يلاحظ من الشكل (3) ازدياد نسبة إزالة الرصاص في الوسط القلوي وتبلغ قيمة أعظمية عند $\text{pH} = [10-11]$ ، ويفسر ذلك بحدوث ظاهرة الترسيب وهي ظاهرة غير مرغوبة لأنها عملية عكوسة ولهذا السبب في مرحلة تشكيل القالب تم اعتماد وسط ذو درجة ضمن المجال $\text{pH} = 7-8$. كذلك يلاحظ انخفاض نسبة إزالة الرصاص في الوسط الحمضي

بسبب منافسة شوارد الهيدروجين لشوارد الرصاص على مواقع الارتباط المتاحة، كما تتخفص نسبة الإزالة عند $pH \geq 11.38$ بسبب انحلال الراسب المتشكل [9,10].

3-1-4- تأثير الكالسيوم كعنصر منافس:

يبين الشكل (4) تغيرات نسبة إزالة الرصاص بتأثير تركيز العنصر المنافس (الكالسيوم)، واستخدم محلول للرصاص بتركيز $C_i = 100 \text{ ppm}$ ، وحجم للمحلول 50 ml، وزمن خلط 4 ساعات، ومزيج من الحجوم الحبيبية للزيوليت.

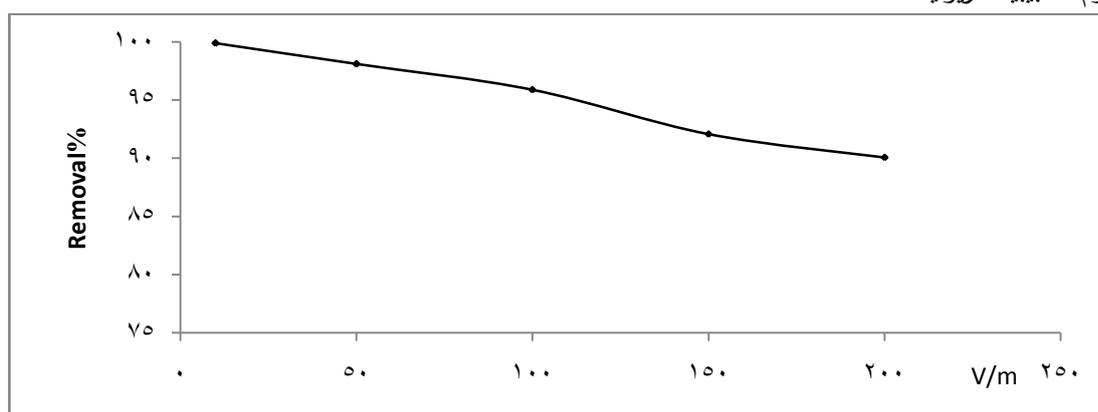


الشكل (4): تأثير تركيز العنصر المنافس (الكالسيوم) على نسبة إزالة الرصاص.

($C_i = 100 \text{ ppm}$, $m = 0.5 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$, $t = 4 \text{ hour}$, $T = 25 \text{ C}^\circ$)

يبين الشكل (4) انخفاض نسبة الإزالة للرصاص عند التراكيز المرتفعة للكالسيوم وذلك بسبب انخفاض عدد المواقع المتاحة للارتباط بالرصاص ومنافسة الكالسيوم له وتكون أعلى نسبة إزالة عند تركيز حدي للكالسيوم 20 ppm. 5-1- تأثير النسبة V/m :

يوضح الشكل (5) دراسة تغيرات نسبة الإزالة بتأثير النسبة V/m ، حيث أخذت حجوم مختلفة من محلول الرصاص تركيزه 100 ppm مع كمية من الزيوليت مقدارها 0.5 g. وذلك عند زمن خلط 4 ساعات وباستخدام مزيج من الحجوم الحبيبية للزيوليت.



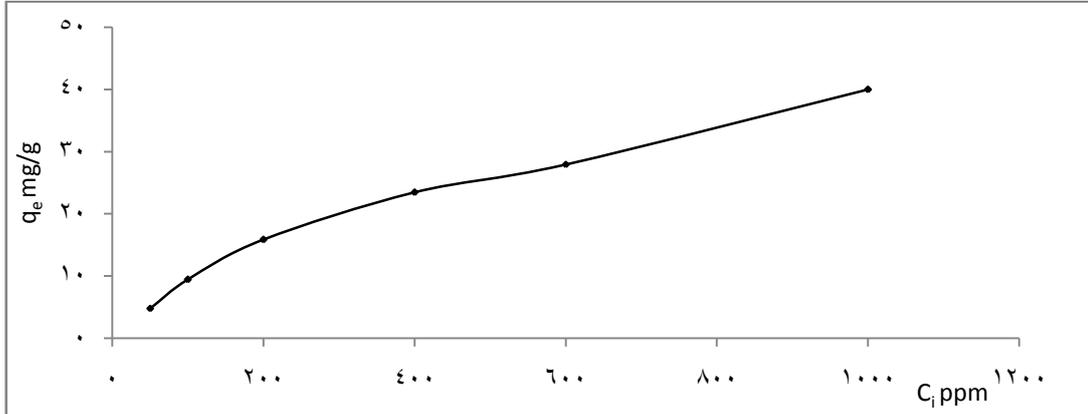
الشكل (5): تأثير النسبة V/m على نسبة إزالة الرصاص.

($C_i = 100 \text{ ppm}$, $m = 0.5 \text{ g}$, $t = 4 \text{ hour}$, $PH = 7.35$, $T = 25 \text{ C}^\circ$)

يبين الشكل (5) انخفاض نسبة الإزالة بالنسبة للرصاص مع ازدياد حجم المحلول، حيث تبقى فوق الـ 90% حتى النسبة $V/m = 100$. ويمكن أن يعزى ذلك إلى الحركية المنخفضة لشوراد الرصاص، مما يؤدي إلى انخفاض انتقالها إلى سطح الزيوليت عند الحجم الكبيرة للمحلول. اعتمدت النسبة $V/m = 100$ كنسبة تحقق نسبة إزالة مرتفعة نسبياً و كذلك لتحقيق جدوى اقتصادية من خلال تمرير أكبر حجم ممكن من الطور السائل على أصغر كمية ممكنة من الطور الصلب.

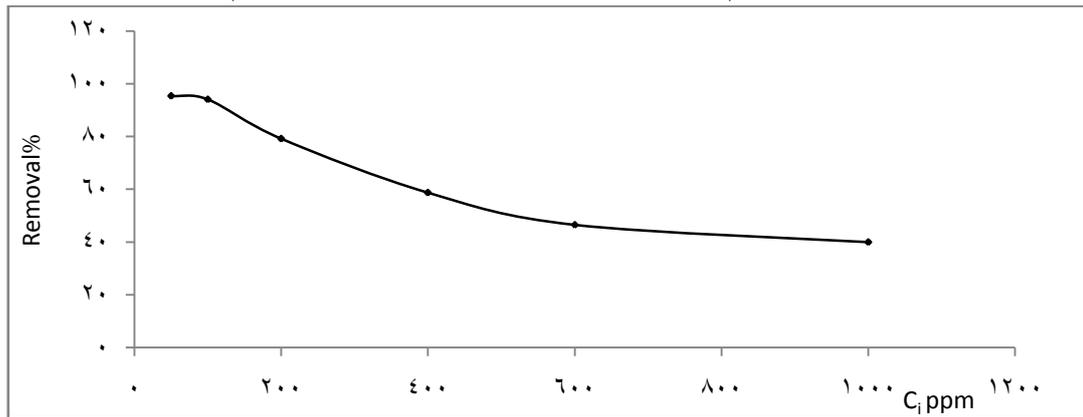
1-6- تأثير تغير تركيز الرصاص :

يظهر الشكلان (6،7) تغيرات كمية المادة الممتزة ونسبة الإزالة بتأثير تغير تركيز الرصاص، حيث تم تحضير محاليل تركيزها (50 ppm - 100 ppm - 200 ppm - 400 ppm - 600 ppm - 1000 ppm) اعتباراً من محاليل قياسية للرصاص تركيزها 1000 ppm، ثم أخذ حجم مقداره 50ml من المحاليل المحضرة و أضيف لها كمية 0.5g من الزيوليت الطبيعي الخام ووضعت العينات في هزاز ميكانيكي لمدة 4 ساعات وتم حساب نسبة الإزالة وكمية المادة الممتزة من العلاقتين (1) و (2).



الشكل (6): كمية المادة الممتزة بتأثير تغير التركيز الابتدائي للرصاص.

(m= 0.5 g, V= 50 ml, t= 4 hour, T= 25 C°)



الشكل (7): تغيرات نسبة الإزالة بتأثير تغير التركيز الابتدائي للرصاص.

(m= 0.5 g, V= 50 ml, t = 4 hour, T= 25 C°)

نلاحظ من الشكل (6) ازدياد كمية الرصاص الممتزة مع ازدياد التركيز البدائي للرصاص، حيث تكون كمية المادة الممتزة 4.77 mg/g عند تركيز ابتدائي 50 ppm، وتصل إلى 39.96 mg/g عند تركيز ابتدائي لرصاص 1000 ppm، لذلك تم اعتماد تركيز ابتدائي لرصاص هو 1000 ppm لأن كمية المادة الممتزة تكون أكبر ويحصل إشباع أكبر للزيوليت بالحمولة الكاتيونية الموجبة [6].

3-1-7- تحضير قالب الزيوليت المحمل بالرصاص :

انطلاقاً من التجارب السابقة حضر قالب للزيوليت بتطبيق الشروط التالية:

الجدول (1): الشروط المثلى لتشكيل قالب لكل من الرصاص.

الشروط	قالب الرصاص
زمن الخلط hour	4
الحجم الحبيبي μm	خليط
درجة الـ pH	أقل من 8
التركيز البدائي للعنصر الملوث ppm	1000
تركيز عنصر الكالسيوم ppm	20
النسبة V/m	100

حضرت المحاليل وطبقت جميع هذه الشروط عند درجة حرارة الغرفة 25 C° ، ثم رشح المحلول وجمع الزيوليت وجفف في جفئات من البورسلان عند درجة حرارة 110 C° .

2- اختبار القالب:

2-1- دراسة تأثير زمن الخلط على القالب :

أخذت كمية من القالب المحضر للرصاص مقدارها 0.5g وخلطت مع مياه أمطار و مياه بحيرة السن وخلطت مع ماء مقطر لأزمنة مختلفة وصلت لـ 24 ساعة لتحديد إمكانية انتقال الرصاص من الزيوليت إلى الطور المائي، وذلك بعد قياس تركيز الرصاص في مياه الأمطار و بحيرة السن ووجد أنها تحت حد الكشف. ثم قيس تركيز الرصاص في العينات بعد عملية الخلط وقد كانت جميع النتائج سالبة مما يدل على أن تركيزها تحت حد الكشف.

2-2- دراسة تأثير درجة الـ pH على القالب :

تم أخذ كمية مقدارها 0.5g من الزيوليت المحمل بالرصاص و أضيف إليها حجم 50ml من الماء المقطر عند درجات مختلفة لـ pH. يبين الجدول (8) تركيز الرصاص ضمن المحلول عند دراسة تأثير درجة الـ PH على القالب عند أزمنة مختلفة.

الجدول (8): تركيز الرصاص عند درجات الـ pH المختلفة.

الزمن hour	9	8	7	6	5	4	3	pH
6	--	--	--	--	--	--	--	

--	--	--	--	--	--	--	12
--	--	--	--	--	--	--	24
--	--	--	--	--	--	0.65	48
--	--	--	--	--	--	0.75	72
--	--	--	--	--	0.35	1.22	96
--	--	--	--	--	0.45	1.35	120
--	--	--	--	--	0.61	1.67	144
--	--	--	--	--	0.72	2.68	288
--	--	--	--	--	1.55	2.71	432
--	--	--	--	--	2.02	2.81	576

نلاحظ من الجدول (8) تأثير طفيف لدرجات الـ pH المنخفضة على الزيوليت المحمل بالرصاص وهذا يفسر بأن شوارد الرصاص ذات الارتباط الضعيف بالزيوليت تحل محلها أيونات الهيدروجين ذات التركيز المرتفع في الوسط الحمضي.

2-3- تأثير درجة الحرارة:

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة ضمن المجال ($20-80\text{ C}^\circ$) باخذ كمية مقدارها 0.5 g من الزيوليت المحمل بالرصاص أضيف لها 50 ml من الماء المقطر و تعريضها لدرجات الحرارة المختلفة لزمّن قدره 24 hour.

الجدول رقم (9) تأثير الحرارة على الزيوليت المحمل بالرصاص.

80	60	50	40	30	20	T C°
2.91	2.24	1.21	0.71	--	--	pb (ppm)

يلاحظ ازدياد انتقال الرصاص من الطور الصلب إلى الطور المائي مع ارتفاع درجة الحرارة مما يفسر بفك الارتباط بين بعض شوارد الرصاص ذات الارتباط الضعيف مع سطح الزيوليت عند تقديم طاقة إضافية لهذه الرابطة.

الاستنتاجات والتوصيات:

من خلال النتائج التي تم توصل إليها في هذا البحث تبين الآتي:

- يعد الزيوليت الطبيعي مادة فعالة في إزالة الرصاص من المحاليل المائية حيث كانت الشروط التجريبية التي تحقق أعلى نسبة إزالة للرصاص هي : زمن خلط 4 ساعات، خليط من الحجوم الحبيبية للزيوليت، $\text{pH} \leq 8$ ، نسبة $V/m=100$ ، وكذلك ينصح بإزالة القساوة من المياه الملوثة.
- ال قالب المحضر لا يتأثر بنوعية المياه عند مختلف الأزمنة.
- ال قالب المحضر يتأثر بشكل طفيف عند تتراوح $\text{pH}=3-4$ ، حيث يلاحظ تراكيز منخفضة للرصاص ضمن المحلول.

-ينصح بحفظ القالب في مناطق ذات درجات حرارة معتدلة.

-نرى من خلال هذا البحث أن الزيوليت الطبيعي هو حل بيئي آمن للتخلص من الرصاص، و هو فعال كقالب تمهيدا لعملية الخزن المأمون، لكن ينصح بوضعه ضمن مستوعبات لعزله عن تأثير العوامل المحيطة.

المراجع

[1]- AUBERT ,J. E.; HUSSON ,B.; SARRAMONEN.,F. *Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in bended cement*. S. Of Hazard Materials, 2006,624 -631.

[2]-JARUP.L. *Hazards of heavy metals contamination*. Department of epidemiology and public health , imperial college, London ,UK.

[3]-JAISHANKAR, M.; TSETEN,T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.; BEEREGOWDA , K. *Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals* . Department of biotechnology, saphagiri college of engineering, Bangalore-57, Karnataka,India,2014.

[4]- SPRYNSKY ^a,M.; BUSZEWSKI ^a,B.;TERZYK^b,A.; NAMIE´SNIK ^c,J. *Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite*. Journal of Colloid and Interface Science 304 ,2006, 21–28.

[5]- BOGDANOV,B.; GEORGIEV,D.; ANGELOVA,K.; YANEV,K . *Natural zeolites: clinoptilolite Review* . International Science conference . Stara Zagora, Bulgaria,2009.

[6]- SALAM, O.; REIAD, N. *A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents*. Cairo university, Egypt, 2011, 297-303.

[7] - ZORPAS, A. *Metals selectivity from natural zeolite in sewage sludge compost. A function of temperature and contact time*.Global seine books, 2011.

[8]- TABATABAEI, S.; LIGHAT, A. *Using of natural zeolites as a heavy metals absorber for wastewater reuse in irrigation*. Ninth international water technology onference, Sharam El-sheikh, Egypt, 2005,1165-1174.

[9]- MENDOZA, M.; RAMOS, R.; DAVILA, P; BARROH,J.; FLORESS, P. *Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and pb(II) clinoptilolite*. Journal of chemical tehnology and biotechnology, 2006, 966-973.

[10]- TRAGO,M.; PERIC^l,P.; VUKOJEVI, N. *The effect of concentration and pH on selectivity of ion exchange in system natural zeolite-Na⁺/ Zn²⁺ aqueous solutions*. Volume158, studies in surface science and catalysis, Split, Croatia, 2005, 1051-1056.