

## مروری بر کاربردهای کانی‌های رسی در محیط‌زیست

صغری یعقوبی رهنی\*<sup>۱</sup>، نوراله میرغفاری<sup>۲</sup>

۱ مربی دانشکده مهندسی، محیط‌زیست، دانشگاه ولایت، ایرانشهر  
۲ دانشیار دانشکده منابع طبیعی، محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۰۱؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۰۴/۲۶)

### چکیده

کانی‌های رسی از فراوان‌ترین مواد موجود در طبیعت هستند که کاربردهای صنعتی زیادی دارند و طی چند دهه اخیر به کاربردهای محیط‌زیستی آنها نیز توجه ویژه‌ای شده است. در این مقاله مروری، مهمترین کاربردهای محیط‌زیستی کانی‌های رسی از جمله کنترل محل‌های دفن پسماند، جذب آلاینده‌ها، کاهش مصرف آفت‌کش‌ها و کودها و نظیر آن مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از مهمترین ویژگی‌های کانی‌های رسی در رابطه با کاربردشان در محیط‌زیست، ظرفیت جذب آنهاست که با روش‌های مختلف مثل تیمارهای اسیدی، بازی، سورفکتانت و نمک‌ها افزایش می‌یابد و به عنوان جاذب ارزان و موثر در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شوند. پر کاربردترین کانی‌های رسی در این رابطه، بنتونیت است که به دلیل ویژگی‌های ویژه آن مثل سطح ویژه و ظرفیت جذب بالاتر نسبت به کائولین و سیپولیت، بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. در ایران مهم‌ترین کاربرد بنتونیت در زمینه حفاری و ریخته‌گری است و توجه کمتری به کاربردهای محیط‌زیستی این ماده ارزشمند شده است. لذا، لازم است بنتونیت به عنوان یک ماده خام مهم از لحاظ اقتصادی و محیط‌زیستی مورد توجه قرار گیرد.

**کلید واژه‌ها:** محیط‌زیست، کانی‌های رسی، آلودگی

## سرآغاز

تعاریف متفاوتی از رس و کانی‌های رسی در منابع مختلف وجود دارد ولی تعریف استاندارد و مشترکی برای آن ارایه نشده است. اصطلاح رس اشاره به ماده‌ای که به طور طبیعی وجود دارد و عمدتاً از کانی‌های ریزدانه تشکیل شده که معمولاً در آب شکل می‌پذیرند و هنگامی که خشک یا حرارت داده شوند، سخت می‌شوند. کانی‌های رسی ورقه‌های سیلیکاته هستند که معمولاً محصول هوازدگی شیمیایی دیگر کانی‌های سیلیکاته در سطح زمین هستند. رس‌ها، رابط سطوح اصلی محیط‌زیست (آب، هوا و خاک) هستند؛ آنها در سطح مواد جامد زمین در تماس با جو هستند و هر نوع انتقال مواد بین هوا، رسوب و یا سنگ‌ها در سیستم‌های آبی از میان خاک‌ها عبور می‌کند. تثبیت یا عبور مواد شیمیایی تا حدود زیادی توسط خواص رس‌ها کنترل می‌شود، از این رو رس‌ها مواد بسیار مهمی هستند. رس‌ها مواد شیمیایی قابل دسترس در محلول آبی را در اختیار گیاه قرار می‌دهند و کنترل می‌کنند در واقع رس‌ها، رابط بین گیاه و خاک هستند. این کانی‌ها زیرلایه‌های بنیادینی هستند که پالودگی آلی و فلزی را انجام می‌دهند از این رو ارتباط تنگاتنگی با فرایندهای زیستی دارند و سطح مشترک بین فعالیت‌های انسانی (صنعتی و کشاورزی) و زیست‌کره هستند که تاثیر آنها بر انسان اجتناب‌ناپذیر است (رقیمی، ۱۳۸۶؛ میری بیدختی، ۱۳۸۲؛ Al-Ani & Sarapää, 2008).

اهمیت و کاربرد رس‌ها در زمینه‌های مختلف تابع ویژگی‌های آنها مثل اندازه و شکل ذرات، شیمی سطح، بار سطحی، سطح ویژه و دیگر ویژگی‌های ویژه برای کاربردهای خاص مثل ویسکوزیته، پلاستیسیته، رنگ، سایش، pH، مقاومت خشک، تر

و حرارتی است (Al-Ani & Sarapää, 2008; Murray, 1999). گاهاً رس‌ها به دلیل ویژگی‌های فیزیکی ویژه که در محصول نهایی نیاز است، استفاده می‌شوند به عنوان مثال می‌توان به کائولین برای پوشش کاغذ یا بنتونیت در گل حفاری اشاره کرد و در برخی موارد رس‌ها به دلیل ویژگی‌های شیمیایی‌شان استفاده می‌شوند مثلاً کائولین در ساخت فایبرگلاس یا رس در ترکیب سیمان به دلیل ویژگی‌های شیمیایی آنها استفاده می‌شود. فعالیت‌های سطحی رس‌ها وابسته به ترکیب شیمیایی، طبیعت اتم‌های سطح (عمدتاً اکسیژن و هیدروژن)، نوع و تعداد جایگاه‌های جذبی<sup>(۱)</sup>، بار سطح و نوع کاتیون‌های قابل تبادل است (Bergaya et al., 2006). سطح بزرگ، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، پایداری مکانیکی و شیمیایی، ساختار ورقه‌ای، فراوانی، اصلاح ساده از عوامل موثر برای انتخاب رس‌ها به عنوان یک عامل تمیزکننده در کاربردهای محیط‌زیستی است (Alshameri et al., 2014; Gupta & Bhattacharyya, 2012). تا اواخر قرن ۱۹ توجه خاصی به استفاده از رس‌ها نشد و کمتر به عنوان مواد تجاری مورد توجه قرار گرفتند ولی امروزه کانی‌های رسی به عنوان کانی‌های صنعتی در اقتصاد کشورها حائز اهمیت هستند و از کائولین، بنتونیت و پالیگورسکیت- سپیولیت به عنوان «رس‌های صنعتی» یاد می‌شود که می‌توانند به عنوان ماده خام کلیدی در اقتصاد یک کشور موثر باشند. در سده اخیر علاوه بر استفاده‌های تجاری، کاربردهای محیط‌زیستی آنها نیز مورد توجه قرار گرفته است. مهم‌ترین ویژگی‌های این کانی‌ها در ارتباط با کاربردها در جدول (۱) ارایه شده است.

جدول (۱): ویژگی‌های مهم کائولین، اسمکتیت و پالیگورسکیت در رابطه با کاربردها (Al-Ani & Sarapää, 2008)

کائولین	پالیگورسکیت	بنتونیت
سفید یا نزدیک به سفید	قهوه‌ای روشن	قهوه‌ای سوخته، سبز زیتونی، سفید
جانشینی کم	جانشینی اکتاهدرالی	جانشینی اکتاهدرالی و تراهدرالی
حداقل بار لایه‌ای	بار لایه‌ای متوسط	بار لایه‌ای بالا
ظرفیت تبدالی پایین	ظرفیت تبدالی متوسط	ظرفیت تبدالی بالا
فلس‌های کاذب شش وجهی	شکل کشیده و طویل	فلس‌های نازک و تیغه‌ای
سطح ویژه پایین	سطح ویژه بالا	سطح ویژه بسیار بالا
ظرفیت جذب خیلی کم	ظرفیت جذب بالا	ظرفیت جذب بالا
ویسکوزیته پایین	ویسکوزیته زیاد	ویسکوزیته خیلی زیاد

مواد به شدت رادیواکتیو استفاده می‌شوند یا اسمکتیت‌های کلسیمی در مقیاس صنعتی با کربنات سدیم برای تبدیل شدن به فرم سدیمی اصلاح می‌شوند (Pusch, 2015). یکی دیگر از ویژگی‌های مهم در انتخاب رس‌ها برای محل‌های دفن، ظرفیت جذب آلاینده‌هاست. مطالعات نشان می‌دهد افزودن سپیولیت سبب بهبود جذب مواد معدنی در رس‌های طبیعی می‌شود (Wagner, 2013). استفاده از سپیولیت-ژئولیت در ساخت پوشش پایین لندفیل‌ها سبب کاهش هزینه‌ها و قطر کمتر در مقایسه با رس‌های غنی از کائولین می‌شود و افزایش میزان سپیولیت سبب افزایش آماس‌پذیری و ظرفیت جذب فلزات می‌شود (Guney et al., 2014). در واقع در محل‌های دفن مخلوطی از سدیم بنتونیت، پالیگورسکیت و سپیولیت از درزهای ایجاد شده در پوشش رسی که طی چندین مرحله خشک شدن و تر شدن به وجود می‌آید، جلوگیری می‌کند (Murray, 2006). این مخلوط برای جلوگیری از حرکت سیالات از بین پوشش و همچنین جذب آلوده‌کننده‌های سمی و فلزات سنگین استفاده می‌شود. سدیم بنتونیت در اثر چنبدار خشک و تر شدن لخته و منقبض می‌شود، حال آن که پالیگورسکیت لخته نمی‌شود و حجم پایداری برای جلوگیری از نفوذپذیری دارد (میری بیدختی، ۱۳۸۲) ولی کائولین ویژگی‌های لازم برای پوشش‌های رسی در مکان‌های دفن را ندارد.

### جاذب<sup>(۲)</sup>

شرکت‌های سازنده مواد جاذب (برای کنترل ضایعات حیوانات اهلی و نشت‌های محیط‌زیستی) به طور عمده وابسته به آموزش شیمی‌دانانی در زمینه کانی‌های رسی و اصلاح سطح آنها هستند. رس‌ها به عنوان جاذب از سال‌های ۱۹۳۰ مورد توجه قرار گرفتند اما به طور گسترده تا جنگ جهانی دوم استفاده نشدند و عمدتاً برای جذب روغن، نفت، آب، مواد شیمیایی و یا سایر مواد ریخته شده در کف کارخانه‌ها، ایستگاه‌ها و فرودگاه‌ها مورد استفاده قرار گرفتند.

این مواد باید دارای قدرت مکانیکی مناسب (سختی، سایش و قدرت فشرده سازی)، پایداری و عدم فعالیت شیمیایی، غیرقابل احتراق و اشتعال و ظرفیت بالای جذب مایعات باشند (Galan, 1996). یکی از مهم‌ترین بازارها برای صنعت جاذب‌های رسی، جاذب بستر گربه<sup>(۳)</sup> است، رس‌های مورد استفاده برای این منظور

کشور ایران دارای ذخایر کائولین و بنتونیت فراوانی است و از بنتونیت عمدتاً در حفاری و ریخته‌گری استفاده می‌شوند و توجه کمتری به کاربردهای محیط‌زیستی این کانی ارزشمند شده است. این مطالعه به بررسی کاربردهای محیط‌زیستی کانی‌های رسی پرداخته است که یکی از بازارهای عمده مصرف کانی‌های رسی در آینده نزدیک خواهد بود که بایستی مورد توجه قرار بگیرد.

### بهبود مکان‌های دفن و جمع‌آوری زباله‌ها

شیرابه زباله‌های شهری و صنعتی موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود، به‌منظور جلوگیری از حرکت عناصر و مواد آلاینده موجود در زباله‌ها، می‌توان مکان‌های دفن و جمع‌آوری زباله‌ها را با استفاده از رس‌ها ایزوله نمود. مهم‌ترین کانی که بدین‌منظور استفاده می‌شود، بنتونیت است. در واقع بخش اعظم بنتونیت‌هایی که در بخش محیط‌زیستی به کار گرفته می‌شوند برای ایزولاسیون مکان‌های دفن و جمع‌آوری زباله‌ها استفاده می‌شود. خصوصیات مهم بنتونیت‌ها در این رابطه شامل بزرگی سطح دانه‌ها، قابلیت جذب آب، بار منفی در سطح و قابلیت تورم است (کریمپور، ۱۳۷۸). رس‌ها در سیستم‌های نگه‌دارنده محل‌های دفن برای تنظیم آب، شیرابه و جریان گاز در داخل و خارج از محل به صورت یک لایه فشرده جدا یا ترکیبی از سیستم‌های پوششی با یک غشاء سنتزی پلی اتیلنی HDPA (ژئومبرن) و لایه‌های زهکش به کار برده می‌شوند. ترکیب لایه فشرده با ژئومبرن، ژئوکمپوزیت نامیده می‌شود و ضخامت لایه فشرده رس اغلب ۱-۵/۰ m و یا بیشتر است و براساس قوانین موجود در آلمان ضخامت لایه پایینی بایستی بیش از ۳ متر باشد (Wagner, 2013).

در مکان‌های دفن زباله‌های رادیواکتیو به منظور ایزوله نمودن مواد و جلوگیری از مهاجرت آنها از بنتونیت استفاده می‌شود (Guo et al., 2009; Missana & Garci, 2007). بنتونیت نوع سدیم‌دار که قابلیت جذب آب و تورم بیشتری دارد، مناسب‌تر است (کریمپور، ۱۳۷۸). نوع کاتیون‌های جذب شده اسمکتیت‌ها، درجه هیدراسیون و ویژگی‌های رئولوژی را تحت تاثیر قرار می‌دهد و بیشترین قابلیت انبساط برای کاتیون‌های سدیم و لیتیم است در حالی که برای کلسیم و کاتیون‌های چند ظرفیتی میزان انبساط حداقل است، از این‌رو اسمکتیت‌های سدیمی طبیعی به عنوان رس‌های بافر در ایزولاسیون کانتینرهای حاوی

برای جوهرزدایی استفاده می‌شود. پرکننده‌ها برای بهبود صافی، قابلیت چاپ و کدوری سطح کاغذ استفاده می‌شوند که معمولترین آنها تالک، کائولین و کربنات کلسیم است (Kaisha, 1985) در واقع بزرگترین مصرف‌کننده‌های کائولین، صنایع کاغذسازی و سرامیک هستند (Murray, 1999)

سدیم بنتونیت در فرایند جوهرزدایی در بازیافت فیبرهای سلولزی استفاده می‌شود. فرایند جوهرزدایی شامل حرارت دادن کاغذ بازیافتی در محلول هیدروکسید سدیم یا به عبارتی آزاد کردن رنگدانه جوهر است. سپس یک دترجنت برای جداسازی رنگدانه کاغذ از فیبرهای سلولزی به کار می‌رود و سدیم بنتونیت اضافه می‌شود تا رنگدانه جوهر را جذب کند سپس فیبرهای سلولزی شسته می‌شود تا بنتونیت که رنگدانه جوهر را جذب کرده است، شسته شود (Murray, 2006). علاوه بر این از بنتونیت فعال شده با اسید در ساخت کاغذهای کاربن‌لس یا همان کاغذهای کاربن‌دار استفاده می‌شود (Bergaya et al., 2006) این کاغذها آثار محیط‌زیستی کمتری نسبت به کاربن دارند و تهیه نسخه‌های متعدد از یک برگه بسیار آسان و تمیز است (تهران پیوند، ۱۳۹۵).

### تصفیه آب و فاضلاب

آلودگی آب‌ها با فلزات سنگین و مواد آلی یک مشکل جدی محیط‌زیستی است که بر سلامت انسانی موثر است. امروزه در مواجهه با مقررات سختگیرانه، آلودگی آب به عامل اصلی نگرانی و یک اولویت برای بسیاری از صنایع تبدیل شده است. فلزات سنگین، ترکیبات آروماتیک و رنگ‌ها، آلاینده‌های معمول آب هستند که بسیاری از آنها سمی و سرطان‌زا هستند. مقررات سختگیرانه در تخلیه این مواد سمی نیازمند توسعه فناوری کارآمد برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب است. در حال حاضر فرایندهای مختلفی مثل تصفیه بیولوژی، فرایندهای غشایی، اکسیداسیون پیشرفته، تکنیک‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و جذب به طور گسترده برای حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شوند. در این میان جذب به عنوان یک روش مرسوم، موثر، کارآمد و اقتصادی شناخته می‌شود. امروزه یکی از مهم‌ترین کاربردهای استفاده از آنها به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی است. رس‌ها به صورت طبیعی یا اصلاح شده برای تصفیه آب و فاضلاب استفاده شده‌اند مثلاً بنتونیت برای جذب فلزات سنگین مثل سرب (حمیدپور، ۱۳۸۸؛ Ayari et al., 2007)

به دو دسته رس‌های سنگین وزن و سبک وزن تقسیم می‌شوند سپیولیت و پالیگورسکیت از رس‌های سنگین وزن مناسب برای این منظور می‌باشند. جاذب‌های رسی به‌عنوان حامل علف‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها، شفاف‌کننده روغن‌های گیاهی، چربی، پارافین، کره و شراب استفاده می‌شود.

به طور کلی از رس‌های فیبرمانند برای جذب مواد آلی می‌توان استفاده کرد. انتخاب‌پذیری رس‌ها نقش مهمی در رنگ‌زدایی روغن و فرایندهای جداسازی مانند تصفیه نفت خام دارد یا در فیلتر سیگار که به‌طور انتخابی نیتریل‌ها، کتون‌ها و سایر هیدروکربن‌های گازی خطرناک قطبی، ترجیحاً ترکیبات کمتر قطبی مثل هیدروکربن‌های آروماتیک که سبب افزایش بو و مزه تنباکو می‌شود، را جذب می‌کند. در این فرایندها رس‌ها به‌عنوان یک جاذب فیزیکی یا شیمیایی هستند و به‌خصوص برای روغن‌های معدنی مناسب هستند زیرا ترکیبات رنگی آنها (به‌طور کلی ترکیبات نفتیک) نسبت به روغن‌های گیاهی (کلروفیل، کاروتن و اگزانتوفیل) خیلی ساده است و سریعاً به کانال‌ها و حفرات کانی‌ها نفوذ می‌کند. تیمار اسیدی رس‌ها سبب افزایش سطح ویژه، شمار جایگاه‌های فعال و تخلخل کانی‌ها می‌شود و قدرت رنگ‌زدایی رس‌ها را افزایش می‌دهد (Galan, 1996).

در میان رس‌ها بنتونیت‌ها ظرفیت جذب بالایی دارند و کلسیم بنتونیت‌ها تا ۸۰٪ و نشان ترکیبات نفتی و تا ۱۰۰٪ وزنشان را آب جذب می‌کنند. از این‌رو به دلیل ظرفیت جذب بالا از آنها برای جذب مواد نفتی ریخته شده استفاده می‌شود (Murray, 2006). بنتونیت‌های پوشش داده شده توسط آمین‌های چهار وجهی قابلیت جذب مواد نفتی و چربی را دارند. نیتروژن آمین‌ها با کلسیم و یا سدیم بنتونیت‌ها در سطح جایگزین می‌شوند (کریمپور، ۱۳۷۸). بنتونیت‌های وایومینگ<sup>(۴)</sup> (سدیم بنتونیت) به دلیل اینکه به آسانی پخش می‌شوند و ویژگی‌های جذبی خوبی دارند در رنگ‌سازی‌ها برای جذب رنگ‌های ریخته شده استفاده می‌شوند (Murray, 2006). به هر حال کائولین، سپیولیت و پالیگورسکیت توانایی کمی برای جذب دارند و کمتر از آنها به عنوان جاذب استفاده می‌شود و بهترین رس برای این منظور بنتونیت می‌باشد.

### صنایع کاغذسازی

در صنایع کاغذسازی از رس‌ها به‌عنوان ماده اولیه و همچنین

مثل هیدروکسید آلومینیوم که در موقعیت بین لایه‌ای قرار می‌گیرد، مبادله می‌شوند با کنترل مقدار ماده شیمیایی اضافه شده اندازه حفرات تنظیم می‌شود. رس‌های پل‌دار مناسب کاتالیزورهای ویژه و استفاده‌های جذبی هستند (Murray, 1999) به خصوص رس‌های پل‌دار شده با اکسیدهای فلزی دارای سطح ویژه بالا، حجم حفرات زیاد، پایداری دمایی، اسیدیته سطحی قوی و اکسیدهای کاتالیکی فعال سطحی هستند و فعالیت و تخلخل آنها وابسته به روش آماده سازی آنهاست (Bergaya et al., 2006) و به عنوان کاتالیزور، جاذب انتخابی، دستگاه‌های ایتیکی و الکتروشیمیایی میزبان<sup>(۷)</sup> برای آنزیم‌ها و رنگ‌ها استفاده می‌شوند (Murray, 2006). بهترین رس‌ها برای تهیه رس‌های پل‌دار، سدیم مونت‌موریلونیت است (Murray, 1999).

در جدول (۲) مواردی از جذب آلاینده‌ها با رس‌های پل‌دار شده آورده شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود برای جذب آلاینده بیشتر از بنتونیت استفاده شده است زیرا این رس‌های دولایه توانایی بیشتری در جذب آلاینده‌ها دارند. همچنین محیط‌های نگه‌داری و انتقال پساب‌های صنعتی و کشاورزی (مهم‌ترین عوامل آلوده‌کننده آب‌های سطحی و زیرزمینی) را با سدیم بنتونیت ایزوله می‌کنند تا از انتقال آلاینده‌ها به منابع آب سطحی و زیرزمینی جلوگیری شود (کریمپور، ۱۳۷۸).

(Mishra & Patel, 2009)، روی (Kubily et al., 2007; )، کادمیوم (حمیدپور، ۱۳۸۸)، مولیبدات (Atia, 2008)، مس (Kubily et al., 2007; )، کبالت (Kubily et al., 2007; )، نیترات (Shawabkeh et al., 2007)، کروم (Atia, 2008)، نیترات (Li et al., 2010)، فسفات (Haghseresht et al., 2009; )، فسفات (Ma & Zhu, 2006; Yan et al., 2010; Zhu & Zhu, 2009; Zhu et al., 2009)، دارو (Putra et al., 2009)، رنگ‌ها (Eren, 2009)، هیومیک اسید (Salman et al., )، آفت‌کش (González-Pradas et al., 1999; Li et al., 2009)، ترکیبات فنولی (Alkaram et al., 2009)، نفتالن (Zhu et al., 2009)، آنیلین (Zheng et al., 2009) و بسیاری ترکیبات دیگر از محیط‌های آبی استفاده شده است.

جدیدترین تکنیک‌ها در رابطه با کاربرد بنتونیت در تصفیه فاضلاب عبارت است از: ۱. بنتونیت آلی - غیر آلی<sup>(۵)</sup> (IOBs) که معمولاً برای جذب همزمان چند ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عنوان مثال حذف همزمان فناترن و فسفات (Ma & Zhu, 2006) و نفتالن و فسفات (Zhu et al., 2009)، ترکیبات آلی فنولی (فنول، کلروفنول، دی‌کلروفنول، نفتول، نیترو تولوئن و نفتالن) و فسفات (Zhu & Zhu, 2007) مورد بررسی قرار گرفته است. ۲. رس‌های پل‌دار (پایه‌ای)<sup>(۶)</sup> پیشرفت جدیدی است که یون‌های سدیم مونت‌موریلونیت با مواد شیمیایی ویژه

جدول (۲): کاربرد رس‌های پل‌دار شده در حذف آلاینده‌های آب و فاضلاب

منبع	اکسید فلزی برای تهیه جاذب رسی پل‌دار شده	آلاینده
(Tian et al., 2009) (Yuanyuan et al., 2009)	لاتانیوم/آلومینیوم - مونت‌موریلونیت تیتانیوم - بنتونیت	فسفات
(Li et al., 2010)	آلومینیوم بنتونیت	نیترات
(Lenoble et al., 2002)	تیتانیوم بنتونیت	آرسنیک
(Yang et al., 2013)	آهن/آلومینیوم بنتونیت	پرکلرات
(Zhang et al., 2012) (Zhou et al., 2010)	آلومینیوم بنتونیت آهن/زیرکونیوم مونت‌موریلونیت	کروم شش
(Gil et al., 2011) (Hou et al., 2011)	آلومینیوم و زیرکونیوم مونت‌موریلونیت آهن بنتونیت	رنگ
(Jalil et al., 2013)	آلومینیوم بنتونیت	قارچ کش

صنعت، کشاورزی و محیط‌زیست است که به صورت خام و اصلاح شده به وفور مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در جدول (۳) کاربردهای مختلف کانی‌های رسی خام و اصلاح شده نشان داده شده است. بنتونیت، پرکاربردترین کانی در

جدول (۳): کاربردهای کانی‌های رسی و روش‌های اصلاح آنها [برگرفته از (Bergaya et al., 2006)]

فعال سازی	استفاده‌ها	صنعت	رسی
	منبع آلومینا حامی کاتالیست سنتز ژئولیت ساخت سیمان	فایبرگلس پتروشیمی صنایع شیمیایی صنایع ساختمانی	کائولین
خام، سدیمی	بهبود و اصلاح خاک، تهیه کمپوست	کشاورزی و باغبانی	بنتونیت
رس‌های آلی	جذب مایکوتوکسین		
خام و اسیدی	تولید سولفور، پالایش، رنگ‌زدایی و استخراج قیر	صنایع شیمیایی	
خام، اسیدی، سدیمی، آلی	حامل آفت‌کش		
خام، اسیدی، سدیمی، آلی	جاذب مواد رادیواکتیو		
خام، اسیدی، سدیمی	عامل آب‌زدا		
خام و اسیدی	حفاظت از آب و جنگل: پودرهای خاموش‌کننده آتش، عامل اتصال نفت در آب	تکنولوژی‌های محیط‌زیستی	
خام، سدیمی	دام‌پروری، بستر گربه		
خام، اسیدی، سدیمی	تصفیه آب و فاضلاب		
خام، اسیدی	پلت کردن لجن فاضلاب		
خام، سدیمی	پوشش‌های مانعی	صنعت کاغذسازی	
اسیدی	توسعه رنگ و رنگدانه در کاغذهای کاربن‌لس		
خام، اسیدی، سدیمی	جذب ناخالصی‌ها در بازگردش آب		
خام، اسیدی، سدیمی	جوهرزدایی در بازیافت کاغذ	صنایع شیمیایی محیط‌زیست	پالیگورسکیت و سپیولیت
	جاذب، حامل		
	رنگ‌زدا، فیلتر سیگار، بستر گربه و عامل ضد کبک		

برده شد و راندمان بالایی در جذب گزارش شد (Zhang et al., 2015).

### صنایع شوینده

سدیم بنتونیت به عنوان یک دترجنت در خشک‌شویی‌ها برای تمیز کردن پارچه‌های خیلی کثیف بکار برده می‌شود. بنتونیت مواد لکه‌زا و کثیف را جذب می‌کند و سپس با سیال خشک‌شویی شسته می‌شود. بنتونیت سفید پس از عبور از الک در دترجنت‌ها استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر به دلیل محدودیت‌های محیط‌زیستی استفاده از فسفات در دترجنت‌ها، کاربرد بنتونیت در دترجنت‌ها رایج شده است (Murray, 2006) ولی بنتونیت سفید در طبیعت نادر است و قیمت بالایی دارد (Bergaya et al., 2006). اخیراً از ژئولیت سنتزی بجای فسفات در دترجنت‌ها استفاده می‌شود. ژئولیت بوسیله واکنش کائولین با سدیم، کلسیم

کائولین برای جذب فلوئور از آب آشامیدنی (Murray, 2006)، فلزات سنگین (Gupta & Bhattacharyya, 2008)، آزوبنزن (Zhang et al., 2009) و اترآمین (Magriotis et al., 2014) بررسی شده است. جذب نیترات روی کائولین حدود ۲۵٪ گزارش شده است ولی پتانسیل نگهداری نیترات در خاک‌های کائولین‌دار ۴ برابر خاک‌های معمولی است و از این لحاظ برای جلوگیری از آبتشویی نیترات مهم هستند (Mohsenipour et al., 2015). به طور کلی میزان جذب آلاینده‌ها روی کائولین نسبت به مونت‌موریلونیت حتی در حالت اصلاح شده کمتر می‌باشد. جذب استایرن (Duan et al., 2013)، رنگ (Duman et al., 2015)، فلزات سنگین (Brigatti et al., 1996; Kara et al., 2003) و غیره روی سپیولیت گزارش شده است. در چندین مطالعه از پالیگورسکیت به عنوان جاذب آلاینده‌های مختلف استفاده شده است اخیراً پالیگورسکیت برای بهبود جذب رنگ روی کربن فعال به کار

(2009). یکی دیگر از روش‌های فعال‌سازی رس‌ها برای کاربردهای جذبی استفاده از مواد آلی برای سنتز رس‌های آلی (ارگانوکلکی<sup>(۱۳)</sup>) است. مهم‌ترین رس برای تهیه رس‌های آلی، سدیم بنتونیت است که به طور شیمیایی با مواد آلی اصلاح می‌شود. ساختار صفحه‌ای منحصر به فرد بنتونیت نواحی سطحی بزرگی را به وجود می‌آورد که می‌تواند تا ۶۰٪ وزنش را مواد آلی جذب کند و به همین دلیل در تکنیک‌های اصلاحی در جا مقرون به صرفه است (Bullock, 2009).

#### کاهش مصرف آفت‌کش‌ها و کود شیمیایی

استفاده از رس‌ها به عنوان حامل‌های کشاورزی (آفت‌کش، حشره‌کش و علف‌کش) و کود شیمیایی سبب کاهش مصرف این مواد می‌شود. چون مواد شیمیایی به کندی آزاد می‌شوند و برای مدت طولانی‌تری در محیط باقی می‌مانند و استفاده مجدد آنها را به تاخیر می‌اندازند که خود عاملی برای کاهش مصرف این مواد شیمیایی است. همچنین از کائولین به عنوان رقیق کننده در کودهای شیمیایی استفاده می‌شود. علاوه بر این نیترات آمونیوم که ترکیب اصلی در کودهای شیمیایی است، آب می‌شود و حالت چسبنده پیدا می‌کند، پوشش نازکی از کائولین سبب می‌شود تا نیترات آمونیوم به فرم دانه‌ای تبدیل شده و استفاده از آن به صورت ذرات آزاد امکان‌پذیر باشد (Murray, 2006). از بنتونیت، سپیولیت و پالیگورسکیت نیز به عنوان حامل حشره‌کش، آفت‌کش و علف‌کش استفاده می‌شود.

#### بهبود شرایط رشد گیاه

به خصوص در مناطق خشک که خاک خشک و متخلخل است و سریعاً آب از دست می‌دهد، بنتونیت‌ها به دلیل ظرفیت جذب بالا و قدرت نگهداری آب می‌توانند با خاک مخلوط شوند. اگر بذرها با بنتونیت آبدار پوشانده شوند، آب برای جوانه‌زنی و رشد در دسترس گیاه خواهد بود، حتی می‌توان کود و آفت‌کش را به آن اضافه کرد تا از گیاه در طول دوره جوانه‌زنی حفاظت کند (Murray, 2006).

#### مدیریت مناطق حفاظت شده

در مناطق حفاظت شده‌ای که از روش دستی برای تغذیه حیوانات استفاده می‌شود، از بنتونیت می‌توان به عنوان جاذب رطوبت و بو در محل تغذیه استفاده کرد. با توجه به مزایایی که

یا منیزیم در دمای تقریباً  $100^{\circ}\text{C}$  به دست می‌آید (Murray, 2006).

#### حذف آلاینده‌های نامطبوع هوا

کلسیم بنتونیت می‌تواند برای جذب ترکیبات آمونیاکی که بوی بدی دارند، استفاده شود (Murray, 2006). بازداری آلاینده‌های گازی مثل  $\text{SO}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{CH}_4$  روی بنتونیت مورد بررسی قرار گرفته است (Stepova et al., 2009; Volzone, 2007). رس‌های سپیولیت و پالیگورسکیت علاوه بر جذب بو از بستر گربه برای جذب هر بوی ناخوشایندی در محیط اطراف مثل آمونیاک، ایزووولریک اسید<sup>(۸)</sup>، متیل مرکپتان، دی اکسید نیتروژن، ازن، پیریدین، تری‌متیل آمین و متانتیول<sup>(۹)</sup> استفاده می‌شوند (Galan, 1996).

#### اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین

به طور کلی اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین به دو صورت انجام می‌شود: ۱. حذف و یا استخراج فلزات سنگین از محیط با الکتروسنتیک<sup>(۱۰)</sup> و یا فرایندهای شستشو که قیمت بالا و مدیریت سختی دارند. ۲. کاهش تحرک فلزات سنگین با تکنیک‌های درجا<sup>(۱۱)</sup> مثل گیاه‌پالایی. اخیراً تکنیک‌های اصلاح درجا که روی کاهش خطر فلزات سنگین در خاک‌ها متمرکز هستند به شش طبقه تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از:

۱. تثبیت شیمیایی برای کاهش حلالیت فلزات سنگین با اضافه کردن مواد غیر سمی به خاک‌ها
۲. حذف خاک‌های سطحی آلوده و جایگزین کردن با خاک‌های تمیز
۳. پوشاندن خاک‌های سطحی آلوده با خاک‌های تمیز
۴. آب‌شویی شیمیایی برجا<sup>(۱۲)</sup> با مواد مختلف
۵. روش رقیق‌سازی: مخلوط کردن خاک‌های آلوده با خاک‌های تمیز تا غلظت فلزات سنگین کم شود.

#### ۶. گیاه‌پالایی

روش (۲ و ۵) به دلیل این که گران هستند و سبب آلودگی ثانویه برای گستره وسیع‌تری می‌شوند، مناسب نیستند. اگر چه گیاه‌پالایی توصیه می‌شود ولی باید تحقیقات بیشتری برای بهبود آن انجام گیرد. ظاهراً روش (۱) نسبت به سایر روش‌ها به رشد کامل رسیده و از افزودنی‌های مختلفی مثل کنای‌های رسی، ژئولیت، کمپوست، خاکستر و غیره استفاده می‌شود (Shi et al.,

این، یکی از مهم‌ترین مشکلات در فرایندهای بی‌هوازی از دست دادن بیومس است؛ مواد حامی، بیوماس را تثبیت کرده و سبب تحریک رشد میکروکلونی‌ها می‌شوند. کانی‌های رسی به دلیل سطح ویژه بالا، خصوصیت جذبی آنیون‌ها و کاتیون‌ها و نگهداری آنها در حالت قابل تبادل و جذب مواد آلی نقش مهمی در فرایندهای بی‌هوازی دارند و به تثبیت بیومس و نگهداری pH مناسب و مواد معدنی برای متابولیسم میکروبی کمک می‌کنند (Rodríguez et al., 1989; Wuertz et al., 2003). جذب باکتری روی فیبرهای سپولیت می‌تواند به دلیل جذب ویژه باکتری به کانی‌های رسی یا عناصر و ترکیباتی که باکتری‌ها برای توسعه نیاز دارند، باشد. مطالعات نشان می‌دهد که گاز بیشتری در آزمایش‌هایی که از سپولیت به عنوان حامی استفاده شده، تولید می‌شود که می‌تواند به دلیل انتشار متوالی منیزیم باشد در حالی که ورمیکولیت تنها در ابتدای فرایند تولید گاز بالایی دارد ولی پس از آن کاهش می‌یابد که به دلیل از دست دادن منیزیم در ابتدای فرایند است. انتشار منیزیم در هضم بی‌هوازی نقش مهمی دارد (Rodríguez et al., 1989). سپولیت نسبت به بنتونیت ماده حامی بهتری است (Sanchez et al., 1994) و می‌تواند به عنوان یک حامل موثر برای باکتری‌های تولیدکننده متان در تولید متان از فاضلاب استفاده شود (Galan, 1996). در مواردی که بیوفیلم در معرض از دست دادن ناگهانی بستر است، کاتولین می‌تواند سبب افزایش پایداری و استحکام بیوفیلم شود و انتقال جرم به ماتریکس بیوفیلم را افزایش دهد و از این طریق سبب افزایش راندمان راکتور شود (Wuertz et al., 2003). البته در زمینه تولید انرژی باید به بنتونیت موجود در گل حفاری نیز اشاره کرد که به عنوان یک ماده خام در تولید نفت و گاز حائز اهمیت است.

### نتیجه‌گیری

کاربردهای محیط‌زیستی رس‌ها در حال رشد و توسعه هستند و اصلاح آنها با روش‌های مختلف سبب بهبود کارایی آنها می‌شود ولی باید در نظر داشت که بهره‌برداری بیش از حد منابع رسی سبب آثار محیط‌زیستی مثل تخریب زمین، تخریب زیستگاه‌های حیات وحش، آلودگی خاک، آلودگی هوا و آلودگی منابع آبی و ... خواهد شد. از این رو در استفاده از این منابع بایستی محتاط بوده و بدرستی از آن استفاده کرد. امید است پژوهشگران در زمینه کاربردهای محیط‌زیستی کانی‌های رسی، به مسئله بازیابی و

سدیم و کلسیم بنتونیت به عنوان چسباننده غذا برای حیوانات دارد در مواردی که مجبور به دادن آنتی‌بیوتیک، دارو یا ویتامین به حیوانات حفاظت شده هستیم، می‌تواند راه حل مناسبی باشد. البته این پیشنهاد بایستی به طور دقیق مورد بررسی و مطالعه قرار بگیرد.

حتی در حوادث نفتی که احتمال انتقال نفت به مناطق حفاظت شده دریایی وجود دارد پس از جمع‌آوری نفت با روش‌های موجود برای کاهش اثر نفت روی پرندگان می‌توان از بنتونیت که به آسانی در آب پراکنده می‌شود و ظرفیت جذب خوبی دارد برای حذف نفت از سطح آب استفاده کرد. با توجه به این که نفت یک ماده قابل تجزیه زیستی است به نظر می‌آید که راه حل مناسبی باشد. به هر حال این پیشنهادها نیازمند بررسی‌های اکوسیستمی و دقیق هستند (Murray, 2006).

### کاهش مصرف آزیست

یکی دیگر از کاربردهای کاتولین که به سرعت در سال‌های اخیر رشد کرده استفاده از آن به عنوان ماده خام در ساخت فایبرگلاس است، کاتولین منبع آلومینا و سیلیکا در فرمولاسیون فایبرگلاس است. دلیل افزایش استفاده از فایبرگلاس در سال‌های اخیر، محدودیت استفاده از آزیست به علت آثار بهداشتی آن است (Murray, 2000).

### تولید متان

در سیستم‌های تصفیه فاضلاب، هضم‌کننده‌های هوازی نسبت به سیستم‌های بی‌هوازی بیشتر استفاده می‌شوند. سیستم‌های هوازی به سرمایه و نیروی انسانی ماهر بیشتری نیاز دارند و تقریباً ۶۷٪ مواد آلی به زیست توده سلولی تبدیل می‌شود بنابراین نیازمند تصفیه و دفع روزانه لجن است که منجر به افزایش هزینه‌ها می‌شود ولی در هضم بی‌هوازی تنها ۳٪ از مواد آلی به زیست توده سلولی تبدیل می‌شود و بقیه کربن به CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> تبدیل می‌شود بنابراین تولید لجن در تصفیه بی‌هوازی کمتر است و بالتبع سبب کاهش هزینه و کاهش دفع لجن می‌شود و متان می‌تواند به عنوان یک ارزش افزوده برای تولید انرژی استفاده شود (Chauhan & Ogram, 2005). یکی از فاکتورهایی که بر راندمان سیستم‌های بی‌هوازی موثر است مواد حامی<sup>(۱۴)</sup> (پشتیبان) است که تولید متان را به وسیله تشکیل بیوفیلم افزایش می‌دهند (Sanchez et al., 1994). علاوه بر



6. Pillared clay  
7. Hosts  
8. Isovaleric acid  
9. Methanethiol  
10. Electrokinetic  
11. In-situ  
12. On-situ  
13. Organoclay  
14. Support
- استفاده مجدد از آنها توجه کنند. استفاده بدون برنامه‌ریزی و بازیابی کانی‌های رسی می‌تواند مشکلات زیادی برای محیط‌زیست به وجود آورد.

#### یادداشت‌ها

1. Defect sites
2. Absorbent
3. Cat litter
4. Wyoming
5. Inorganic Organic Bentonites (IOBs)

#### فهرست منابع

حمیدپور، م. ۱۳۸۸. جذب و واجذب کادمیوم و سرب به وسیله کانی‌های بنتونیت و زئولیت. پایان‌نامه دکتری دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان.

تهران پیوند، ۱۳۹۵. کاغذ کاربن لس، <http://www.tehranpeyvand.com>.

کریمپور، م. ح. ۱۳۷۸. کانی‌ها و سنگ‌های صنعتی ویرایش جدید (با اصلاحات و اضافات). انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

رقیمی، م. ۱۳۸۶. مقدمه‌ای بر کانی‌های رسی شیمی، منشاء، کاربرد و اهمیت زیست محیطی. انتشارات دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

میری بیدختی، ر. ۱۳۸۲. مطالعه کانی‌شناسی و زمین‌شناسی کانسارهای کاتولین باغسیاه، خاک‌های نسوز و رخ سفید و کیوترکوه گناباد. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشکده علوم زمین دانشگاه شیراز.

Al-Ani, T. & Sarapää, O. 2008. Clay and clay mineralogy: Physical-Chemical properties and industrial uses Geological Survey of Finland.

Alkaram, U. F.; Mukhlis, A. A. & Al-dujaili, A. H. 2009. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 324-332.

Alshameri, A.; R. Abood, A.; Yan, C. & Muhammad, A. M. 2014. Characteristics, modification and environmental application of Yemen's natural bentonite. *Arabian Journal of Geosciences*, 7(3): 841-853.

Atia, A. A. 2008. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science*, 41(1): 73-84.

Ayari, F.; Srasra, E. & Trabelsi-Ayadi, M. 2007. Retention of lead from an aqueous solution by use of bentonite as adsorbent for reducing leaching from industrial effluents. *Desalination*, 206(1-3): 270-278.

Bergaya, F.; Lagaly, G. & Vayer, M. 2006. *Handbook of Clay Science*, Elsevier Ltd.

Brigatti, M. F.; Medici, L. & Poppi, L. 1996. Sepiolite and industrial waste-water purification: removal of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 11(1): 43-54.

Bullock, A. 2009. Innovative Uses of Organo-philic Clays for Remediation of Soils, Sediments and Groundwater. Paper presented at the WM Conference.

Chauhan, A. & Ogram, A. 2005. Evaluation of support matrices for immobilization of anaerobic consortia for efficient carbon cycling in waste regeneration. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 327(3): 884-893.

- Duan, E.; Han, J.; Song, Y.; Guan, Y.; Zhao, W.; Yang, B. & Guo, B. 2013. Adsorption of styrene on the hydrothermal-modified sepiolite. *Materials Letters*, 111: 150-153.
- Duman, O.; Tunc, S. & Gürkan Polat, T. 2015. Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 176-184.
- Eren, E. 2009. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1): 88-93.
- Galan, E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31(4), 443-454.
- Gil, A.; Assis, F.; Albeniz, S. & Korili, S. 2011. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*, 168(3): 1032-1040.
- González-Pradas, E.; Villafranca-Sánchez, M.; Gallego-Campo, A.; Ureña-Amate, D. & Fernández-Pérez, M. 1999. Removal of linuron from water by natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74(1): 49-54.
- Guney, Y.; Cetin, B.; Aydılek, A. H.; Tanyu, B. F. & Kopal, S. 2014. Utilization of sepiolite materials as a bottom liner material in solid waste landfills. *Waste Management*, 34(1): 112-124.
- Guo, Z.; Xu, J.; Shi, K.; Tang, Y.; Wu, W. & Tao, Z. 2009. Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: Experimental and modeling studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1), 126-133.
- Haghsersht, F.; Wang, S. & Do, D. D. 2009. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*, 46(4): 369-375.
- Hou, M.F.; Ma, C. X.; Zhang, W. d.; Tang, X. Y.; Fan, Y. N. & Wan, H. F. 2011. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2): 1118-1123.
- Kara, M.; Yuzer, H.; Sabah, E. & Celik, M. S. 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, 37(1): 224-232.
- Kubilay, Ş.; Gürkan, R.; Savran, A. & Şahan, T. 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13(1): 41-51.
- Kaisha, K. K. K. 1985. Kurita handbook of water treatment, Second English Edition, Kurita Water Industries.
- Lenoble, V.; Bouras, O.; Deluchat, V.; Serpaud, B. & Bollinger, J. C. 2002. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1): 52-58.
- Li, J.; Li, Y. & Lu, J. 2009. Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic-organic bentonites. *Applied Clay Science*, 46(3): 314-318.
- Li, J.; Li, Y. & Meng, Q. 2010. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1): 188-193.
- Ma, J. & Zhu, L. 2006. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 982-988.
- Magriotis, Z. M.; Leal, P. V. B.; De sales, P. F.; Papini, R. M.; Viana, P. R. M. & Arroyo, P. A. 2014. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. *Applied Clay Science*, 91-92: 55-62.
- Mishra, P. C. & Patel, R. K. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1): 319-325.
- Missana, T. & Garci, M. 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(8-14): 559-567.

- Mohsenipour, M.; Shahid, S. & Ebrahimi, K. 2015. Nitrate Adsorption on Clay Kaolin: Batch Tests. *Journal of Chemistry*, 2015.
- Murray, H. H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34 (1): 39-49.
- Murray, H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5): 207-221.
- Murray, H. H. 2006. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays. Elsevier, Vol. 2.
- Rodríguez, J. P.; Carretero, M. & Maqueda, C. 1989. Behaviour of sepiolite, vermiculite and montmorillonite as supports in anaerobic digesters. *Applied Clay Science*, 4(1): 69-82.
- Pusch, R. 2015. Bentonite clay: Environmental Properties and Applications.
- Putra, E. K.; Pranowo, R.; Sunarso, J.; Indraswati, N. & Ismadji, S. 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43: 2419-2430.
- Jalil, M. E. R.; Vieira, R. S.; Azevedo, D.; Baschini, M. & Sapag, K.. 2013. Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 71: 55-63.
- Salman, M.; El-Eswed, B. & Khalili, F. 2007. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science*, 38(1-2), 51-56.
- Sanchez, J. M.; Arijo, S.; Muñoz, M. A.; Moriñigo, M. A. & Borrego, J. J. 1994. Microbial colonization of different support materials used to enhance the methanogenic process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 41(4): 480-486.
- Gupta, S. S. & Bhattacharyya, K. G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87(1): 46-58.
- Gupta, S. S. & Bhattacharyya, K. G. 2012. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(19): 6698-6723.
- Shawabkeh, R.; Al-Khashman, O.; Al-Omari, H. & Shawabkeh, A. 2007. Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *Environmentalist*, 27(3): 357-363.
- Shi, W. y.; Shao, H. B.; Li, H.; Shao, M. A. & Du, S. 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1): 1-6.
- Stepova, K. V.; Maquarrie, D. J. & Krip, I. M. 2009. Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases. *Applied Clay Science*, 42(3): 625-628.
- Tian, S.; Jiang, P.; Ning, P. & Su, Y. 2009. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 151(1): 141-148.
- Volzone, C. 2007. Retention of pollutant gases: Comparison between clay minerals and their modified products. *Applied Clay Science*, 36(1): 191-196.
- Wagner, J. F. 2013. Chapter 5.3 - Clay Liners and Waste Disposal. In B. Faïza & L. Gerhard (Eds.), *Developments in Clay Science*, Elsevier, Vol. 5: 663-676.
- Wuertz, S.; Bishop, P. L. & Wilderer, P. A. 2003. *Biofilms in wastewater treatment: an interdisciplinary approach*, IWA Publishing.
- Yan, L. g.; Xu, Y. Y.; Yu, H. Q.; Xin, X. D.; Wei, Q. & Du, B. 2010. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1): 244-250.
- Yang, Z.; Xiao, O.; Chen, B.; Zhang, L.; Zhang, H.; Niu, X. & Zhou, S. 2013. Perchlorate adsorption from aqueous solution on inorganic-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, 223: 31-39.

- Yuanyuan, X.; Liangguo, Y.; Haiqin, Y.; Xiaodong, X.; Xianpeng, Z. & Bin, D. Year. 2009. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution by Titanium Pillared Bentonites. In *Bioinformatics and Biomedical Engineering*. ICBBE 2009. 3rd International Conference on (pp. 1-4).
- Zhang, X.; Cheng, I.; Wu, X.; Tang, Y. & Wu, Y. 2015. Activated carbon coated palygorskite as adsorbent by activation and its adsorption for methylene blue. *Journal of Environmental Sciences*, 33: 97-105.
- Zhang, X.; Hong, H.; Li, Z.; Guan, J. & Schulz, L. 2009. Removal of azobenzene from water by kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2): 1064-1069.
- Zhang, Y.; Li, Y.; Li, J.; Sheng, G.; Zhang, Y. & Zheng, X. 2012. Enhanced Cr(VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 185: 243-249.
- Zheng, H.; Liu, D.; Zheng, Y.; Liang, S. & Liu, Z. 2009. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 167 (1): 141-147.
- Zhou, J.; Wu, P.; Dang, Z.; Zhu, N.; Li, P.; Wu, J. & Wang, X. 2010. Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 162(3): 1035-1044.
- Zhu, L. & Zhu, R. 2007. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water. *Separation and Purification Technology*, 54(1): 71-76.
- Zhu, R.; Zhu, L.; Zhu, J.; Ge, F. & Wang, T. 2009. Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-Al 13 intercalated bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3): 1590-1594.