



Print ISSN: 2251-7480
Online ISSN: 2251-7400

Journal of
Water and Soil
Resources Conservation
(WSRCJ)

Web site:

<https://wsrcj.srbiau.ac.ir>

Email:

iauwsrcj@srbiau.ac.ir
iauwsrcj@gmail.com

**Vol. 13
No. 2 (50)**

Received:
2022-06-02

Accepted:
2023-08-12

Pages: 83-93

Study of Kinetic and Isotherm Models of Lead Ions from Aqueous Solution by Montmorillonite and Montmorillonite Modified with HDTMA-Br

Mahboobeh Abolhasani Zeraatkar^{1*}, Hamidreza Rafiei-Sarbijan²

1) Assistance Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

2) Ph.D. Candidate, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran.

*Corresponding author email: m.abolhasani@uk.ac.ir

Abstract:

Background and Aim: Because of its high specific surface area and high cation exchange capacity (CEC), as well as its availability and low price, sodium montmorillonite (Mt) is used as an adsorbent for a wide range of pollutants, including heavy metals and organic compounds; but the structure of this type of natural clay, however, is unstable, and usually damaged by harmful substances of sewage liquid in the process of infiltration. The organic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) was used to modify montmorillonite clay to solve this problem. The next step was to investigate lead removal using modified montmorillonite clay (Mt-H).

Method: In this study, sodium montmorillonite organic clays modified with hexadecyltrimethylammonium bromide with a CEC two times greater than clay (Mt-H) were prepared. These modified clays were identified using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and field emission scanning electron microscopy. The effect of initial lead concentration on lead adsorption from aqueous solution by two adsorbents (montmorillonite clay and modified montmorillonite clay) was investigated. The lead adsorption process was studied using Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. The mechanisms of lead adsorption were investigated and compared using pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion models.

Results: The results showed that the organic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (Mt-H) successfully modified montmorillonite clay, and the interlayer space of the first order peak in montmorillonite clay increased from 11 to 19.7 Å after modification. According to the findings of this study, increasing the initial concentration of lead increased the amount of lead adsorption (Qi) in both adsorbents, sodium montmorillonite clay (Mt) and modified montmorillonite clay (Mt-H). Surface adsorption of lead in montmorillonite clay (Mt) with the Langmuir model and surface adsorption in modified montmorillonite clay (Mt-H) with the Freundlich model both showed good agreement with experimental data. According to the results, montmorillonite clay (Mt) absorbed approximately 40% of the lead ions in the first 80 minutes of the reaction, but surface adsorption of lead by modified montmorillonite clay (Mt-H) reached approximately 40% after 1280 minutes. The maximum monolayer adsorption capacity calculated from the Langmuir model at 30°C in modified montmorillonite clay (Mt-H) was 32.54 mg/g, which was approximately 34% lower than the value obtained in montmorillonite clay (Mt). Surface adsorption in montmorillonite clay (Mt) showed the best fit with the Elovich kinetic model, but modified montmorillonite clay (Mt-H) showed the best fit with the intraparticle diffusion kinetic model.

Conclusion: The results showed that adding hexadecyltrimethylammonium organic surfactant to sodium montmorillonite clay reduced its lead adsorption capacity. However, the lead in the modified clay (Mt-H) was more stable.

Keywords: Intraparticle diffusion, Langmuir, Lead adsorption, Montmorillonite clay, Organoclay





مطالعه سینتیک و همدمای جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی توسط رس مونتموریلونیت و مونتموریلونیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید

محبوبه ابوالحسنی زراعتکار^{۱*} و حمیدرضا رفیعی سربیزن^۲

۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

۲) دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

* ایمیل نویسنده مسئول: m.abolhasani@uk.ac.ir

چکیده:

زمینه و هدف: مونتموریلونیت به دلیل سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، در دسترس بودن و قیمت پایین به‌عنوان ماده جاذب برای طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین و ترکیبات آلی استفاده می‌شود؛ اما ساختار این نوع رس‌های طبیعی پایدار نیست و معمولاً در فاضلاب‌ها در طی فرایند نفوذ، توسط مواد مضر موجود تخریب می‌شوند. در راستای حل این مشکل از سورفکتانت آلی هگزا دسیل تری‌متیل‌آمونیم بروماید (HDTMA) جهت اصلاح رس مونتموریلونیت استفاده شد. در مرحله بعدی حذف سرب با استفاده از رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) بررسی شد.

روش پژوهش: در این مطالعه مونتموریلونیت سدیم‌دار با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری‌متیل‌آمونیم بروماید معادل ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس اصلاح شد (رس آلی) و با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی شناسایی شد. تاثیر غلظت اولیه سرب بر جذب آن از محلول آبی توسط دو جاذب (رس مونتموریلونیت و رس مونتموریلونیت اصلاح شده) بررسی شد. از دو مدل همدمای جذب لانگمویر و فروندلیچ به‌منظور درک فرآیند جذب سرب استفاده شد. مکانیسم‌های جذب سرب با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاصل نشان داد که رس مونتموریلونیت با موفقیت با سورفکتانت آلی هگزا دسیل تری‌متیل‌آمونیم بروماید اصلاح و رس آلی (Mt-H) ساخته شد. فاصله بین لایه‌های پیک رده اول رس مونتموریلونیت بعد از اصلاح از ۱۱ به ۱۹/۷ آنگستروم افزایش یافت. با افزایش غلظت اولیه سرب، مقدار جذب سرب (Q_i) هر دو جاذب، رس مونتموریلونیت سدیم‌دار (Mt) و رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) افزایش یافت. بررسی مدل‌های همدمای جذب نشان داد که جذب سطحی سرب در رس مونتموریلونیت (Mt) با مدل لانگمویر و جذب سطحی در رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) با مدل فروندلیچ مطابقت خوبی با داده‌های تجربی نشان دادند. بر اساس نتایج، حدود ۴۰٪ از یون‌های سرب در ۸۰ دقیقه نخست واکنش توسط رس مونتموریلونیت (Mt) جذب شد، اما جذب سطحی سرب توسط رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) پس از ۱۲۸۰ دقیقه به حدود ۴۰٪ رسید. حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه محاسبه‌شده از مدل لانگمویر در دمای ۳۰ درجه سلسیوس در رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) برابر با ۳۲/۵۴ میلی‌گرم بر گرم بود که حدود ۳۴ درصد کمتر از مقدار حاصل در رس مونتموریلونیت (Mt) بود، که نشان دهنده ظرفیت جذب کمتر سرب توسط رس اصلاح شده (Mt-H) است. بررسی مدل‌های سینتیک جذب نشان داد که جذب سطحی در رس مونتموریلونیت (Mt) بهترین برازش را با مدل سینتیکی الوویچ و در رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) بهترین برازش را با مدل سینتیکی پخشیدگی درون ذره‌ای نشان داد.

نتیجه گیری: نتایج نشان داد که اصلاح رس مونتموریلونیت سدیم‌دار با سورفکتانت آلی هگزا دسیل تری‌متیل‌آمونیم باعث کاهش ظرفیت جذب آن برای سرب می‌شود؛ اما رس اصلاح شده (Mt-H) سرب را با قدرت بیشتری نگه می‌دارد.

کلید واژه‌ها: پخشیدگی درون ذره‌ای، جذب سطحی سرب، رس آلی، رس مونتموریلونیت، لانگمویر



مقدمه

در سال‌های اخیر پدیده صنعتی شدن منجر به ایجاد مشکلات زیست محیطی فراوان از جمله آلودگی آب، تخریب لایه ازن، تغییر شرایط آب و هوایی، آلودگی هوا و غیره شده است. وجود فلزات سنگین و برخی شبه‌فلزات در آب‌ها، هنوز هم برای بشر، در زمینه علم و فناوری، چالش‌برانگیز است. در این میان، آلاینده‌های فلزات سنگین سمی در پساب خروجی کارخانه‌ها یکی از مسائل جدی بوده که انسان با آن روبرو است. سرب، که به‌طور معمول ناشی از باتری‌ها (May et al., 2018)، معدن‌کاری (Ghazi & Millette, 1964)، ذوب‌کاری سرب (Paff & Bosilovich, 1995) و آبکاری با سرب (Silman & Fry, 1947) است، یکی از عوامل اصلی ایجاد بیماری‌های مهلک، یعنی نارسایی ریه، ضایعات استخوانی، اختلالات کلیوی، کم‌خونی، فشار خون بالا، سرطان و هپاتیت انسانی است (Dinh et al., 2018; 2021; Boskabady et al., 2018). پساب حاوی سرب حاصل از این فرآیندها، معمولاً توسط سیستم‌های فاضلاب محلی دفع شده یا حتی در برخی از مناطق توسعه‌نیافته به‌طور مستقیم با تصفیه‌ای اندک، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های مختلفی از قبیل جذب سطحی، تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، رسوب الکتریکی، کاهش فوتوکاتالیزی، استخراج با حلال و اسمز معکوس جهت حذف سرب از پساب استفاده شده است (Ali et al., 2015, Dinh et al., 2018; 2021; Chen et al., 2020). در میان این روش‌ها، فرآیند جذب سطحی روشی مؤثر، آسان و به‌صرفه برای حذف مواد آلاینده از منابع آبی است (Santhosh et al., 2017; Dehmani et al., 2020). در سراسر دنیا، کانی‌های رس برای جذب بسیاری از آلاینده‌ها مثل فلزات سنگین و ترکیبات آلی استفاده می‌شوند، چون غیرسمی، ارزان و فراوان هستند (Esmaili & Eslami, 2019; Zbair et al., 2019; Chen et al., 2020). به‌طور خاص، رس مونت‌موریلونیت (Mt) سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی نسبتاً بالایی دارد (Michot & Villi, 2006). بار الکتریکی منفی سطوح رس از نظر نگهداری فلزات کاتیونی یک مزیت محسوب می‌شود. مطالعات اخیر حاکی از آن است که رس‌های موجود در طبیعت را می‌توان به‌طور مؤثری جهت جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی استفاده کرد (Esmaili & Eslami, 2019; Zbair et al., 2019; Dehmani et al., 2020). با این حال، ساختار این نوع رس‌های طبیعی پایدار نیست و معمولاً در طی فرآیند نفوذ توسط مواد مضر موجود در مایع فاضلاب تخریب می‌شوند (Chen et al., 2020). به‌منظور حل این مشکل، رس‌های طبیعی با استفاده از مواد شیمیایی مختلفی از قبیل پلی‌آکریلات (Chen et al., 2020)، ستیل تری متیل آمونیوم

بروماید (CTAB) یا هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (Huang et al., 2017) و پلی اتیلن ایمین (Du et al., 2017) اصلاح شده‌اند و نتایج حاصل از این مطالعات نشان داد که این اصلاحات نه‌تنها خصوصیات رس‌ها را بهبود می‌بخشد، بلکه کارایی جذب سطحی را نیز تغییر می‌دهد. با این حال، مطالعه بررسی مکانیسم‌های جذب سطحی توسط این مواد هنوز محدود است.

در این پژوهش، رس مونت‌موریلونیت توسط هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید اصلاح شد و امکان استفاده از آن به‌عنوان جاذب در پاک‌سازی محیط به‌منظور حذف سرب از محلول آبی ارزیابی شد. مکانیسم حذف سرب توسط رس‌های اصلاح شده با پیش‌بینی‌های مدل‌های ایزوترم و سینتیک مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه در زمینه استفاده از این رس اصلاح شده جهت حذف سرب در دنیا محدود است و محققان به نتایج متناقضی رسیده‌اند. بنابراین، پژوهش در این زمینه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا این قبیل از پژوهش‌ها به دنبال راهکاری مناسب جهت اصلاح صحیح رس‌های طبیعی به‌منظور حذف فلزات سنگین از جمله سرب از پساب‌های صنعتی است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

مونت‌موریلونیت سدیم‌دار (Mt) استفاده شده در این مطالعه با خلوص بالا تهیه شد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و سطح ویژه رس به‌ترتیب $89/9 \text{ cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ و $725 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ بود. هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) و نیترات سرب $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ از شرکت مرک آلمان تهیه و استفاده شد.

ساخت رس اصلاح شده (رس آلی)

برای ساخت رس آلی مونت‌موریلونیت سدیم‌دار اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید معادل ۲ برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس، ابتدا $5/68$ گرم سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید را در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و با همزن مغناطیسی ذرات سورفکتانت کاملاً جدا شد، سپس سوسپانسیونی از محلول سورفکتانت HDTMA با رس مونت‌موریلونیت (با نسبت وزنی ۲۰:۱۰۰) در آب مقطر تهیه، اولتراسونیک و هم‌زده شد. محصول بدست آمده چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد تا آنیون‌های بروماید از آن پاک شود و جهت تأیید این مسئله با نیترات نقره تست شد. نهایتاً محصول به‌دست‌آمده (Mt-H) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک و در خشک‌کن خلا‌دار ذخیره شد (Zhou et al., 2008).

شناسایی مواد

تکان داده شد تا از اختلاط کامل آن‌ها اطمینان حاصل شود. زمان تماس در محدوده‌ی ۰ تا ۱۲۸۰ دقیقه بود. طی فواصل زمانی مشخص (۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۶۰، ۳۲۰، ۶۴۰ و ۱۲۸۰ دقیقه) تعلیق‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و محلول تعادلی از بخش جامد جدا شد. سپس از دستگاه جذب اتمی در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر جهت تعیین غلظت تعادلی سرب در نمونه‌ها استفاده شد. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای بر داده‌های جذب سرب (II) برای پیش‌بینی پارامترهای سینتیک جذب سرب بوسیله جاذب‌ها (Mt و Mt-H) در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برآزش شده و مورد مقایسه قرار گرفتند. شکل غیرخطی مدل شبه مرتبه اول به‌صورت معادله ۳ بیان می‌شود (Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

در این رابطه q_t و q_e به ترتیب مقدار یون‌های فلزی جذب شده (میلی‌گرم بر گرم) در حالت تعادل و در زمان t (دقیقه) و K_1 (بر دقیقه) ثابت سرعت معادله می‌باشد.

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به‌صورت معادله ۴ بیان می‌شود (Ho & McKay, 1999):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

که در آن K_2 (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم و q_t و q_e مطابق تعریف معادله ۳ بود. همچنین، h (میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه) سرعت اولیه جذب است که با استفاده از معادله ۵ تعیین شد (Gupta & Bhattacharyya, 2006):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

شکل غیرخطی مدل الوویچ به‌صورت معادله ۶ بیان می‌شود (Ozcan et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

در این معادله β (گرم بر میلی‌گرم) ثابت واجذب و α (میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه) سرعت جذب اولیه می‌باشند. با کاهش مقدار β و افزایش در مقدار α ، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

معادله پخشیدگی درون ذره‌ای به‌صورت معادله ۷ بیان می‌شود (Ozcan et al., 2009):

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (7)$$

در این معادله q_t (میلی‌گرم بر گرم) مقدار جذب در زمان t (دقیقه)، I عرض از مبدأ و K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره‌ای می‌باشند.

ساختار رس مونتوریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده با سورفکتانت آلی (Mt-H) با استفاده از روش‌های مختلف از جمله پراش پرتو ایکس پودری (XRD) مجهز به منبع تابش $\text{Cu-K}\alpha$ با $\lambda = 1/54.06 \text{ \AA}$ با FT-IR با طول موج‌های cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ و تصاویر توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA3 بررسی شد.

آزمایش‌های جذب سطحی

جهت انجام آزمایش‌های جذب، ۰/۲ گرم از ماده جاذب (Mt و Mt-H) به ۲۰ میلی‌لیتر محلول سرب اضافه و یک نمونه شاهد بدون حضور رس نیز در سه تکرار تهیه شد. هیچ بافری در این آزمایش‌ها اضافه نشد. محلول سرب با حل کردن نیترات سرب با غلظت‌های مختلف ۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم تهیه شد. آزمایش هم‌دمای جذب در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و pH در محدوده ۶/۵ تنظیم شد. سپس نمونه‌ها توسط آنکوباتور چرخان با ۱۸۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت همزده و عمل سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با ۲۵۰۰ دور در دقیقه انجام شد. محلول تعادلی از بخش جامد جدا و غلظت محلول‌ها قبل و بعد از جذب سطحی سرب با دستگاه جذب اتمی در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. تمام نتایج جذب با نمونه‌های شاهد که در نظر گرفته شده بود، تصحیح شد. مقدار سرب جذب شده به‌ازاء واحد جرم جاذب Q_t (میلی‌گرم بر گرم) و با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (Iriel et al., 2019):

$$Q_t = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (1)$$

که در آن C_0 و C_e (میلی‌گرم بر لیتر) به ترتیب عبارتند از غلظت سرب (II) در محلول واکنش قبل و بعد از جذب، m (گرم) مقدار جاذب در محلول سرب (II) و V (گرم) حجم محلول سرب است. راندمان یا درصد حذف سرب یا E (%). با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد (Iriel et al., 2019). در نهایت از دو مدل ایزوترم غیرخطی لانگمویر و فروندلیچ به‌منظور درک فرآیند جذب استفاده شد.

$$E = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100 \quad (2)$$

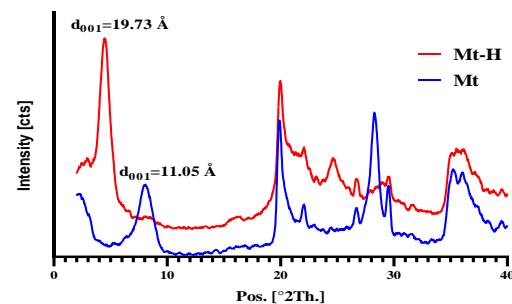
آزمایش‌های سینتیک جذب سرب

جهت انجام آزمایش‌های سینتیک، محلول سرب با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. در این مرحله از آزمایش ۰/۲ گرم از ماده جاذب (Mt و Mt-H) به ۲۰ میلی‌لیتر محلول سرب (II) با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. سپس نمونه‌ها با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه در یک آنکوباتور چرخان

نتایج و بحث

آنالیز پراش پرتو ایکس

الگوهای XRD رس مونتموریلونیت قبل و بعد از اصلاح توسط HDTMA در شکل ۱ نشان داده شده است. پراش پرتو ایکس کاربردی‌ترین روش جهت بررسی ورود سورفکتانت‌ها به لایه‌های رس است. این روش با بررسی تغییرات فاصله بین لایه‌های پیک رده اول (d_{001}) در نتیجه ورود سورفکتانت‌ها، یکی از بهترین روش‌ها برای بررسی تغییرات در رس‌ها است. بر اساس الگوهای XRD فاصله بین لایه‌های پیک رده اول (d_{001}) در رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) به ترتیب ۱۱ و ۱۹/۷ آنگستروم است (شکل ۱). با توجه به نتایج، افزایش فاصله بین لایه‌های رس مونتموریلونیت (Mt) بعد از تبدیل به رس‌های اصلاح شده مشاهده شد. این نتیجه نشان می‌دهد که رس مونتموریلونیت با موفقیت توسط HDTMA اصلاح شده است، یا به عبارت دیگر، سورفکتانت آلی HDTMA به فضاهای بین لایه‌های رس مونتموریلونیت وارد شده است (Abolhasani et al., 2017).

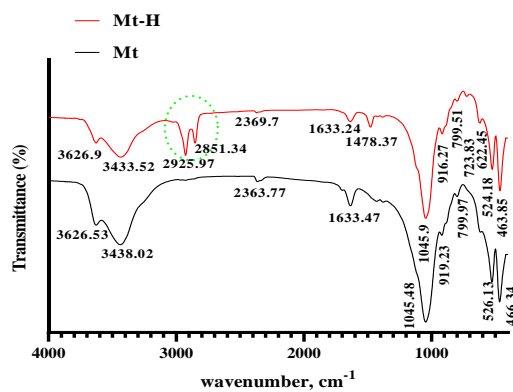


شکل ۱. الگوهای XRD از رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

بررسی گروه‌های عاملی در رس‌ها

در مطالعه بررسی گروه‌های عاملی رس قبل و بعد از اصلاح به بررسی طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه پرداخته شد. در این مطالعه، ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) مربوط به ساختار رس در باندهای جذبی 3626.9 ، 3433.52 ، 2925.97 ، 2369.7 ، 1633.24 ، 1478.37 ، 1045.9 ، 916.27 ، 799.97 ، 723.83 ، 524.18 ، 622.45 ، 463.85 ، 466.34 و 3626.53 cm^{-1} مشاهده شد (شکل ۲). پژوهشگران دیگر نیز طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس مونتموریلونیت با ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) مربوط به ساختار رس را در حدود باند جذبی 3626.53 ، 3438.02 ، 2363.77 ، 1633.47 ، 1045.48 ، 919.23 ، 799.97 ، 723.83 ، 524.18 ، 622.45 ، 463.85 و 466.34 cm^{-1} مشاهده کردند (Silva Valenzuela et al., 2016). علاوه بر این، نوسان‌های خمشی Si-O-Si و Al-O-Si به ترتیب مربوط به باندهای جذبی در حدود 502 و 543 cm^{-1} هستند (Alabarse et al., 2011; Bourliva et al., 2013). این پژوهش این باندهای جذبی در 466 و 526 cm^{-1} مشاهده

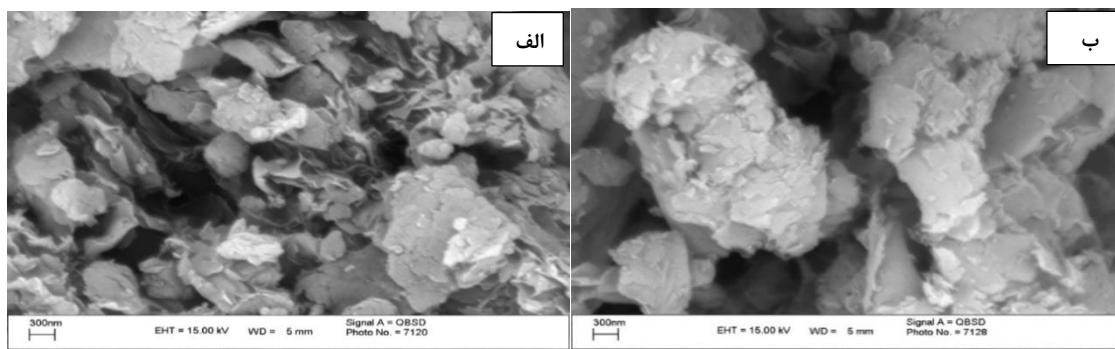
شد (شکل ۲). دو باند جذبی در حدود 912 و 795 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات خمشی Al-Al-OH و Fe-OH-Mg ارتباط دارند (Silva Valenzuela et al., 2016). در این تحقیق این دو باند جذبی در 919 و 799 cm^{-1} مشاهده شد (شکل ۲). پس از اصلاح رس با HDTMA این دو پیک مشخص با شدت زیاد در $2925/9$ و $2851/34$ cm^{-1} ظاهر شد که به ترتیب به گروه‌های CH_2 و CH_3 از مولکول‌های آلی مربوط می‌شوند (شکل ۲) و متعلق به گروه‌های عامل HDTMA در رس اصلاح شده (Mt-H) است. در مطالعات دیگر نیز پیک‌های مشخص گروه‌های CH_2 و CH_3 از مولکول‌های HDTMA به ترتیب در باند جذبی 2936 و 2871 cm^{-1} مشاهده شد (Ltfi et al., 2018). همچنین در این مطالعات گزارش شده است که ورود HDTMA در لایه‌های رس، از طریق افزایش شدت این پیک‌ها قابل مشاهده است (Ltfi et al., 2018). جایجایی مختصر پیک‌های مشخص، ممکن است مربوط به جذب آب یا رطوبت در نمونه‌ها باشد (Ltfi et al., 2018). بنابراین واضح است که رس مونتموریلونیت با موفقیت توسط HDTMA اصلاح شده است. این نتیجه با آنچه در پژوهش‌های (Huang et al., 2017) در مورد بنتونیت سدیم‌دار و بنتونیت اصلاح شده با HDTMA گزارش شده است، مطابقت دارد.



شکل ۲. طیف‌های FT-IR رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر SEM از رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) در شکل ۳ نشان داده شده است. ساختار لایه‌ای در مورد رس مونتموریلونیت اصلاح نشده دیده می‌شود (شکل ۳ الف). این لایه‌ها پس از اصلاح با HDTMA تبدیل به چندین لایه بسیار نازک شدند که از نظر فواصل بین لایه‌ای و مورفولوژی متفاوت با رس مونتموریلونیت (Mt) می‌باشند (شکل ۳ ب). در مطالعات دیگر، پژوهشگران با بررسی تصاویر SEM رس‌های اصلاح شده توسط HDTMA گزارش کردند که فواصل



شکل ۳. تصاویر SEM. الف. رس مونتموریلونیت (Mt) و ب. رس اصلاح شده (Mt-H)

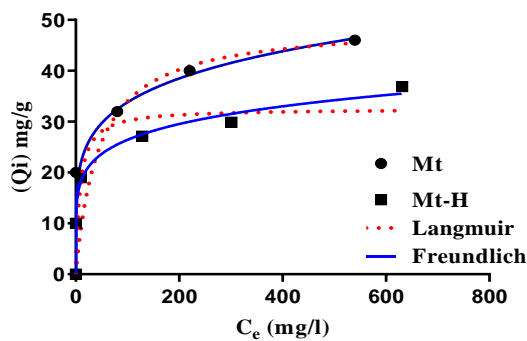
کاتیونی از قبیل سرب، کادمیم، مس و روی می‌شود (Oyanedel & Smith 2006). همچنین در مطالعه دیگر مشاهده شد که افزایش میزان سورفکتانت معادل دو برابر ظرفیت تبادل کاتیونی به بنتونیت منجر به آبریز شدن بنتونیت شد و این مسئله نیز در کاهش جذب سرب تاثیرگذار است (Cruz Guzman et al., 2006). مطالعات دیگر نیز گزارش کرده‌اند که جذب سرب عموماً ناشی از تبادل یونی و کمپلکس سطحی است (Burham et al., 2016; Zou et al., 2019). مطالعات نشان داده‌اند که جذب سرب بوسیله رس اصلاح شده با سورفکتانت‌های آلی می‌تواند از طریق دو مکانیسم مختلف رخ دهد. مکانیسم اول تشکیل کمپلکس‌های برون کره‌ای از طریق جاذبه‌های الکترواستاتیکی بین یون‌های فلزی و بارهای دائمی منفی است که حد واسط سطح جاذب و فلز سرب یک ملکول آب است و در این شرایط سرب به راحتی با کاتیون‌های پتاسیم و سدیم جایگزین می‌شود (El Bayaa et al., 2010; Hamidpour et al., 2009). مکانیسم دوم ایجاد کمپلکس‌های درون کره‌ای از طریق گروه‌های Al-O- و Si-O- در لبه‌های ذرات رس است و سرب بدون واسط به سطح جاذب متصل شده و گروه‌های هیدروکسیل سطح رس‌ها عامل اصلی این پیوند است که به مراتب قوی‌تر از کمپلکس برون کره‌ای بوده و به قدرت یونی محیط هم بستگی ندارد (El Bayaa et al., 2010; Hamidpour et al., 2009). اگر مکانیسم اول، مکانیسم اصلی جذب سرب باشد با نتایج مطالعه ما مطابقت دارد زیرا با اصلاح رس با سورفکتانت آلی بار مثبت در رس افزایش یافته در نتیجه باعث کاهش جذب سرب که دارای بار مثبت است، می‌شود. البته برخی از مطالعات دیگر نتایج متناقضی را بدست آورده‌اند و این پژوهشگران مکانیسم دوم جذب و تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای را به عنوان مکانیسم اصلی جذب سرب توسط رس‌های اصلاح شده در نظر گرفته‌اند (El Bayaa et al., 2009; Foo & Hameed et al., 2010). لذا تکرار این مطالعات و بررسی مکانیسم‌های جذب و عوامل موثر بر جذب توسط پژوهشگران متعدد ضروری می‌باشد.

بین لایه‌ای و مورفولوژی رس‌های اصلاح شده، بسته به میزان غلظت سورفکتانت در فضای بین لایه‌ای رس اصلاح شده به شدت تغییر می‌یابد (Ltfi et al., 2018; Abolhasani et al., 2017). تصاویر SEM موجود در شکل ۳ ب نشان می‌دهد که رس مونتموریلونیت با HDTMA با موفقیت اصلاح شده است.

تاثیر غلظت اولیه سرب بر ظرفیت جذب سرب

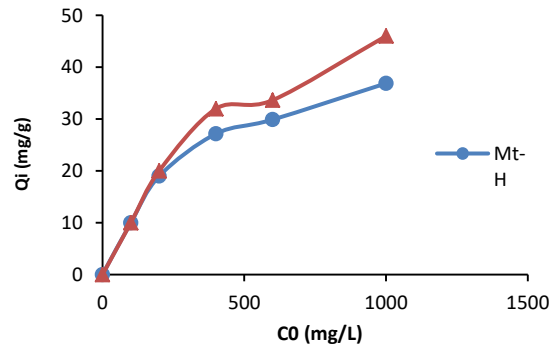
همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه سرب مقدار جذب سرب (Q_t) افزایش یافت. ظرفیت جذب سرب در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب برای هر دو رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) ۱۰ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد و با افزایش غلظت اولیه سرب به ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) به ترتیب به ۴۶ و ۳۶/۸۸ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. این افزایش جذب، بدلیل اشباع مکان‌های جذب روی جاذب‌ها با افزایش غلظت اولیه سرب و از طرفی افزایش نیروی محرکه یون‌های سرب به سمت جایگاه‌های جذب فعال و در نتیجه افزایش یون‌های جذب شده در واحد جرم جاذب‌ها است (Humelnicu et al., 2011; Ozdes et al., 2011). در این مطالعه مشاهده شد که جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) بیشتر از رس اصلاح شده (Mt-H) است. در مطالعات دیگر توانایی جذب کاتیون‌هایی مانند سرب، کادمیم، مس و روی توسط بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت‌های آلی از قبیل هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید و بنزیل تری اتیل آمونیوم بررسی و گزارش شد که با افزایش میزان سورفکتانت‌ها از ۲۵ به ۱۰۰ درصد ظرفیت تبادل کاتیونی، جذب این کاتیون‌ها کاهش یافته است (Oyanedel & Smith 2006). در مطالعه حاضر نیز از رس مونتموریلونیتی که به میزان دو برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس با سورفکتانت اصلاح شده بود استفاده و کاهش جذب سرب توسط رس اصلاح شده (Mt-H) مشاهده شد. به عقیده برخی محققان با افزایش میزان سورفکتانت بار سطحی رس مثبت شده و نقطه صفر بار الکتریکی (ZPC) افزایش یافته و سبب کاهش جذب فلزات

(H)، مدل فروندلیچ بهتر از مدل لانگمویر با داده‌های تجربی تطبیق دارد (جدول ۱).



شکل ۵. نمودارهای مربوط به مدل‌های همدمای جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

مدل لانگمویر با توصیف جذب سطحی تک‌لایه ارتباط داشته، اما مدل فروندلیچ با جذب چندلایه مرتبط است. بر اساس داده‌های جدول ۱ در مدل فروندلیچ مقدار پارامتر n برای هر دو جاذب مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) بین صفر تا یک متغیر و معیاری از شدت جذب است، بر اساس گزارشات پژوهشگران وقتی که این مقدار در محدوده صفر تا یک بدست آید نشان دهنده افزایش انرژی پیوند، تراکم سطح و مطلوب بودن جذب سرب توسط جاذبها است (Foo & Hameed, 2010; Dinh et al., 2019). همچنین مقادیر پارامتر n بعد از اصلاح از ۰/۱۸۹ به ۰/۱۶۰ کاهش یافته است که نشان دهنده افزایش قدرت جذب سرب توسط رس اصلاح شده (Mt-H) است (جدول ۱). علاوه بر این، مقدار حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه لانگمویر (Q_{max}) در رس اصلاح شده ۳۲/۵۴ میلی‌گرم بر گرم بوده که کمتر از رس اصلاح‌نشده (۴۹/۵۴ میلی‌گرم بر گرم) است (جدول ۱) که نشان دهنده کاهش ظرفیت جذب سرب بوسیله رس اصلاح شده (Mt-H) نسبت به جاذب مونتموریلونیت (Mt) است. همچنین ثابت فروندلیچ است که ظرفیت جذب را نشان داده و نمایانگر معیاری از سطح جاذب است، که در این مطالعه K_F در رس اصلاح شده (Mt-H) نسبت به رس مونتموریلونیت (Mt) از ۱۴/۲۳ به ۱۲/۶۲ کاهش یافت (جدول ۱). این مقادیر با روند بدست آمده در مقدار حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر (Q_{max}) مطابقت دارد. K_L ثابت تعادل لانگمویر است که با انرژی آزاد جذب سطحی مرتبط است و میل ترکیبی جاذب و جذب‌شونده را نشان می‌دهد (Foo & Hameed, 2010). در این پژوهش K_L در دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) به ترتیب ۰/۰۲۲ و ۰/۱۲۷ بدست آمد (جدول ۱) که نشان دهنده این مطلب است که رس اصلاح شده (Mt-H) سرب را با قدرت بیشتری نگه می‌دارد.



شکل ۴. تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف سرب (C_0) بر ظرفیت جذب سرب (Q_i) توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

همدمای جذب سرب

نمودارهای همدمای غیرخطی جذب سرب توسط دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) در دمای ۳۰ درجه سلسیوس در شکل ۵ نشان داده شده و پارامترهای غیرخطی در جدول ۱ آمده است. همدمای جذب سطحی معیاری مهم برای بهینه‌سازی استفاده از مواد جاذب است چون طبیعت برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده را توضیح می‌دهد. بنابراین، تحلیل داده‌های تجربی به دست آمده از حالت تعادل با استفاده از هر کدام از معادلات نظری یا تجربی برای طراحی عملی و اجرای موارد جذب سطحی مفید است. شکل غیرخطی نمودار لانگمویر به‌صورت زیر است:

$$Q_e = \frac{Q_{L_{max}}}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

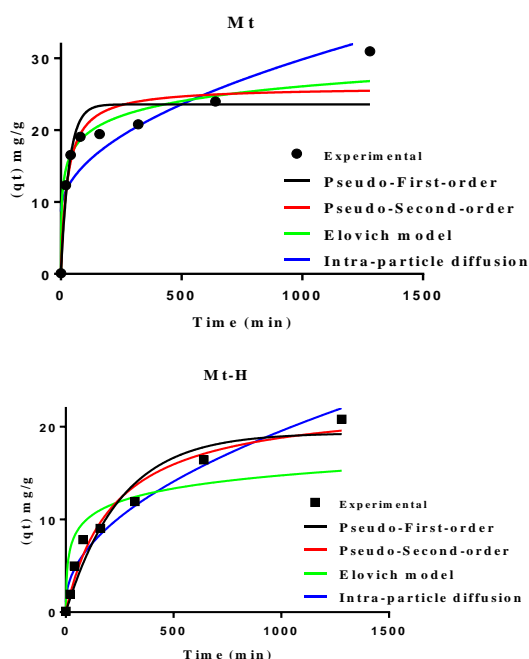
که در آن K_L و Q_{max} (میلی‌گرم بر گرم) به ترتیب ثابت لانگمویر و ظرفیت جذب سطحی تک‌لایه بوده و C_e (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت تعادلی سرب در فاز مایع است. مدل فروندلیچ یک معادله تجربی بوده که شکل غیرخطی آن به‌صورت زیر است:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

که در آن Q_e (میلی‌گرم بر گرم) مقدار جذب سرب در حالت تعادل بوده؛ K_F و n به ترتیب ثابت‌های فروندلیچ مربوط به ظرفیت جذب سطحی و شدت جذب سطحی هستند. ضرایب جذب سطحی محاسبه شده از دو مدل فوق در جدول ۱ نشان داده شدند.

با توجه به شکل همدمای جذب (شکل ۵) به نظر می‌رسد که در مورد جذب سرب بوسیله رس مونتموریلونیت (Mt)، مدل لانگمویر بهتر از مدل‌های فروندلیچ با داده‌های تجربی تطبیق دارد، زیرا این مدل دارای مقادیر R^2 (۰/۷۹۶) بزرگ‌تر و SE (۱/۱۸) کوچک‌تری نسبت به مدل فروندلیچ می‌باشد. از سوی دیگر، در خصوص جذب سرب بوسیله رس اصلاح شده (Mt-H)

در شکل ۷ مدل‌های مختلف سینتیک (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای) برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) نشان داده شده است. ثابت‌ها، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) حاصل از برازش مدل‌های مختلف سینتیک بر داده‌های جذب سرب بوسیله دو جاذب نیز در جدول ۲ بطور خلاصه آورده شده است. جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) بهترین برازش را با مدل الوویچ نشان داد (شکل ۷). در مطالعات دیگر، مدل الوویچ به عنوان بهترین مدل برای توصیف جذب سرب بوسیله موردنیت طبیعی و جذب کادمیوم شناخته شده است (Wang et al., 2008). پژوهشگران گزارش کردند زمانی که جذب شیمیایی فرایند درگیر در جذب باشد، مدل الوویچ ممکن است داده‌های آزمایش را به خوبی توصیف کند (Ho & Mckay, 2002). ثابت α مدل الوویچ ثابت سرعت اولیه جذب است که در این پژوهش برای رس مونتموریلونیت (Mt) بزرگ‌تر از رس اصلاح شده (Mt-H) بود (جدول ۲).



شکل ۷. نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی برازش یافته بر داده‌های جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

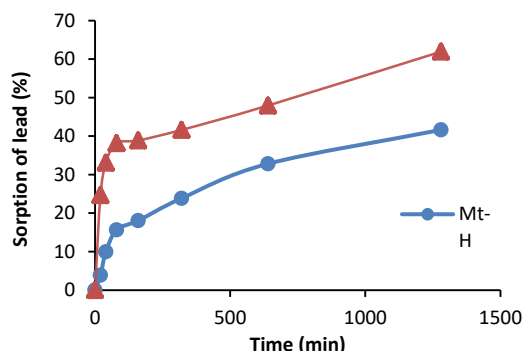
جذب سرب (II) توسط رس اصلاح شده (Mt-H) بهترین برازش را با مدل پخشیدگی درون ذره‌ای نشان داد (شکل ۸). وقتی که سینتیک جذب به پخشیدگی درون ذره‌ای وابسته باشد، با پیشرفت جذب جایگاه‌های جذب به تدریج پر شده و از سرعت جذب کاسته می‌شود (Su et al., 2011). در این مدل پارامتر I در رس اصلاح شده (Mt-H) نسبت به رس مونتموریلونیت (Mt) از مقدار ۸/۴۷ به ۰/۹ کاهش یافت که نشان

جدول ۱. پارامترهای هم‌دمای جذب فروندلیچ و لانگمویر جهت جذب سطحی سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

مدل هم‌دمای	جاذب	
	رس اصلاح شده (Mt-H)	رس مونتموریلونیت (Mt)
لانگمویر		
$Q_{max}^{cal} (mg g^{-1})$	۲۲/۵۴	۴۹/۵۴
$K_L (L mg^{-1})$	۰/۱۲۷	۰/۰۲۲
R^2	۰/۸۵۱	۰/۷۹۶
SE	۵/۸۸	۱۱/۱۸
فروندلیچ		
$K_F (mg g^{-1})$	۱۲/۶۲	۱۴/۲۳
n	۰/۱۶۰	۰/۱۸۹
R^2	۰/۸۸۷	۰/۶۹۶
SE	۵/۱۳	۱۱/۲۱

سینتیک جذب سرب

شکل ۶ تأثیر مدت زمان جذب را بر حذف سرب توسط دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶ مشاهده می‌شود که درصد جذب سرب بوسیله هر دو جاذب در شروع واکنش بالا بوده و پس از آن درصد جذب به تدریج کم می‌شود. بر اساس نتایج، حدود ۴۰٪ از یون‌های سرب (II) در ۸۰ دقیقه نخست واکنش توسط رس مونتموریلونیت (Mt) جذب شده‌اند. در ادامه، با افزایش مدت زمان جذب از ۸۰ دقیقه به ۱۲۸۰ دقیقه، درصد حذف سرب به تدریج از حدود ۴۰٪ به ۶۲٪ افزایش یافته است (شکل ۶)، در حالی که جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت اصلاح شده (Mt-H) پس از ۱۲۸۰ دقیقه به حدود ۴۰٪ رسیده است (شکل ۶). نتایج نشان می‌دهد که این جاذب‌ها به مدت زمان بیشتری برای رسیدن فرایند جذب سرب به حالت تعادل نیاز دارند و در بین این دو جاذب، رس اصلاح شده (Mt-H) به زمان بیشتری برای برقراری تعادل نیاز دارد که با نتایج برخی از پژوهشگران دیگر مطابقت دارد (Jovic et al., 2010).



شکل ۶. تأثیر زمان تماس بر جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، رس مونت‌موریلونیت توسط سورفکتانت کاتیونی (HDTMA) اصلاح و تغییرات ساختار آن با روش‌های مختلفی مانند XRD، SEM، FT-IR بررسی شد. نتایج این مطالعه افزایش فاصله بین لایه‌های رس مونت‌موریلونیت از ۱۱ به ۱۹/۷ آنگستروم و ورود ملکول‌های آلی به فضاها و سطوح بین لایه‌های پس از اصلاح رس مونت‌موریلونیت با سورفکتانت آلی (HDTMA) را نشان داد. همچنین در مطالعات جذب تأثیر مدت زمان جذب بر حذف سرب توسط دو جاذب نشان داد که جذب سرب توسط جاذب مونت‌موریلونیت (Mt) بهترین برآزش را با مدل الویج دارد، که نشان می‌دهد مرحله محدود کننده سرعت جذب، جذب شیمیایی است. اما رس اصلاح شده (Mt-H) بهترین برآزش را با مدل پخشیدگی درون ذره‌ای نشان داد. بر اساس بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب، مدل هم‌دمای جذب لانگمویر برای جذب سرب توسط مونت‌موریلونیت (Mt) بهتر از مدل فروندلیچ با داده‌های تجربی مطابقت داشت. در حالی که، حذف سرب توسط رس اصلاح شده (Mt-H) به خوبی با مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی ($R^2=0/887$) مطابقت نشان داد. نتایج این پژوهش نشان داد که مقدار حداکثر ظرفیت جذب سطحی سرب محاسبه شده از مدل لانگمویر $32/54$ میلی‌گرم بر گرم بود که کمتر از رس اصلاح‌نشده با مقدار $49/54$ میلی‌گرم بر گرم است که نشان دهنده ظرفیت جذب کمتر رس اصلاح شده (Mt-H) برای جذب سرب است، زیرا مکان‌های با بار منفی رس‌ها بوسیله سورفکتانت‌های کاتیونی مسدود شده است. با افزایش غلظت اولیه سرب و زمان تماس، مقدار درصد حذف سرب افزایش یافت. در این مطالعه ثابت تعادل لانگمویر (K_L) که میل ترکیبی جاذب‌ها و سرب را نشان می‌دهد در دو جاذب رس مونت‌موریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H) به ترتیب $0/022$ و $0/127$ بدست آمد که نشان دهنده این است که رس اصلاح شده، سرب را با قدرت بیشتری نگاه می‌دارد. بنابراین، اگر بتوان تغییراتی را در رس اصلاح شده (Mt-H) ایجاد کرد که ظرفیت جذب نیز زیاد شود، یک رس اصلاح شده بسیار کارآمد جهت حذف سرب از محیط زیست می‌باشد.

دهنده اهمیت بیشتر پخشیدگی درون ذره‌ای در رس‌های اصلاح شده (Mt-H) است. زیرا هر چه پارامتر I در مدل پخشیدگی درون ذره‌ای کوچک‌تر باشد نشان دهنده این است که پخشیدگی درون ذره‌ای نسبت به انتشار سطحی به‌عنوان مرحله محدود کننده سرعت، نقش بیشتری دارد (Boparai et al., 2011).

بر اساس اطلاعات موجود در جدول ۲ مقادیر ثابت سرعت مدل سینتیک شبه مرتبه اول (K_1) و شبه مرتبه دوم (K_2) پس از اصلاح رس مونت‌موریلونیت با سورفکتانت‌های آلی کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش سرعت جذب سرب بوسیله رس اصلاح شده (Mt-H) و همچنین نشان دهنده مدت زمان بیشتر برای رسیدن فرایند جذب به تعادل می‌باشد. مقدار کوچک‌تر سرعت جذب اولیه (h) برای رس‌های اصلاح شده (Mt-H) به مقدار $0/105$ نسبت به رس مونت‌موریلونیت (Mt) با مقدار $0/948$ نشان دهنده سرعت کمتر جذب سرب بوسیله رس‌های اصلاح شده (Mt-H) است (جدول ۲).

جدول ۲. پارامترهای سینتیک جذب سطحی سرب (II) توسط رس مونت‌موریلونیت (Mt) و رس اصلاح شده (Mt-H)

مدل سینتیک	جاذب	
	رس مونت‌موریلونیت (Mt)	رس اصلاح شده (Mt-H)
شبه مرتبه اول		
qe (mg g ⁻¹)	۲۳/۵۹	۱۹/۳۲
K ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	۰/۰۲۹	۰/۰۳۹
R ²	۰/۸۴۸	۰/۹۴۳
SE	۳/۷۹	۱/۸۱۷
شبه مرتبه دوم		
qe (mg g ⁻¹)	۲۶/۰۳	۲۲/۹۳
K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۰۲
h (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	۰/۹۴۸	۰/۱۰۵
R ²	۰/۹۰۸	۰/۹۷۰
SE	۲/۹۴۳	۱/۳۰۲
الویج		
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	۱۹/۲۹	۲/۸۱۵
β (g mg ⁻¹)	۰/۳۳۶	۰/۴۹۰
R ²	۰/۹۴۸	۰/۷۲۶
SE	۲/۲۱۸	۳/۹۹۰
پخشیدگی درون ذره‌ای		
K _i (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	۰/۶۷۶	۰/۵۸۹
I	۸/۴۷۰	۰/۹۰۰
R ²	۰/۷۸۷	۰/۹۷۴
SE	۴/۴۹	۱/۲۱

Reference:

- Abolhasani, M. Z., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorassani, R. 2017. Synthesis of organo-montmorillonite and its effect on soil urease and L-glutaminase activities, *Erusian Soil Science*, 50, 613-619. <http://doi.10.1134/S1064229317050027>.
- Alabarse, F. G., Conceicao, R. V., Balzaretto, N. M., Schenato, F., & Xavier, A. M. (2011). In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. *Applied Clay Science*, 51, 202–208. <http://doi.10.1016/j.clay.2010.11.017>.
- Ali, S. A., Kazi, I. W., & Ullah, N. (2015). New chelating ion-exchange resin synthesized via the cyclopolymerization protocol and its uptake performance for metal ion removal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 9689–9698. <http://doi.10.1021/acs.iecr.5b02267>.

- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>.
- Boskabady, M., Marefati, N., Farkhondeh, T., Shakeri, F., Farshbaf, A., & Boskabady, M. H. (2018). The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review. *Environmental International*, 120, 404–420. <http://doi.10.1016/j.envint.2018.08.013>.
- Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., & Filippidis, A. (2013). Spectroscopic and thermal study of bentonites from Milos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47, 2020–2029. <http://doi.10.12681/bgsg.11030>.
- Burham, N., & Sayed, M., (2016). Adsorption behavior of Cd^{2+} and Zn^{2+} onto natural Egyptian bentonitic clay. *Minerals*, 6, 129. <https://doi.org/10.3390/min6040129>.
- Chen, Y. G., Liao, R. P., Yu, C., & Yu, X. (2020). Sorption of Pb (II) on sodium polyacrylate modified bentonite. *Advanced Powder Technology*, 31, 3274–3286. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06.011>.
- Cruz-Guzman, M., Celis, R., Hermosin, M. C., Koskinen, W. C., Nater, E. A., & Cornejo, J. (2006). Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 215–221. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0131>.
- Dehmani, Y., Alrashdi, A. A., Lgaz, H., Lamhasni, T., Abouarnadasse, S., & Chung, I. M. (2020). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): mechanism exploration from both experimental and theoretical studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 5474–5486. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.026>.
- Dinh, V. P., Le, N. C., Tuyen, L. A., Hung, N. Q., Nguyen, V. D., & Nguyen, N. T. (2018). Insight into adsorption mechanism of lead (II) from aqueous solution by chitosan loaded MnO_2 nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 207, 294–302. <http://doi.10.1016/j.matchemphys.2017.12.071>.
- Dinh, V. P., Tran, N. Q., Le, N. Q. T., Tran, Q. H., Nguyen, T. D., & Le, V. T. (2019). Facile synthesis of $FeFe_2O_4$ magnetic nanomaterial for removing methylene blue from aqueous solution. *Progress in Natural Science: Materials International*, 29, 648–654. <http://doi.10.1016/j.pnsc.2019.11.009>.
- Dinh, V. P., Xuan, T. D., Hung, N. Q., Luu, T. T., Do, T. T. T., Nguyen, T. D., Nguyen, V. D., Anh, T. T. K., Tran, N. Q. (2021). Primary biosorption mechanism of lead (II) and cadmium (II) cations from aqueous solution by pomelo (Citrus maxima) fruit peels. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 63504–63515. <http://doi.10.1007/s11356-020-10176-6>.
- Du, S., Wang, L., Xue, N., Pei, M., Sui, W., & Guo, W. (2017). Polyethyleneimine modified bentonite for the adsorption of amino black 10B. *Journal of Solid State Chemistry*, 252, 152–157. <http://doi.10.1016/j.jssc.2017.04.034>.
- El-Bayaa, A. A., Badawy, N. A., & AlKhalik, E. A. (2009). Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1204–1209. <http://doi.10.1016/j.jhazmat.2009.05.100>.
- Esmaeili, A., & Eslami, H. (2019). Efficient removal of Pb (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto a native natural bentonite. *MethodsX*, 10, 1979–1985. <http://doi:10.1016/j.mex.2019.09.005>.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- Ghazi, A. M., & Millette, J. R. (1964). 4 - lead. In: Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), *Environmental Forensics*. Academic Press, Burlington, pp. 55–79.
- Gupta, S. S., & Bhattacharyya K. G. (2006). Removal of Cd (II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly (oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, B128, 247–257. <https://doi.10.1016/j.jhazmat.2005.08.008>.
- Hamidpour, M. M., Afyuni, M., Kalbasi, A. H., (2010). Mobility and plant availability of Cd (II) and Pb (II) adsorbed on zeolite and bentonite. *Applied Clay Science*; 48, 342–348. <https://doi.10.1016/j.clay.2010.01.004>.
- Ho, Y. S. & Mckay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper on to peat. *Adsorption Science and Technology*, 20(8), 797–815. <https://doi.10.1260/026361702321104282>.
- Ho, Y.S. & Mckay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., Gao, L., & Zhang, Y. (2017). Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 266–276. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.028>.
- Humelnicu, D., Dinu, M. V., & Dragan, E. S. (2011). Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 185:447–455. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.053>

- Iriel, A., Marco-Brown, J. L., Diljkan, M., Trinelli, M. A., Santos Afonso, M., & Fernandez Cirelli, A. (2019). Arsenic adsorption on iron-modified montmorillonite: kinetic equilibrium and surface complexes. *Environmental Engineering Science*, 37(1). <https://doi.org/10.1089/ees.2019.0220>.
- Jovic, J. N., Milutinovic Nikolic, A., Bankovic, P., Mojovic, Z., & Zunic, M. (2010). Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of acid Orange 10 and lead ions. *Applied Clay Science*, 47, 452–456. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.005>.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorptiongeloster stoffe. *Handlingar*, 24, 1-39. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>.
- Ltifi, I., Ayari, F., Chehimi, D. B. H., & Ayadi, M. T. (2018). Physicochemical characteristics of organophilic clays prepared using two organo-modifiers: alkylammonium cation arrangement models. *Applied Water Science*, 8(3). <http://doi.org/10.1007/s13201-018-0732-8>.
- May, G. J., Davidson, A., & Monahov, B. (2018). Lead batteries for utility energy storage: a review. *Journal of Energy Storage*, 15, 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>
- Michot, L. J., & Villi, E. F. (2006). Chapter 12.9 surface area and porosity. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*. Elsevier, pp. 965–978. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01035-4](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01035-4).
- Oyanedel, C. V. A., & Smith, J.A. (2006). Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1102–1114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.051>.
- Ozcan, A. S., Gok, O., & Ozcan, A. (2009). Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 499–509. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.002>.
- Ozdes, D., Duran, C., & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92, 3082-3090. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.022>.
- Paff, S. W., & Bosilovich, B. E. (1995). Use of lead reclamation in secondary lead smelters for the remediation of lead contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 139–164. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00070-W](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894(94)00070-W).
- Santhosh, C., Nivetha, R., Kollu, P., Srivastava, V., Sillanpaa, M., Grace, A. N., & Bhatnagar, A., (2017). Removal of cationic and anionic heavy metals from water by 1D and 2D-carbon structures decorated with magnetic nanoparticles. *Scientific Reports*, 7, 14107. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14461-2>.
- Silman, H., & Fry, M. F. E. (1947). The lead plating of bronze bearing surfaces for high pressure fuel pumps. *Transactions of the IMF*, 23, 43–58. <https://doi.org/10.1080/00202967.1947.11869486>.
- Silva Valenzuela, M. G., Hui, W. S., & Valenzuela-Diaz, F. R. (2016). FTIR Spectroscopy of some Brazilian clays. In: Ikhmayies, S. J., Li, B., Carpenter, J. S., Hwang, J. Y., Monteiro, S. N., Li, J., Firrao, D., Zhang, M., Peng, Z., Escobedo-Diaz, J. P., & Bai, C. (Eds.), *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016*. Springer International Publishing, pp. 227–234. <http://doi.org/10.1007/978-3-319-48210-1-27>.
- Su, J., Huang, H., Jin, X., Lu, X., & Chen, Z. (2011). Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 185:63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.122>.
- Wang, X. S., He, L., Hu, H. Q. & Wang, J. (2008). Effect of temperature on the Pb (II) removal from single aqueous solution by a locally natural mordenite: Equilibrium and kinetic modelling. *Separation Science and Technology*, 43, 908-922. <https://doi.org/10.1080/01496390701870697>.
- Zbair, M., Anfar, Z., & Ahsaine, H. A. (2019). Reusable bentonite clay: modelling and optimization of hazardous lead and p-nitrophenol adsorption using a response surface methodology approach. *RSC Advances*, 9, 5756–5769. <https://doi.org/10.1039/C9RA90016K>.
- Zhou, Q., He, H. P., Zhu, J. X., Shen, W., Frost, R. L., & Yuan, P. (2008). Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite implications for water purification. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1025–1032. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.009>.
- Zou, C., Jiang, W., Liang, J., Sun, X., & Guan, Y. (2019). Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption on magnetic bentonite. *Environmental Science and Pollution Control Services*, 26, 1315–1322. <http://doi.org/10.1007/s11356-018-3652-0>.