

## ساخت نانو و میکرو رس‌های آلی بنتونیت با استفاده از سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری‌متیل‌آمونیم بروماید و بررسی راندمان جذب و رهاسازی نیترات توسط آنها در محیط‌های آبی

فریبا نعمتی شمس آباد<sup>۱</sup>، حسین ترابی گل‌سفیدی<sup>۲\*</sup> و امیرمحمد ناجی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه شاهد، تهران

۲. استادیار، گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه شاهد، تهران

۳. استادیار، گروه اصلاح نباتات و بیوتکنولوژی، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه شاهد، تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۵/۷/۲۴ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۷/۲۸)

### چکیده

رس‌های آلی کانی‌های رسی طبیعی هستند که با مواد پلیمری، اصلاح شده و برای اهداف خاصی استفاده می‌شوند. این تبادل باعث بازماندن دائم لایه‌های رس و ایجاد تخلخل بیشتر و افزایش سطح بین لایه‌ها جهت تبادل می‌شوند. این مطالعه به منظور بررسی راندمان جذب و رهاسازی نیترات توسط رس بنتونیت ایرانی (اراک) اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دی‌سیل تری‌متیل‌آمونیم بروماید (HDTMA-Br) در دو اندازه میکرو و نانومتر و در دو سطح سورفکتانت ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی، در سطوح ۰، ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌مولار نیترات و رهاسازی در دو غلظت ۶ و ۲۰ میلی‌مولار نیترات در زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵ دقیقه و ۱، ۲، ۸ و ۱۶ ساعت به صورت طرح فاکتوریل در قالب طرح پایه‌ی کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات بنتونیت آلی قادر هستند در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC، محلول‌های آبی آلوده به نیترات در غلظت‌های ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌مولار را با راندمان به ترتیب، ۹۶، ۹۴، ۹۱، ۹۰، ۸۴، ۷۶ و ۶۸ درصد، جذب و پالایش نمایند در حالی که این راندمان برای میکرو بنتونیت‌های آلی به ترتیب، ۸۷، ۹۲، ۸۹، ۸۶، ۷۴، ۸۰ و ۶۸ درصد می‌باشد. سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC در هر دو ذره نانو و میکرو بنتونیت آلی، راندمان بسیار بهتری را نسبت به سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC، دارا می‌باشد. نتایج نشان داد که سطح غلظت سورفکتانت دارای اختلاف معنی‌داری ( $p \leq 0/01$ ) در جذب و رهاسازی نیترات است در حالی که اندازه ذرات اختلاف معنی‌داری ( $p \leq 0/01$ ) نداشتند، اما نانو بنتونیت آلی در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی و غلظت‌های اولیه کم نیترات دارای بالاترین راندمان جذب (۹۶ درصد) و حداقل رهاسازی (۳/۷ درصد) می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: بنتونیت اصلاح شده، سورفکتانت کاتیونی، رس آلی، گنجایش تبادل کاتیونی

### مقدمه

رس یک ماده طبیعی است که از شکستن و تجزیه شیمیایی سنگ‌های آذرین به اندازه ذرات کمتر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر (۲ میکرون) تشکیل شده است، ضمن اینکه امکان تشکیل رس در محیط خاک نیز از طریق تغییر شکل ساده و پیچیده‌ی کانی‌های اولیه و ثانویه وجود دارد. برخی از رس‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند بالا بودن سطح ویژه، گنجایش تبادل کاتیونی بالا، قدرت انبساط بالا، در بعضی موارد کم بودن نیروی بین لایه‌ای و غیره کاربرد بسیار گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند (Ranjbaran *et al.*, 2013; Bhattacharya and Aadhar, 2014).

بنتونیت عمدتاً از مونت موریلونیت تشکیل شده و از نوع کانی‌های آلومینوسیلیکاتی ورقه‌ای انبساط پذیر است و از دو ورقه پیوسته چهاروجهی سیلیکاتی که یک ورقه هشت‌وجهی آلومینمی را احاطه (ساندویچ) کرده، تشکیل شده است. به علت وقوع جایگزینی هم شکل در اتم‌های مرکزی چهار و یا هشت‌وجهی توسط کاتیون‌های با ظرفیت کمتر، بار منفی دائمی در سطوح آنها ایجاد می‌شود که بوسیله کاتیون‌های معدنی مثل کلسیم و سدیم خنثی می‌شوند. این کاتیون‌های معدنی می‌توانند با سورفکتانت‌های کاتیونی مبادله و باعث ایجاد بنتونیت آلی (ارگانوبنتونیت) شوند. (Reid-Soukup and Ulery, 2002; Zhu *et al.*, 2009).

رس‌های آلی کانی‌های رسی طبیعی هستند که با مواد پلیمری، اصلاح شده و برای اهداف خاصی استفاده می‌شوند.

سطح رس‌ها آنها را به رس‌آلی تبدیل و برای جذب و پالایش آنیون‌ها در محیط‌های آبی استفاده کرد. این تغییر با فرارگیری نوعی سورفکتانت کاتیونی در بین لایه‌های رس صورت می‌گیرد. آماده‌سازی و ساخت رس‌های اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی آلی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم با رس‌های هالوسیت، کائولینیت و بنتونیت جهت پالایش محیط آبی از نیترات مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس قبل و بعد از آلی شدن رس جهت تأیید ورود ترکیب آلی به درون لایه‌های رس مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که رس‌های طبیعی در مقابل جذب نیترات بی‌اثر بودند اما هنگامی که با سورفکتانت کاتیونی اصلاح شدند، پتانسیل استفاده به‌عنوان اصلاح‌کننده آلاینده‌های آنیونی پیدا کرده‌اند. بنتونیت آلی توانایی بالاتری نسبت به سایر رس‌های آلی جهت جذب نیترات داشته است (Xi *et al.*, 2010).

آماده‌سازی و سنتز مونت‌وریلونیت آلی با سورفکتانت ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (CTAB) با گنجایش تبادل کاتیونی ۶۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم و غلظت ۰/۳ مولار ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید مورد مطالعه قرار گرفت. مورفولوژی سطحی نانو رس تهیه‌شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ترکیب شیمیایی و میکروگراف آن توسط تکنیک تغییر شکل فوریر طیف‌سنجی مادون‌قرمز (Fourier Transform-IR) مورد بررسی قرار گرفت. افزایش فاصله مبنای مونت‌وریلونیت-CTAB با دستگاه پراش اشعه ایکس به علت ورود مواد آلی به لایه‌های مونت‌وریلونیت، مورد تأیید قرار گرفت. همچنین مطالعات حرارتی رس آلی با استفاده از روش آنالیز توزین حرارتی (TGA) نشان‌دهنده تغییر پایداری حرارتی از سدیم مونت‌وریلونیت به سدیم مونت‌وریلونیت مخلوط شده با کاتیون آلی (سورفکتانت CTAB) بوده است (Bhattacharya and Aadhar, 2014).

نتایج تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس مونت‌وریلونیت آلی با سورفکتانت هگزادسیل‌پیریدینیوم کلراید نشان داد که بعد c کانی مونت‌وریلونیت از ۱۲/۲۹ آنگستروم قبل از آلی شدن به ۴۰/۲۷ آنگستروم افزایش یافته است. راندمان جذب مونت-موریلونیت آلی برای آنیون‌های نیترات و پرکلرات به ترتیب ۰/۶۷ و ۱/۱۱ میلی‌مول بر گرم گزارش شده است (Bagherifam *et al.*, 2014).

از رس‌های آلی بنتونیت با سورفکتانت آلی هگزادسیل-تری‌آمونیم جهت جذب سرب و کلروبنزن (Lee, *et al.*, 2002)، حذف اکسی آنیون‌های معدنی نیترات و کرومات در فاضلاب (Aroke, *et al.*, 2014)، جذب فسفر از محیط‌های آبی

ترکیب آلی که به‌صورت یک کاتیون آلی (سورفکتانت کاتیونی) است با کاتیون‌های سطح رس مبادله و جایگزین آنها می‌شوند. پس از انجام این تبادل، ترکیبات آلی به گونه‌ای آرایش می‌یابند (دوگانه) که سر مثبت آنها قادر به جذب آنیون و ایضاً مبادله‌ی آنهاست؛ بنابراین این جایگزینی باعث بازماندن دائم لایه‌های رس و ایجاد تخلخل بیشتر و افزایش سطح بین لایه‌ها جهت تبادل می‌شود. جذب و نگهداری ترکیبات آلی غیرقطبی بر روی رس‌ها بوسیله عواملی از قبیل نوع مولکول‌های آلی در کمپلکس و مولکول‌های آلی جذب شده، نوع حلال و نوع میزبان رس و شکل و اندازه مولکول‌های آلی کنترل می‌شود. علاوه بر میزان CEC که تأثیر زیادی روی جذب ترکیبات غیر یونی دارد، اندازه کاتیون و بار لایه‌ای نیز بر این پدیده مؤثر می‌باشد (Jaynes and Boyd, 1991a, b; Xu and Boyd, 1994; Sheng *et al.*, 1996). رس‌های آلی را می‌توان به دو گروه جاذب و آلی دوست (اورگانوفیلیک) طبقه‌بندی کرد (Boyd and Jaynes, 1994). رس‌های آلی جاذب، بوسیله تبادل کاتیون‌های بومی (همراه رس) با کاتیون‌های کوچک آمونیم نوع چهارم مثل تری‌متیل-آمونیم (TMA<sup>+</sup>) و تری‌متیل‌فنیل‌آمونیم (TMPA<sup>+</sup>) ایجاد می‌شوند. با انجام این فرایند، بخشی از لایه‌های رس به‌صورت دائمی باز شده و باعث بوجود آمدن ریزتخلخل (میکروپروزیته) و زیاد شدن مساحت سطوح بین لایه‌ای می‌شود. اما رس‌های آلی دوست بوسیله تبادل کاتیون‌های آلی بزرگ که معمولاً دارای بیش از ۱۰ اتم کربن در گروه‌های هیدروکربن آلکیل خود هستند می‌توانند رس‌های ورمیکولیت و یا اسمکتیت را از حالت آبدوست به آلی‌دوست تبدیل نمایند (Malla, 2002).

رس‌های آلی دارای کاربردهای متنوعی می‌باشند، از جمله آنها می‌توان به حذف آنیونی، حذف عناصر سنگین، حوزه‌هایی مانند پزشکی، ساخت مواد آرایشی و بهداشتی، تصفیه فاضلاب، روانکاری روغن‌های مصرفی و گریس‌ها، ریخته‌گری، آسیاب، حامل دارو و علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها، صنعت لاستیک و پلاستیک، سیمان و در نانوکامپوزیت‌ها اشاره کرد (Bhattacharya and Aadhar, 2014; Lima-Guerra *et al.*, 2014; Nawani *et al.*, 2007).

به دلیل بار منفی نیترات و عدم تمایل ذرات خاک به جذب آن به واسطه‌ی غالب بودن بارهای منفی، مقادیر زیادی نیترات از نیمرخ خاک خارج و وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. استفاده از رس‌ها به‌عنوان یک منبع طبیعی قابل‌دسترس، سالم و ارزان برای حذف نیترات، امروزه مورد توجه محققین و صنعت قرار گرفته است. اغلب رس‌ها در حالت طبیعی دارای خصوصیت آنیون‌گریزی بوده ولی می‌توان با تغییر در

(1982). CEC نانو و میکرو بنتونیت به ترتیب ۱۰۳ و ۸۶ سانتی-مول بار بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. پس از ساخت رس‌های آلی، جهت اطمینان از ورود ماده آلی (سورفکتانت) به درون لایه‌های بنتونیت از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل D8 ADVANCE X-Ray Diffractometer استفاده شد.

ماده آلی استفاده شده جهت تهیه بنتونیت آلی، سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (HDTMA-Br) با وزن مولکولی ۳۶۴/۴۶ تهیه شده از شرکت مرک آلمان می‌باشد.

اشکال مختلفی از آرایش سورفکتانت بر روی سطح و درون لایه‌های رس وجود دارد که فرم دو لایه‌ای آن نسبت به فرم‌های تک لایه و ساختار پارافینی، دارای توانایی جذب آنیون است. تشکیل هر کدام از این فرم‌ها بستگی به نسبت سورفکتانت به رس دارد. بنابراین آزمایش در دو سطح سورفکتانت ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی صورت گرفت. به این منظور برای تهیه نانو بنتونیت اصلاح شده در سطح ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد CEC به ترتیب از محلول ۰/۳۴ و ۰/۶۸ مولار و برای میکرو بنتونیت به ترتیب ۰/۲۸ و ۰/۵۷ مولار سورفکتانت کاتیونی HDTMA-Br استفاده گردید. مقدار ۱۸۰ میلی‌لیتر از سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید با غلظت‌های ذکر شده با ۶۰ گرم نانو و میکرو بنتونیت به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه شیکر شد. پس از آن، مخلوط حاصله با آب مقطر شستشو و به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و شستشو تا منفی شدن تست نیترات نقره برای تایید عدم حضور یون بروماید ادامه یافت. در ادامه، نمونه رس به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از خشک شدن، دوباره آسیاب و برای استفاده آماده گردید (Li, 2003).

برای طراحی آزمایش‌های جذب توسط بنتونیت آلی تهیه شده، ۸ سطح غلظت نیترات با سه تکرار به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ۲/۵ گرم از نانو و میکرو رس آلی تهیه شده با ۲۵ میلی-لیتر محلول نیترات پتاسیم در غلظت‌های ۰، ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌مولار در سه تکرار، به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه شیکر شد. پس از سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور به مدت ۵ دقیقه، محلول صاف رویی جدا و غلظت نیترات بر حسب نیتروژن نیتراتی با استفاده از دستگاه اسپکترو فتومتر مدل PG Instruments Ltd در دو طول موج ۲۲۰ و ۲۷۰ نانومتر (Armstrong, 1963) اندازه‌گیری شد. کارایی حذف نیترات از فرمول تفاضل غلظت اولیه و تعادلی بر غلظت

(Akbarzadeh *et al.*, 2011) و آفت‌کش 2,4D (Bakhtyari, *et al.*, 2006; Pernyeszi *et al.*, 2014) و از رس بنتونیت آلی و کلینوپتیلولیت آلی با سورفکتانت هگزادسیل‌تری‌آمونیم برای حذف نیتريت و نیترات زه آب استخر پرورش ماهی (Shokouh, 2010) (Saljoghi *et al.*), استفاده شده است.

به‌منظور بررسی امکان استفاده از منابع داخلی، از بنتونیت معادن ایران جهت سنتز رس‌های آلی با سورفکتانت هگزادسیل-تری‌متیل‌آمونیم بروماید در دو اندازه نانو و میکرو به‌منظور بررسی راندمان جذب نیترات در سطوح مختلف غلظت سورفکتانت و غلظت اولیه نیترات از محیط‌های آبی استفاده شد. همچنین به‌منظور بررسی پایداری جذب، درصد رهاسازی نیترات پس از جذب آن توسط بنتونیت آلی در زمان‌های مختلف مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت.

## مواد و روش

رس مورد استفاده در این تحقیق بنتونیت تولیدی معادن استان مرکزی می‌باشد. تجزیه درصد عنصری نمونه با استفاده از دستگاه EDX مدل CAMSCAN MV-2300 و شناسایی آن با استفاده از روش XRD و آماده‌سازی نانو و میکرو بنتونیت با تیمارهای اشباع با منیزیم، اشباع با پتاسیم، تیمار نمونه اشباع با منیزیم بوسیله اتیلن گلیکول و تیمار اشباع با پتاسیم در حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل D8 ADVANCE X-Ray Diffractometer انجام گرفت.

بنتونیت در دو اندازه نانو و میکرو مورد استفاده قرار گرفت. جداسازی رس در اندازه‌های ذکر شده به‌وسیله روش سانتریفیوژ انجام شد. برای جداسازی ذرات نانو از دور سانتریفیوژ ۳۰۰۰ به مدت ۵۰ دقیقه (در مجموع ۵ دفعه) و برای جداسازی ذرات میکرو از دور سانتریفیوژ ۷۵۰ به مدت ۵ دقیقه (در مجموع ۳ دفعه) استفاده شد. ذرات معلق موجود پس از هر بار سانتریفیوژ جمع‌آوری گردید (Kittrick and Hope, 1963). در این روش، اندازه نانو ذرات ۱۰۰ نانومتر و کوچک‌تر از آن و اندازه میکرو ذرات ۲-۲۰ میکرون می‌باشد. برای اطمینان از صحت تفکیک ذرات نانو و میکرو بنتونیت، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل GPK NANO WIZARD-2 و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY-EM3200 استفاده گردید.

برای ساخت رس آلی و بررسی جذب نیترات بر آن، گنجایش تبادل کاتیونی (CEC) میکرو و نانو بنتونیت با استفاده از روش استات سدیم در pH ۸/۲ محاسبه گردید (Rhoades,

از ۱۰۰ نانومتر و متوسط اندازه میکرو ذرات ۰/۳ میکرون تعیین گردید (شکل ۱). نتایج تجزیه عنصری بنتونیت استفاده شده با استفاده از دستگاه EDX، در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱. تجزیه عنصری کانی بنتونیت مورد مطالعه

I	LO*	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ترکیب
۱۷	۳/۶	۲/۷	۲/۶	۳/۲	۱۵/۵	۴۷	مقدار (درصد)	

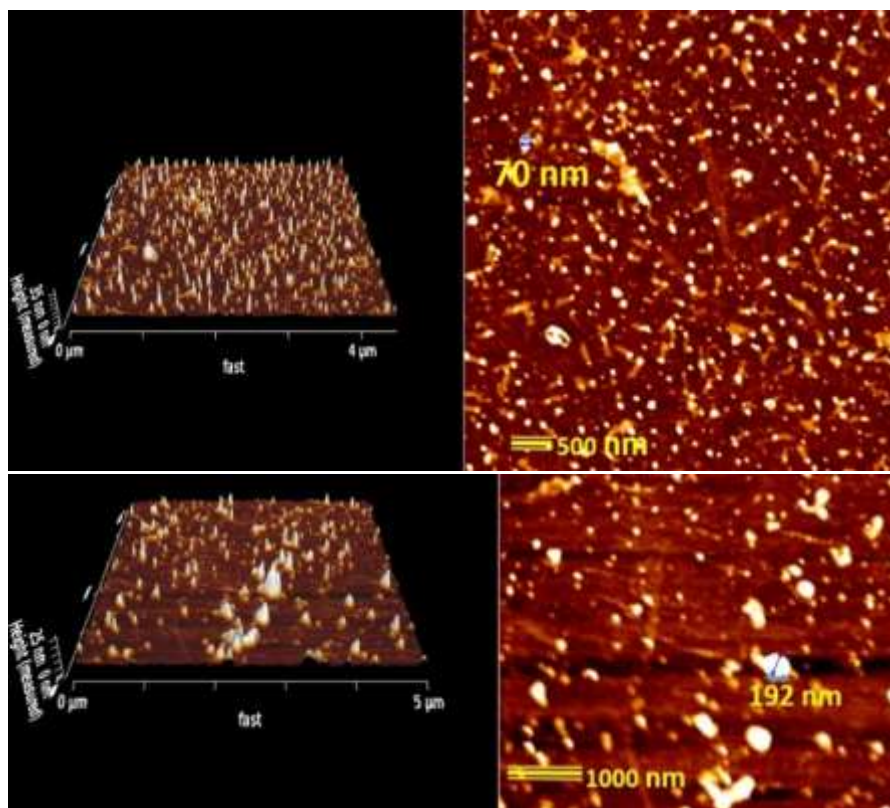
\*: درصد کلی آب و مواد فرار (Loss of ignition)

پراش نگار پرتو ایکس نانو بنتونیت، پس از چهار نوع تیمار در شکل (۲) و همچنین قبل و بعد از آلی شدن در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۲) مشاهده می شود، بخش غالب بنتونیت را کانی اسمکتیت تشکیل می دهد. نتایج پراش نگار اشعه ایکس در قبل و بعد از آلی شدن بنتونیت در شکل (۳)، نشان می دهد که پیک ۱۲/۴ آنگستروم بنتونیت، پس از آلی شدن و ورود هگزادی سیل تری متیل آمونیم بروماید به درون لایه های بنتونیت، به ۱۹/۹ آنگستروم تغییر یافته است. این افزایش بعد c کانی بنتونیت (c-spacing) نشان دهنده ی آلی شدن بنتونیت است.

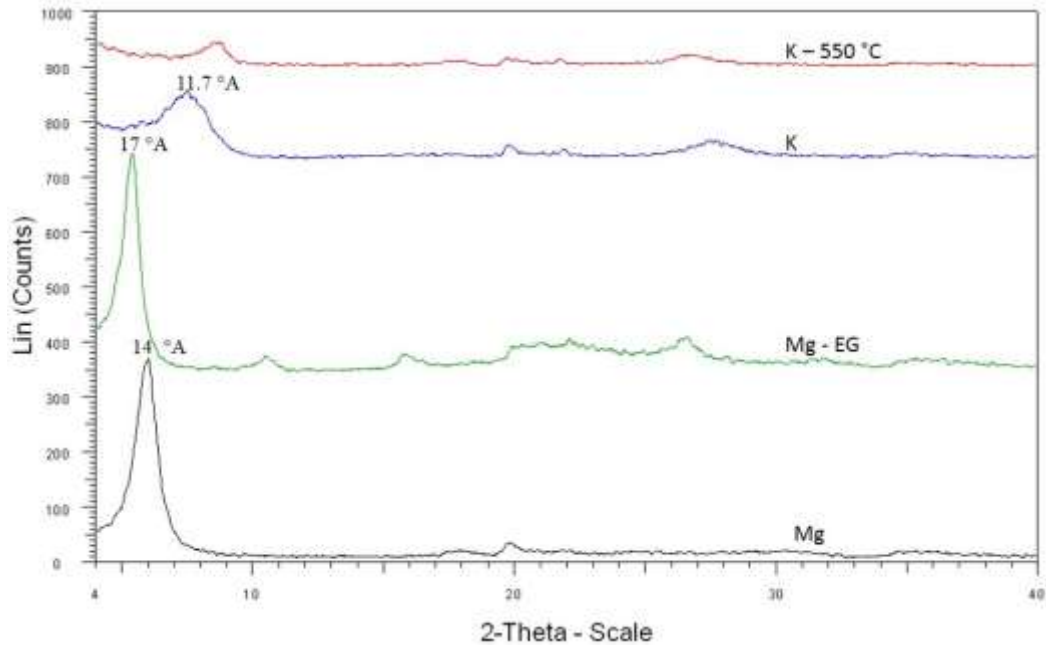
اولیه، ضربدر ۱۰۰ به دست آمد. به منظور بررسی پایداری نیترات جذب شده توسط میکرو و نانو-بنتونیت آلی، آزمایش های رهاسازی نیترات در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC، در ۷ زمان ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه و ۱، ۲، ۸ و ۱۶ ساعت و در دو سطح غلظت نیترات ۶ و ۲۰ میلی میلی مولار با سه تکرار به صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی مورد بررسی قرار گرفت. به ۲/۵ گرم بنتونیت آلی که نیترات را در سطوح ۶ و ۲۰ میلی مولار نیترات، جذب کرده بودند، ۲۵ میلی لیتر آب مقطر (دو بار تقطیر) اضافه شد. پس از شیکر در زمان های یاد شده، سانتی فیوژن شده و محلول صاف رویی جمع آوری و غلظت نیتروژن نیتراتی آن ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. برای تجزیه و تحلیل آماری داده ها از نرم افزار MSTATC و برای رسم نمودار از نرم افزار Excel استفاده شد.

### نتایج و بحث

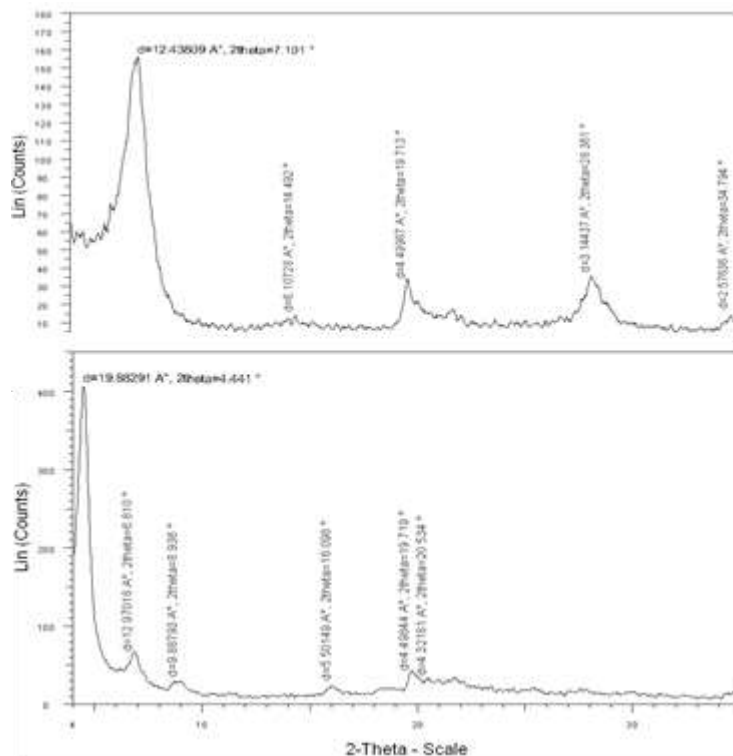
اندازه ذرات با توجه به آنالیزهای دستگاه AFM و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می دهد، جداسازی ذرات نانو و میکرو به روش سانتی فیوژن دارای عملکرد بسیار مناسبی می باشد به طوری که متوسط اندازه نانو ذرات ۷۰ نانومتر و همگی کمتر



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانو بنتونیت (بالا) و میکرو بنتونیت (پایین)



شکل ۲. پراش نگار پرتو ایکس نانو بنتونیت در تیمار اشباع با منیزیم (Mg) که تنها دارای یک پیک مهم در ناحیه ۱۴ آنگستروم بوده و تمامی این پیک پس از تیمار با اتیلن گلیکول (Mg-EG) به ۱۷ آنگستروم افزایش پیدا کرده است. در تیمار اشباع با پتاسیم (K) نیز پیک ۱۱/۷ آنگستروم به دست آمد و در تیمار حرارت ۵۵۰ درجه سانتی گراد (K-550) قسمت عمده آن از بین رفته است. بنابراین می توان گفت که بخش غالب بنتونیت مورد مطالعه را اسمکتیت تشکیل می دهد. نتایج ذرات میکرو بنتونیت نیز کاملاً مشابه نانو بنتونیت بوده است.



شکل ۳. پراش نگار پرتو ایکس کانی بنتونیت قبل (بالا) و بعد از آلی شدن (پایین) - با ورود HDTMA به درون لایه های رس ۲:۱ بنتونیت، بعد C کانی از ۱۲/۴ به ۱۹/۹ آنگستروم افزایش پیدا کرده و آلی شدن رس را تایید می نماید.

نتایج آزمون مقایسه میانگین به روش دانکن در شکل (۴) نشان می دهد، بالاترین کارایی جذب نیترا ت مربوط به غلظت ۳ تا ۶ میلی مولار در نانو ذرات بنتونیت آلی در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی است، در عین حال راندمان جذب نیترا ت تا سطح ۱۴ میلی مولار غلظت اولیه نیترا ت دارای

#### کارایی حذف نیترا ت

نتایج تجزیه واریانس داده های حاصل از جذب نیترا ت در جدول (۲) نشان داده شده است. جذب نیترا ت تحت تأثیر همزمان سه عامل غلظت نیترا ت، اندازه ذره و سطوح متفاوت سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید می باشد (جدول ۲).

و پالایش نمایند. با توجه به محدود بودن مکان‌های جذب، طبیعی است که با افزایش غلظت اولیه نیترا، تمامی مکان‌های جذب توسط نیترا اشغال شده و بنابراین راندمان جذب در غلظت‌های زیاد نیترا کاهش می‌یابد.

اختلاف معنی‌داری در سطح ۱ درصد نیست. به عبارت دیگر نانو ذرات بنتونیت آلی قادر هستند محلول‌های آبی آلوده به نیترا در غلظت‌های ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی مولار را به ترتیب با راندمان، ۹۶، ۹۴، ۹۱، ۹۰، ۸۴، ۷۶ و ۶۸ درصد، جذب

جدول ۲. تجزیه واریانس حاصل از داده‌های جذب نیترا توسط بنتونیت آلی

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات درصد جذب
اندازه ذره	۱	**۱۵۷/۳۶۳
سطح سورفکتانت	۱	**۴۳۱۰۶/۸۱۷
غلظت نیترا	۷	**۵۶۶۰/۱۳۰
سطح سورفکتانت×اندازه ذره	۱	**۷۰۷/۸۰۱
غلظت نیترا×اندازه ذره	۷	**۲۰/۴۵۱
غلظت نیترا×سطح سورفکتانت	۷	**۱۰۲۱/۱۵۰
سطح سورفکتانت×غلظت نیترا×اندازه ذره	۷	**۷۲/۷۳۶
ضریب تغییرات	-	٪۲/۸۷
خطا	۶۴	
جمع کل	۹۵	

ns: غیر معنی‌دار

\*\*معنی‌داری در سطح احتمال ۱٪

ذرات نانو است. علت این مسئله را می‌توان به سطوح تبدالی بیشتر در ذرات نانو بنتونیت نسبت داد که برای تشکیل آرایش دوگانه سورفکتانت، کافی نیست. به عبارت دیگر، ذرات نانو بنتونیت، به علت دارا بودن CEC و سطح ویژه بیشتر، نیازمند مقادیر بیشتری از سورفکتانت کاتیونی (HDTMA) هستند تا بتوانند آرایش دوگانه‌ی بیشتری را ایجاد نمایند. از این‌رو غلظت کمتر سورفکتانت کاتیونی (۱۰۰ درصد CEC) آرایش دوگانه کمتری در نانو بنتونیت نسبت به میکرو بنتونیت ایجاد می‌کند. به همین دلیل راندمان جذب در ۱۰۰ درصد CEC، در میکرو بنتونیت بیشتر از نانو بنتونیت است.

نتایج تحقیقات (Azam et al. (2013) روی بنتونیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید در سطح ۲۰۰ درصد CEC نشان داد که با افزایش غلظت نیترا از ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بازدهی جذب نیترا از ۹۲ به ۴۷ درصد کاهش یافته است.

#### تأثیر اندازه ذره

نتایج نشان داد که اندازه ذره عامل مهمی در افزایش راندمان جذب می‌باشد. نانو ذرات در سطح سورفکتانت بالاتر دارای عملکرد بیشتری نسبت به میکرو ذرات می‌باشند. یکی از دلایل افزایش شدید راندمان جذب و پالایش نیترا تا سقف ۹۶، ۹۴، ۹۱ و ۹۰ درصد در غلظت‌های به ترتیب ۳، ۶، ۹ و ۱۴ میلی-مولار نیترا توسط ذرات نانو بنتونیت آلی با توجه به یافته‌های

کمترین میزان جذب نیترا در ذرات نانو بنتونیت آلی در سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی و غلظت‌های ۳، ۶ و ۴۰ میلی‌مولار اتفاق افتاده است. روند جذب با توجه به اثر متقابل سه‌گانه موجود نشان می‌دهد، در سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی در نانو ذرات بنتونیت آلی، نه تنها عملکرد کم است بلکه کمترین میزان را در کلیه سطوح و غلظت‌ها دارا می‌باشد.

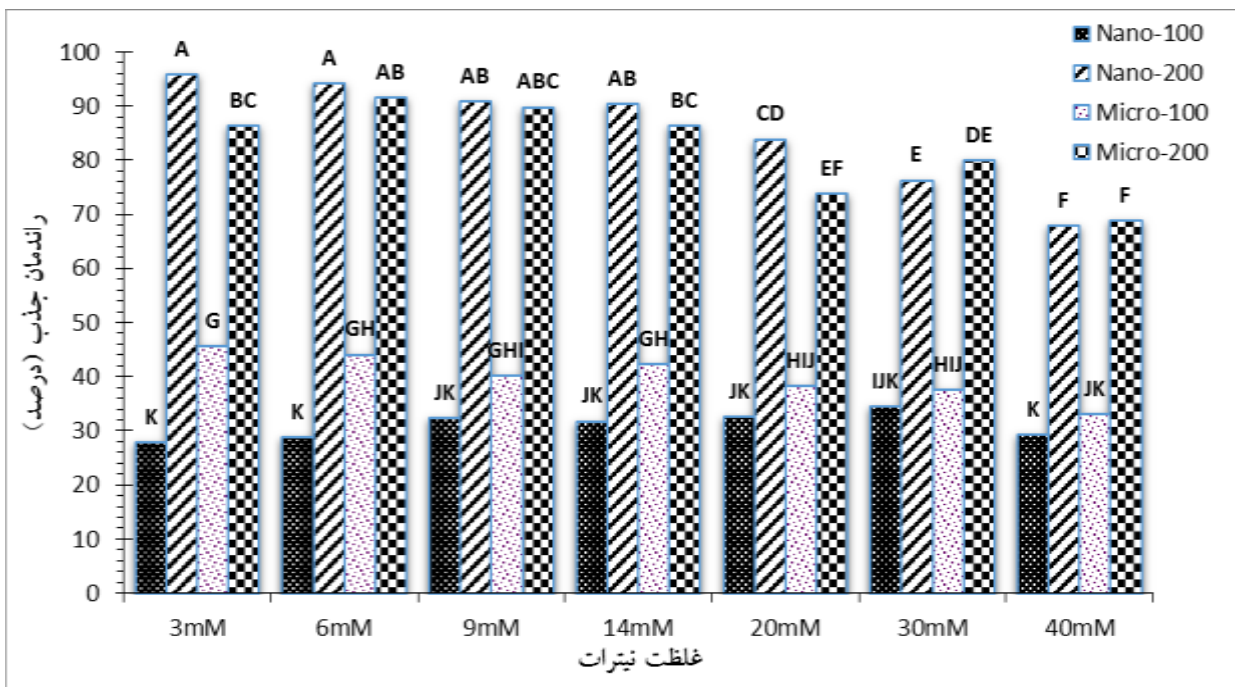
ذرات میکرو با سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی پس از نانو ذرات با سطح سورفکتانت مشابه، دارای راندمان جذب بالایی هستند. راندمان جذب ذرات میکرو بنتونیت آلی همانند نانو ذرات بنتونیت آلی تا غلظت اولیه ۱۴ میلی‌مولار نیترا، اختلاف معنی‌داری با همدیگر ندارند. به عبارت دیگر راندمان جذب و پالایش این ذرات در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC، در غلظت‌های اولیه ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌مولار نیترا به ترتیب، ۸۷، ۹۲، ۸۹، ۸۶، ۷۴، ۸۰ و ۶۸ درصد می‌باشد. راندمان جذب ذرات میکرو در سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC، از ذرات نانو با سطح سورفکتانت مشابه بالاتر است.

به صورت کلی سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC، راندمان بسیار بهتری را نسبت به سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC، در هر دو ذره نانو و میکرو دارا می‌باشد. اما راندمان جذب در سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC، در ذرات میکرو بهتر از

با افزایش مکان‌های تبادلی، سبب جذب بیشتر سورفکتانت و در پی آن حذف بیشتر آنیون‌ها می‌گردد (Hrenovic, et al., 2008). نتایج این تحقیق نیز نشان داد که گنجایش تبادل کاتیونی ذرات رس میکرو بنتونیت ۸۶ و ذرات رس نانو، ۱۰۳ سانتی مول بار بر کیلوگرم است، به عبارت دیگر CEC ذرات نانو ۱۷ واحد بیشتر از ذرات میکرو بنتونیت است، در نتیجه‌ی این افزایش، جذب سورفکتانت بر سطح نانو رس بیشتر شده و حذف نیترات افزایش یافته است.

(Azam et al., 2013)، تفکیک ذرات در اندازه‌ی نانومتر (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) است.

عامل اصلی که رس‌ها را برای واکنش با سورفکتانت و کاربرد آن‌ها به‌عنوان یک ذره جاذب مناسب می‌کند سطح ویژه و گنجایش تبادل کاتیونی بالای آنها می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات رس بنتونیت، CEC افزایش پیدا می‌کند (Wang, et al., 2007). در واقع کاهش اندازه باعث افزایش مکان‌های تبادلی کاتیون‌های سطحی می‌شود. در نتیجه‌ی کوچک‌تر شدن اندازه،



شکل ۴. مقایسه میانگین اثر متقابل اندازه ذره، سطح سورفکتانت و غلظت اولیه نیترات بر راندمان جذب در بنتونیت آلی

سطح و بین لایه‌های رس بنتونیت، نمی‌تواند باعث جذب آنیون-ها از جمله نیترات شود (Malakootian et al. 2010; Li, Li and Bowman, 1998; Nabizadeh, et al. 2012). 1999;

#### تأثیر غلظت اولیه نیترات

بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق غلظت اولیه نیترات عامل مؤثری بر کارایی جذب نیترات می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه، مقدار جذب افزایش می‌یابد، این در حالی است که راندمان جذب کمتر می‌شود (شکل ۴). در غلظت‌های کم نیترات اولیه، مکان‌های تبادلی موجود بر سطح بنتونیت آلی برای جذب زیاد هستند و در نتیجه بیشتر نیترات موجود در محیط بر سطح بنتونیت آلی جذب می‌شوند. اما با افزایش غلظت، مکان‌های تبادلی برای جذب نیترات سریع‌تر اشغال می‌شوند و راندمان جذب نیترات کاهش پیدا می‌کند (Azam et al., 2013). با افزایش غلظت، راندمان جذب کاهش می‌یابد. در واقع سایت‌های

#### تأثیر غلظت سورفکتانت

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی با اختلاف بالایی نسبت به سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC، سبب افزایش راندمان جذب می‌شود. علت این اختلاف به نحوه‌ی آرایش مولکول‌های آلی سورفکتانت در بین لایه‌های رس مرتبط می‌شود. در غلظت سورفکتانت ۱۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی، مولکول‌های آلی سورفکتانت، آرایش تک لایه‌ای تشکیل می‌دهند این در حالی است که غلظت سورفکتانت ۲۰۰ درصد گنجایش تبادل کاتیونی موجب ایجاد آرایش دو لایه‌ای در بین صفحات رس می‌گردد. علت جذب بیشتر نیترات بر روی رس‌های آلی، ایجاد آرایش دو لایه‌ای در بین صفحات رس است. به عبارت دیگر در سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC مقدار (غلظت) HDTMA به کار رفته جهت تشکیل آرایش دو گانه نسبت به سطح تبادل رس، کافی نیست. آرایش تک لایه‌ای سورفکتانت کاتیونی در

غلظت اولیه نیترا ت ۶ و ۲۰ میلی مولار که به ترتیب بالاترین جذب و شروع محدوده ی نسبتاً ثابت، مورد بررسی قرار گرفته اند. با توجه به جدول (۳) اثر متقابل بین غلظت اولیه نیترا ت و اندازه ذره از نظر رهاسازی در سطح احتمال ۱٪ معنی دار می باشد. تأثیر متقابل دوگانه بین اندازه ذره و غلظت اولیه نیترا ت به روش دانکن و در سطح احتمال ۱٪ در شکل (۵) نشان داده شده است.

بالاترین درصد رهاسازی در غلظت ۶ میلی مولار و ذرات میکرو بنتونیت آلی می باشد. کمترین میزان رهاسازی در غلظت های ۶ و ۲۰ میلی مولار نانو بنتونیت آلی و بدون اختلاف معنی دار از یکدیگر می باشد. روند رهاسازی نشان می دهد ذرات میکرو در غلظت ۶ میلی مولار و پس از آن در غلظت ۲۰ میلی مولار دارای درصد بالای رهاسازی می باشند. در حالی که ذرات نانو در دو غلظت ذکر شده اختلاف معنی داری با یکدیگر ندارند اما با میکرو ذرات دارای اختلاف معنی دار هستند.

قابل دسترس کافی در غلظت های کم، باعث افزایش راندمان جذب می شوند. در محلول های با غلظت بالا، مولکول ها سبب نیروی رانش شده و بر نیروی مقاومت انتقال جرم بین فاز جامد و محلول غلبه می نماید (Nabizadeh, et al., 2012)

با افزایش غلظت اولیه، جذب افزایش می یابد به عبارت دیگر، تعدادی از سایت های تبادل در نسبت پایین جذب شونده به جذب کننده (جاذب)، وجود دارد، اما با افزایش نسبت جذب شونده به جاذب، سایت های تبادل اشباع شده و در نتیجه منجر به کاهش کارایی جذب می شوند (Gunay et al., 2007). نتایج (Mahdavi (2011) و Azam et al. (2013) بر جذب نیترا ت روی زئولیت ها و بنتونیت های آلی با یافته های این تحقیق در خصوص روند جذب نیترا ت مطابقت دارند.

### بررسی فرآیند رهاسازی نیترا ت

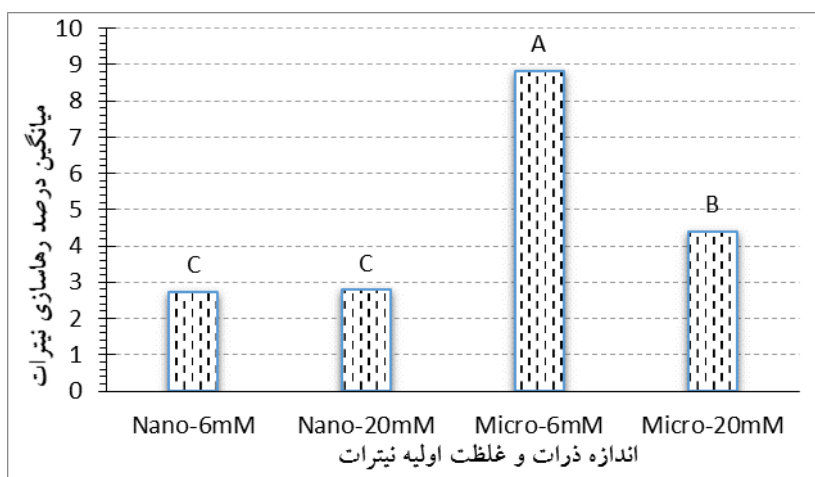
در این تحقیق رهاسازی در سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC انجام گرفته است. ضمن این که مطالعه رهاسازی فقط در دو

جدول ۳. نتایج تجزیه واریانس رهاسازی میکرو و نانو بنتونیت آلی

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات درصد رهاسازی
اندازه ذره	۱	۳۷۱ ۲۷۹/ **
زمان	۶	۱/۰۷۸ ns
غلظت نیترا ت	۱	۹۱/۰۹۳ **
غلظت نیترا ت × اندازه ذره	۱	۹۴/۷۴۰ **
زمان × اندازه ذره	۶	۰/۵۵۶ ns
زمان × غلظت نیترا ت	۶	۱/۲۲۷ ns
زمان × غلظت نیترا ت × اندازه ذره	۷	۱/۰۷۳ ns
ضریب تغییرات	-	۱۷/۵۸
خطا	۵۰	۰/۹۲۳
جمع کل	۷۸	

ns: غیر معنی دار

\*\* : معنی داری در سطح احتمال ۱٪



شکل ۵. مقایسه میانگین اثر متقابل غلظت اولیه و اندازه ذره بر رهاسازی نیترا ت در نانو و میکرو بنتونیت آلی



نشان داده شد که در غلظت های کم، آنیون ها اولین لایه ی سایت های پر انرژی را اشغال کرده، در نتیجه رهاسازی کمتری دارند. اما در غلظت های بالا مقدار زیادی نفتالین، سایت های با انرژی های پایین را نیز اشغال می کنند، بنابراین این دسته از مولکول های نفتالین می توانند به آسانی رها شوند (Xu et al., 2014).

تجزیه واریانس، معنی دار نبودن زمان در فرایند رهاسازی نیترات در بنتونیت آلی را در سطح احتمال ۱٪ تأیید می نماید. این مطلب نشان می دهد، فرآیند رهاسازی در زمان های مختلف دارای اثر معنی داری نمی باشد. در واقع این فرآیند به صورت لحظه ای بوده و با گذشت زمان تأثیر زیادی در آن مشاهده نمی شود (Malekian et al., 2013). (Li (2003) با ۶ مرتبه تکرار فرآیند رهاسازی گزارش کرد، بیشترین میزان رهاسازی در زمان اولیه اتفاق افتاده و این امر نشان می دهد که دفع، تقریباً آنی است. (Cho et al., 2005) گزارش دادند که میزان رهاسازی با افزایش سطح غلظت اولیه افزایش پیدا کرده است، اما این مقدار کمتر از ۲ درصد کل جذب بوده و بنابراین رهاسازی از بنتونیت آلی در حد کم و ناچیز گزارش گردید.

#### نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد که نانو ذرات بنتونیت آلی قادر هستند محلول های آبی آلوده به نیترات در غلظت های ۳، ۶، ۹، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی مولار را با راندمان به ترتیب، ۹۶، ۹۴، ۹۱، ۹۰، ۸۴، ۷۶ و ۶۸ درصد، جذب و پالایش نمایند در حالی که این راندمان برای میکرو بنتونیت های آلی به ترتیب، ۸۷، ۹۲، ۸۹، ۸۶، ۷۴، ۸۰ و ۶۸ درصد می باشد. سطح سورفکتانت ۲۰۰ درصد CEC در هر دو ذره نانو و میکرو بنتونیت آلی، راندمان بسیار بهتری را نسبت به سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC، دارا می باشد. بنابراین استفاده از سطح سورفکتانت ۱۰۰ درصد CEC، علیرغم مصرف کم تر سورفکتانت کاتیونی HDTMA، به علت راندمان پایین در حذف نیترات توصیه نمی شود. هر دو ذره ی نانو و میکرو بنتونیت آلی از راندمان بسیار بالا در جذب به همراه ثبات و پایداری بسیار خوب در نگهداری نیترات جذب شده برخوردار هستند. علیرغم معنی دار نبودن تأثیر اندازه ذره در جذب و پالایش نیترات، ذرات نانو بنتونیت آلی از راندمان بالاتری نسبت به ذرات میکرو بنتونیت آلی برخوردار هستند.

کم بودن درصد رهاسازی در ذرات نانو بنتونیت آلی در حد کمتر از ۳ درصد و نداشتن اختلاف معنی دار (در سطح احتمال ۱٪) بین رهاسازی در غلظت نیترات ۶ و ۲۰ میلی مولار مؤید پایدار بودن جذب نیترات بر سطح نانو بنتونیت آلی است، به طوری که درصد رهاسازی آن به طور میانگین تا ۱۶ ساعت کمتر از ۳ درصد است. همچنین نتایج نشان می دهد درصد رهاسازی در ذرات نانو بنتونیت آلی مستقل از غلظت اولیه نیترات می باشد.

در میکرو بنتونیت آلی، درصد رهاسازی در غلظت ۶ میلی مولار بیشتر از غلظت ۲۰ میلی مولار است. به طوری که میانگین درصد رهاسازی در ۶ و ۲۰ میلی مولار به ترتیب ۸/۶ و ۴/۴ درصد می باشد. اگر چه این اختلاف در دامنه معنی داری در سطح احتمال ۱٪ وجود دارد، اما به علت کوچک بودن کل مقدار درصد رهاسازی (کمتر از ۹ درصد) می توان گفت که این اختلاف چندان مهم و قابل توجه نمی باشد. در توجیه این اختلاف می توان این گونه استدلال کرد که چون مقدار نیترات جذب شده بر سطح میکرو بنتونیت آلی در غلظت ۶ میلی مولار نیترات (۹۲ درصد) بیشتر از غلظت ۲۰ میلی مولار (۷۴ درصد) بوده است، لذا می توان انتظار داشت که مقدار رهاسازی نیز در آن بیشتر باشد. همین روند در ذرات نانو بنتونیت آلی نیز مشاهده گردید، اما مقدار اختلاف آنها ناچیز و کمتر از ۰/۵ درصد می باشد. اختلاف درصد رهاسازی در ذرات میکرو بنتونیت آلی نسبت به نانو بنتونیت آلی در ۶ و ۲۰ میلی مولار نیترات اولیه را می توان به ساختار ذرات ریز تر نانو بنتونیت نسبت داد.

جذب آنیون ها و حتی کاتیون ها در اطراف بارهای مثبت یا منفی به صورت تک لایه ای نبوده (Rafiei et al., 2014) بلکه متأثر از میدان الکتریکی بارها نیز می باشند، بنابراین طبیعی است که آنیون هایی که در فواصل دورتری از سطوح با بار مثبت جذب شده اند، با نیروی کمتری نگهداشته شده و راحت تر جدا خواهند شد. به عبارت دیگر آنیون هایی که در فاصله بیشتری از سطح با بار مثبت قرار دارند، رهاسازی آنها نیز با صرف انرژی کمتر و در زمان کمتر و راحت تر انجام می شود. این روند تا زمانی ادامه خواهد یافت که آب نیروی کافی جهت جداسازی بقیه ی آنیون ها (نیترات) را نداشته و میزان رهاسازی در آب به حد ثابتی می رسد.

در مطالعه ی رفتار جذب-واجذب نفتالین بر رس آلی

#### REFERENCES

Akbarzadeh, A., Manshori, M., Bashiri, S. and Moradi, M. (2011). Evaluation of efficacy modified bentonite to reduce phosphorus from aqueous

solutions. *International Conference on Water and Wastewater*. 26-28 April, 2011, pp.9-14.

- Armstrong, G.A. (1963). Determination of inrate in water by ultraviolet Spectrophotometry. *Anal. chem.*, 35:1292.
- Aroke, U.O., El-Nafaty, U.A., and Osha, O.A. (2014). Removal of oxyanion contaminants from wastewater by sorption on HDTMA-Br surface modified organo-kaolinit clay. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 4(1) 475-484.
- Azam, N., Eslamian, S., Gheisari, M., and Abedi-Koupai, J. (2013). Reduce nitrate from aqueous solution using surfactant-modified bentonite. *1<sup>st</sup> national conference planning, conservation, environmental protection and sustainable development, 3 Dec.*, Shahid Mofateh University of Hamadan.
- Bhattacharya, S., and Aadhar, M. (2014). Studies on Preparation and analysis of Organoclay Nano Particles. *Research Journal of Engineering Sciences*, 10-16.
- Bakhtyari, S., Shirvani, M., and Sharyatmadari, H. (2014). Effect of modified Bentonite clay to reduce leaching of 2,4D herbicide. *1<sup>st</sup> National Conference on Sustainable Management of Soil and Environmental Resources*, 10-11 Sep., Shahid Bahonar University of Kerman.
- Bagherifam, A., S., Komarneni, S., Lakzian, A., Fotovati, A., Khorasani, R., Huang, W., Wang, Y. (2014). Highly selective removal of nitrate and perchlorate by organoclay. *Applied clay science*. No. 6, 126-132.
- Boyd, S.A., and Jaynes, W.F. 1994. Role of layer charge in organic contaminant sorption by organoclays. P. 48-77. In A.R. Mermut (ed.) *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals*. Vol. 6. The Clay Minerals Society, Boulder, CO.
- Cho, H.H., Lee, T., Hwang, S.j., and Park, J.W. (2005). Iron and organo-bentonite for the reduction and sorption. *Chemosphere*, 58(1):103-108.
- Gunay, A., Arslankaya, E., and Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146(1-2), 362-371.
- Hrenovic, R., Sekovanic, and An.(2008). Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria. *J. Hazard. Mater.* 156(1-3): 576-582.
- Jaynes, W.F., and Boyd S.A. 1991a. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:43-48.
- Jaynes, W.F., and Boyd S.A. 1991b. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays Clay Minerals*. 39:428-436.
- Kittrick, J.A., and Hope, E.W. (1963). A procedure for particle size separations of soils for x-ray diffraction analysis. *Soil science*, 96(5)319-325.
- Lee, J., Choi, J., and Park, J.W. (2002). Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. *Chemosphere*, 49, 1309-1315.
- Li, Z. (2003). Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carrier to control nitrate release. *Micropor. Mesopor. Mat.* 61(1-3): 181-188.
- Li, Z., and Bowman, R.S. (1998). sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals. *Environmental Engineering Science*, 15 (3), 237-245
- Li, Z. (1999). Sorption Kinetics of Hexadecyltrimethylammonium on Natural Clinoptilolite. *Langmuir*, 1999, 15 (19), pp 6438-6445
- Lima-Guerra, D., Mello, I., Resende, R., and Silva, R. (2014). Use of Bentonite and Organobentonite as Alternatives of Partial Substitution of Cement in Concrete Manufacturing. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 15-26.
- Mahdavi Mazde, A., Liaghat, A., and Sheikh mohamadi, Y. (2011). Nitrate Removal from agricultural wastes using modified zeolite. *IWRJ*, 117-124. (In Farsi)
- Malakootian, M., Yousefi, N., and Jafarzade, N. (2010). Kinetics modeling and isotherm for adsorption of phosphate from aqueous solution by modified clinoptilolite. *Journal of Water and Soil*, 21-29. (In Farsi)
- Malekian, R., Abedi-Koupai, J., and Eslamian, S. S. (2013). Ion-Exchange Process for nitrate removal and release using surfactant modified zeolite. *Sci. and Technol. Agric. and Natur. Resour. Water and Soil Sci.*, 190-202. (In Farsi)
- Malla, P.B. (2002). Vermiculite. pp. 501-530. In J. B. Dixon and D. G. Schulze (ed.) *Soil mineralogy with environmental application*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Nabizadeh, R., Mahdavi, A. H., Ghadiri, S., Nasser, S., Mesdaghinia, A., and Abouee, A. (2012). MTBE adsorption on Surfactant-Modified Zeolites from aqueous solutions. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*, 4(3):493, 483-492. (In Farsi)
- Nawani, P., Desai, P., Lundwall, M., Gelfer M.Y., Hsiao, B.S. Rafailovich, M., Frenkel, A., Tsou, A.H., Gilman, J.W., and Khalid, S. (2007). Polymer nanocomposites based on transition metal ion modified organoclay. *Polymer*, 48 (3), 827-840.
- Pernyeszi, T., Kasteel, R., Witthuhn, B., Klahre, P., Vereecken, H., and Klumpp, E. (2006). Organoclays for soil remediation: Adsorption of 2,4-dichlorophenol on organoclay/aquifer material mixtures studied under static and flow conditions. *Applied Clay Science*, 32; 179-189.
- Rafiei, H., Shirvani, M., and Behzad, T. (2014). Performance of Cationic Surfactant Modified Sepiolite and Bentonite in Lead Sorption from Aqueous Solutions. *Journal of Water and Soil*, 28(4), 818-835. (In Farsi).

- Ranjbaran, M., Lancarani, M., and Zamanzade, M. (2013), *Applied clay mineralogy*. Tehran Un. Press, 187p. (Translated in Persian).
- Reid-Soukup, D. A. and Ulery, A. L. (2002). Smectite. pp. 467-500. In J. B. Dixon and D. G. Schulze (ed.) *Soil mineralogy with environmental application*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Rhoades, J. D. (1982). Cation-exchange capacity. pp. 149-157. In A. L. Page *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Sheng, G., Xu, S., and Boyd, S. 1996. Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter. *Environmental Science Technology*, 30:1553-1557.
- Shokouh Saljoghi, Z., malekpour, A., Rafiee, G., Imani, A., and Bakhtiary, M. (2010). Removal of Nitrite and Nitrate from Recirculation Aquaculture System Effluent (RAS) by Modified Bentonites. *J. of Water and Wastewater*, 46-54. (In Farsi)
- Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S., and Zhu, T. (2007). Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *J. Hazard Mater*, 136(3):735-740.
- Xi, Y., Mallavarapu, M., and Naidu, R. (2010). Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, 48: 92-96
- Xu, L., Zhanga, M., and Zhu, L. (2014). Adsorption-desorption behavior of naphthalene onto CDMBA modified bentonite: Contribution of the  $\pi$ - $\pi$  interaction. *Applied Clay Science*, 100: 29-34.
- Xu, S., and Boyd, S.A. 1994. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:1382-1391
- Zhu, R., Zhu, L. Zhu, J., Ge, F. and Wang, T. (2009). Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-A113 intercalated bentonites. *Journal of Hazardous Materials*. 168: 1590-1594.