



Removal of Pb (II) from Aqueous Solution by Nano Organo-Composite Paramagnetic Particles: Study of Kinetic and Isotherm Models

Mahboobeh Abolhasani Zeraatkar¹ | Hamidreza Rafiei-Sarbijan²

1. Corresponding Author, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran. E-mail: m.abolhasani@uk.ac.ir

2. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran. E-mail: Rafiee.84@gmail.com

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: June. 2, 2023

Revised: July. 31, 2023

Accepted: Aug. 5, 2023

Published online: Aug. 23, 2023

Keywords:

Adsorption Kinetics,
Lead Adsorption,
Langmuir Isotherm,
Nano Organo-Composite.

ABSTRACT

The adsorption of lead on two adsorbents, montmorillonite clay (Mt) and magnetic nano organo-composite, was investigated in this study. The magnetic nano organo-composite has been developed by modifying montmorillonite clay with the organic surfactant Hexa decyltrimethylammonium bromide and adding magnetite nano-particles (MagMt-H). X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy were used to identify the nano organo-composite (MagMt-H). Two adsorbents were used to investigate the effect of lead initial concentration on its adsorption from aqueous solution. To comprehend the process of Pb adsorption, two adsorption isothermal models (Langmuir and Freundlich) and kinetic models (Pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, and intraparticle diffusion) were used. Surface adsorption in the nano organo-composite follows the isothermal models of Langmuir, as well as the pseudo-second order kinetic model, according to an examination of isothermal models and adsorption kinetics. The maximum adsorption capacity calculated from the Langmuir model at 30 °C in the nano organo - composite (73.58 mg g⁻¹) was significantly greater than the value obtained in montmorillonite clay (49.54 mg g⁻¹). The initial absorption rate (h) for nano organo-composite adsorbent (MagMt-H) with a value of 18.809 mg g⁻¹min⁻¹ compared to the montmorillonite (Mt) adsorbent with a value of 0.948 mg g⁻¹min⁻¹ indicates a much higher rate of lead (II) adsorption by nano organo-composite (MagMt-H). The results of this research demonstrated that the nano organo-composite (MagMt-H) was easily prepared and that new adsorption sites were created at its interface, making it extremely effective for removing lead from aqueous solutions.

Cite this article: Abolhasani Zeraatkar, M., & Rafiei-Sarbijan, H.R., (2023) Removal of Pb (II) from Aqueous Solution by Nano Organo-Composite Paramagnetic Particles: Study of Kinetic and Isotherm Models. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54 (6), 961-979. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.360233.669507>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.360233.669507>



حذف سرب از محلول‌های آبی توسط ذرات پارامغناطیسی نانوارگانوکامپوزیت: مطالعه مدل‌های سینتیک و هم‌دمای جذب

محبوبه ابوالحسنی زراعتکار^۱ | حمیدرضا رفیعی سربیزن۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران، رایانامه: m.abolhasani@uk.ac.ir۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران، رایانامه: Rafiee.84@gmail.com

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۳/۱۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۵/۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۵/۱۴

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۶/۱

واژه‌های کلیدی:

جذب سرب

نانوارگانوکامپوزیت

سینتیک جذب

هم‌دمای لانگمویر

در این پژوهش جذب سرب توسط دو جاذب رس مونتوریلونیت (Mt) و ذرات پارامغناطیسی نانوارگانوکامپوزیت تهیه شده از رس مونتوریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت آلی هگزادسیل تری متیل آمونیوم و نانوذرات مگنتیت (MagMt-H) بررسی شد. نانوارگانوکامپوزیت تهیه شده (MagMt-H) با استفاده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی شناسایی شد. تاثیر غلظت اولیه بر جذب سرب از محلول آبی توسط دو جاذب بررسی شد. به منظور درک فرآیند جذب سرب از دو مدل هم‌دمای جذب (لانگمویر و فروندلیچ) و مدل‌های سینتیک (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویچ و یخسیدگی درون ذره‌ای) استفاده شد. بررسی مدل‌های هم‌دما و سینتیک جذب نشان داد که جذب سطحی در نانوارگانوکامپوزیت از مدل هم‌دمای لانگمویر و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه تخمین زده شده از مدل لانگمویر در دمای ۳۰ درجه سلسیوس برای نانوارگانوکامپوزیت (۷۳/۵۸ میلی‌گرم بر گرم) بسیار بیشتر از مقدار حاصل از رس مونتوریلونیت (۴۹/۵۴ میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد. سرعت جذب اولیه (h) برای جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) با مقدار ۱۸/۸۰۹ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه نسبت به جاذب مونتوریلونیت (Mt) با مقدار ۰/۹۴۸ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه نشان‌دهنده سرعت بسیار بیشتر جذب سرب بوسیله نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) بود. نتایج این مطالعه نشان داد که نانوارگانوکامپوزیت تهیه شده بدلیل ایجاد مکان‌های جذب جدید می‌تواند به‌عنوان یک جاذب بسیار کارآمد و با ظرفیت جذب بالا و در مدت زمان کم برای حذف سرب از محلول‌های آبی به کار رود.

استناد: ابوالحسنی زراعتکار؛ محبوبه، رفیعی سربیزن؛ حمیدرضا، حذف سرب از محلول‌های آبی توسط ذرات پارامغناطیسی نانوارگانوکامپوزیت: مطالعه مدل‌های

سینتیک و هم‌دمای جذب. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۴ (۶)، ۹۶۱-۹۷۹. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.360233.669507>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.360233.669507>

مقدمه

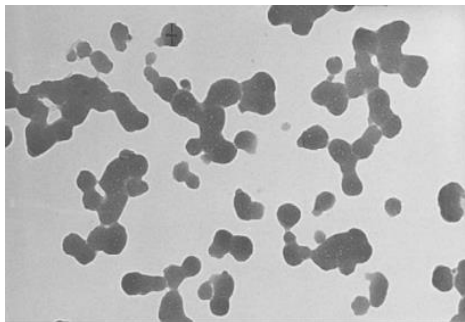
طی چند دهه گذشته، نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) در زمینه پالایش محیط زیست توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند (Ngomsik et al., 2005). نانوذرات مگنتیت تأثیر زیادی در جذب سطحی و کاهش برخی از یون‌های فلزات سنگین از قبیل Pb^{2+} ، Ni^{2+} ، Cd^{2+} و Zn^{2+} (Oliveira et al., 2003; Hu et al., 2004; Banerjee & Chen, 2007) و تخریب کاتالیزوری برخی از آلاینده‌های آلی نشان داده است (Chun et al., 2005). در دهه‌های گذشته، توجه زیادی به جستجوی فن‌آوری‌های سازگار با محیط زیست، پایدار و کم هزینه برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب شده است. همواره وجود آلاینده‌ها به ویژه فلزات سنگین در منابع آبی و فاضلاب‌های صنعتی موضوعی قابل تأمل و نگران کننده بوده است. عموماً صنایع متعددی از جمله صنایع دباغی، فلزکاری، ذوب فلزات و همچنین فاضلاب شهری، پسماندهای معادن و کودها حاوی مقدار زیادی فلزات سنگین می‌باشند که مشکلات فراوانی در زمینه آلودگی محیط زیست ایجاد کرده‌اند (Uddin, 2017). از میان فلزات سنگین، سرب (II) تمایل به تجمع در بافت‌های زنده داشته و سبب بیماری‌ها و اختلالات بسیاری از قبیل کم خونی، سردرد، اختلال در عملکرد کلیه‌ها، مغز، کبد و سیستم اعصاب مرکزی می‌شود (Liu et al., 2013; Liang et al., 2013). مقدار بیشینه غلظت سرب (II) در آب بایستی بر اساس پروتکل کمیته آب آشامیدنی کانادا (CDW) کمتر از $0/01$ میلی‌گرم در لیتر باشد. جهت حذف سرب (II) از محلول آبی از روش‌های فیزیکی و شیمیایی زیادی از جمله استخراج با حلال (Shah et al., 1995)، ترسیب شیمیایی (Matlock et al., 2002)، تبادل یونی (Ali et al., 2015; Chen et al., 2016)، کشت ریزجلبک در پساب (Muthuraman et al., 2021) و جذب سطحی (Zhang et al., 2020; Dinh et al., 2021; Dong et al., 2020; Tran et al., 2020) استفاده می‌شود. در میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل سادگی، اثربخشی، کم‌هزینه بودن و کاربرد آسان تحت شرایط مختلف، روشی کارآمد جهت تصفیه پساب است (Santhosh et al., 2017; Dehmani et al., 2020).

کاربرد زیاد نانوذرات مگنتیت در زمینه‌های زیست‌محیطی، به دلیل جذب سطحی بیشتر و اثر بخشی بهتر این نانوذرات نسبت به مواد ماکرو یا میکروی مشابه است. به هم پیوستن و تجمع نانوذرات اغلب اوقات چالشی است که نانومواد با آن روبرو هستند، زیرا تجمع نانوذرات باعث کاهش سطح ویژه نانوذرات و در نتیجه کاهش فعالیت‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها می‌شود. به همین دلیل چندین روش جهت جلوگیری از تجمع و کاهش سطح ویژه نانوذرات استفاده می‌شود. در برخی از مطالعات از سورفکتانت‌ها (Felton & Pileni, 1997) و بافت پلیمری (Ziolo et al., 1992) به عنوان پراکنده‌سازها، جهت کنترل تجمع نانوذرات اکسید آهن استفاده شده است. قرار دادن نانوذرات مگنتیت بر روی پلیمر (Novakova et al., 2003)، سیلیس متخلخل (Bruce et al., 2004) و رس‌های سیلیکاتی از قبیل زئولیت‌ها (Arruebo et al., 2006) نیز جهت جلوگیری از تجمع نانوذرات مؤثر بوده است. رس مونتموریلونیت با توجه به اندازه ذرات کوچک، داشتن بار منفی بر روی سطح و ساختار لایه‌ای، جهت استفاده به عنوان نگهدارنده برای نانوذرات مگنتیت بسیار مناسب است. با این حال، تاکنون، مطالعات اندکی جهت سنتز کامپوزیت نانوذرات مگنتیت با قرارگیری روی رس مونتموریلونیت در مقالات به چشم می‌خورد. از این نظر، قرارگیری نانوذرات مگنتیت بر روی رس‌های سیلیکاتی و بررسی تأثیر این رس‌ها بر خصوصیات و فعالیت‌های مرتبط با نانوذرات حائز اهمیت ویژه است. از طرفی یکی از مشکلات عمده در پروژه‌های جذب آلاینده‌ها، مشکل جداسازی جاذب آلوده شده از آب تصفیه شده است. برای عبور از این چالش، مواد جاذب مغناطیسی زیادی از جمله نانوذرات مغناطیسی (Liu et al., 2015)، کامپوزیت بیوجار و آهن (Zhou et al., 2014) و کامپوزیت‌های مغناطیسی گوناگون (Lunge et al., 2014; Montes et al., 2020) توصیه شده است، زیرا این مواد را می‌توان، با استفاده از میدان مغناطیسی، از محلول‌های آبی جداسازی و بازیافت کرد. مگنتیت را هم می‌توان به راحتی توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی و جمع‌آوری کرد. این مزیت فوق‌العاده، به طور خاص در مورد بازیابی یا استفاده مجدد از نانوذرات مگنتیت مفید است (Orbell et al., 1997). علاوه بر این، از آنجایی که در صنایع، هزینه صرف شده جهت سرب بازیافتی همیشه بسیار کمتر از هزینه کاربرد سرب اولیه است، استفاده مجدد از سرب موجود در پساب‌ها در صنایع، اهمیت بسیار زیادی دارد و این امر در حفاظت از محیط زیست نیز مهم است. این پژوهش با هدف مقایسه توانایی جذب بین دو جاذب رس مونتموریلونیت و رس اصلاح شده (نانوارگانوکامپوزیت) انجام شد. بنابراین در جهت دستیابی به این هدف، ابتدا رس مونتموریلونیت توسط سورفکتانت آلی هگزادسیل تری متیل آمونیوم (HDTMA) جهت پایداری ساختار و افزایش سطح جذب اصلاح شد. سپس، با استفاده از نانوذرات مگنتیت و رس مونتموریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت، یک نانوارگانوکامپوزیت تهیه شد و توانایی جذب بین دو جاذب و امکان استفاده از نانوارگانوکامپوزیت به عنوان جاذب در پاک‌سازی محیط، به منظور حذف سرب (II) از محلول آبی ارزیابی شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ ، کلسیم کلرید $(CaCl_2)$ و هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) از شرکت مرک آلمان تهیه و استفاده شد. نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت نوترینو با خلوص ۹۹ درصد، رنگ سیاه و سطح ویژه ۵۵ متر مربع بر گرم تهیه شد. میانگین قطر واقعی ذرات با استفاده از دستگاه سنجش اندازه ذرات مدل Vasco 3 ساخت کشور فرانسه حدود ۴۳/۱۵ نانومتر تخمین زده و نمودار پراکنش ذرات تهیه شد (Abolhasani & Lakzian, 2023). تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات مغناطیسی که توسط شرکت نوترینو ارائه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. مونتموریلونیت سدیم‌دار (Mt) با خلوص بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) برابر با $89/9 \text{ cmol}^+/kg$ و سطح ویژه ۷۲۵ مترمربع بر گرم از کشور آمریکا تهیه شد.



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات مگنتیت (شرکت نوترینو)

ساخت نانوارگانو کامپوزیت

در این پژوهش ابتدا رس مونتموریلونیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (رس آلی) و سپس نانوارگانو کامپوزیت متشکل از رس آلی مونتموریلونیت و نانوذرات مگنتیت تهیه شد. برای ساخت رس آلی، ۵/۶۸ گرم سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) در ۲۰ میلی لیتر 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 و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک و در خشک‌کن خلاء‌دار ذخیره شد (Zhou et al., 2008). جهت ساخت نانوارگانو کامپوزیت هیدروسل مگنتیت سنتز (Kang et al., 1996) و سپس روی مونتموریلونیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید جای‌گذاری شد. در مرحله آماده‌سازی نانوارگانو کامپوزیت، سوسپانسیونی با غلظت ۱ گرم از مونتموریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت آلی به ازاء ۲۰ میلی لیتر آب تهیه و سپس هیدروسل مگنتیت با حجم برابر به سوسپانسیون مونتموریلونیت افزوده و ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. سوسپانسیون با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا مایع رویی شفاف شد، که نشان دهنده جذب کامل نانوذرات مگنتیت توسط رس مونتموریلونیت می‌باشد. سپس، مایع رویی شفاف دور ریخته شد و هیدروسل مگنتیت بیشتری اضافه شد. مراحل هم‌زدن و سانتریفیوژ چندین بار تکرار شد تا زمانی که مایع رویی دیگر شفاف نشود، که نشان دهنده جذب اشباع هیدروسل مگنتیت بر روی رس مونتموریلونیت است. ماده جامد حاصل جدا و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در خلاء خشک شد. نانوارگانو کامپوزیت ساخته شده تا هنگام استفاده در آزمایش‌های جذب سطحی سرب بر روی خشک‌کن خلاء نگهداری شد.

شناسائی مواد

به منظور به‌دست آوردن الگوهای تفرق پرتو ایکس رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانو کامپوزیت حاصل (MagMt-H) از دستگاه XRD مدل X'Pert Pro MPD ساخت شرکت Panalytical کشور هلند مجهز به یک جریان تابشی Cu-K α با $\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$ تحت ولتاژ هدف ۴۰ کیلووات و جریان ۳۰ میلی‌آمپر در محدوده زوایای تفرق ۲ تا ۹۰ درجه (2θ) با سرعت اسکن $4^\circ/\text{min}$ استفاده شد. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز بوسیله دستگاه FT-IR مدل TENSOR27 ساخت کشور آلمان انجام شد و نمونه‌ها در محدوده عدد موج با $4000-400 \text{ cm}^{-1}$

بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۲۰ کیلووات به دست آمد. نمونه‌ها برای مشاهده با SEM به روش زیر تهیه شدند. نمونه به مدت ۵ دقیقه در اتانول به روش فراصوت پراکنده شد و سپس، یک قطره از سوسپانسیون نمونه بر روی یک توری مسی با پوشش کربن ریخته و پس از گذشت ۱۰ دقیقه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA3 ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک مشاهده شد.

مطالعه هم‌دمای جذب سرب

به منظور مطالعه هم‌دمای جذب سرب، از شیکر انکوباتور در دمای ۳۰ درجه سلسیوس استفاده و pH در این آزمایش در محدوده ۶/۵ تنظیم شد، زیرا سرب در pH بیشتر از ۷ در محلول زسوب می‌کند به عقیده برخی محققان در pH حدود ۷، تقریباً ۹۰ درصد سرب می‌تواند جذب شود و رسوب سرب ناچیز است (Wang et al., 2009). در این پژوهش آزمایشات هم‌دمای جذب در چهار دمای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد جهت مقایسه جاذب‌ها استفاده شد.

در این پژوهش، ابتدا محلول‌های سرب (II) با غلظت‌های اولیه ۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار کلرید کلسیم تهیه شد و سپس به ۰/۲ گرم از رس‌های ساخته شده به عنوان ماده جاذب ۲۰ میلی‌لیتر از محلول سرب (II) تهیه شده، در سه تکرار اضافه شد. غلظت جاذب مورد استفاده در این پژوهش (۱۰ گرم بر لیتر، ۰/۲ گرم جاذب و ۲۰ میلی‌لیتر محلول سرب) توسط سایر محققان مورد استفاده قرار گرفته است، معمولاً غلظت ۱ تا ۱۵ گرم بر لیتر در مطالعات جذب مرسوم است (Yadanaparthi et al., 2009; Bourliva et al., 2013).

نمونه‌ها در انکوباتور چرخان با ۱۸۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد و توسط سانتی‌فیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با ۲۵۰۰ دور در دقیقه محلول تعادلی از بخش جامد جدا گردید. سپس از دستگاه جذب اتمی در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر جهت تعیین غلظت محلول‌های سرب (II)، قبل و بعد از جذب سطحی استفاده شد. یک نمونه شاهد بدون حضور رس نیز در سه تکرار در نظر گرفته شد.

ظرفیت جذب سطحی Q_i (میلی‌گرم بر گرم) و درصد جذب (درصد حذف) به صورت زیر محاسبه شدند (Huang et al., 2017; Liang et al., 2020; Dinh et al., 2020).

$$Q_i = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad \text{(معادله ۱)}$$

$$\text{درصد حذف} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\% \quad \text{(معادله ۲)}$$

که در آن‌ها C_o و C_e (میلی‌گرم در لیتر) به ترتیب غلظت یون‌های سرب قبل و بعد از جذب سطحی است. m جرم جاذب (گرم) و V حجم محلول سرب (لیتر) می‌باشد. در نهایت از شکل غیرخطی دو مدل هم‌دمای رایج (لانگمویر و فروندلیچ) به منظور درک فرآیند جذب استفاده شد.

هم‌دمای لانگمویر توصیف کمی از رشد تک‌لایه‌ای ملکول‌ها روی سطح جاذب را نشان می‌دهد که به صورت تابعی از غلظت مواد جذب شده موجود در بخش مایع است. این مدل به طور کلی نشان می‌دهد که تعداد مکان‌های برهم‌کنش در دسترس، با افزایش غلظت ماده جذب‌شده، کاهش می‌یابد (Al-Ghoti & Daana, 2020; Foo & Hameed, 2010). هم‌دمای لانگمویر به صورت معادله ۳ ارائه می‌شود:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{(معادله ۳)}$$

که در این معادله، Q_e (میلی‌گرم بر گرم) مقدار سرب جذب شده در حالت تعادل، Q_{\max} (میلی‌گرم بر گرم) حداکثر جذب یا بیشینه غلظتی که می‌تواند روی بخش جامد جذب شود، C_e (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت تعادلی سرب در فاز مایع و K_L ثابت تعادل لانگمویر است.

هم‌دمای فروندلیچ معادله‌ای تجربی است که جذب روی سطحی ناهمگن با توزیعی غیریکنواخت از جذب را توصیف می‌کند، یعنی سطحی که روی آن ملکول‌های جذب شده در حال برهم‌کنش هستند، از لحاظ انرژی ناهمگن است. این معادله هیچ اشباعی را از جاذب با جذب‌شونده پیش‌بینی نمی‌کند، اما پوشش سطح بی‌نهایت را پیش‌بینی می‌کند، که نشان‌دهنده وجود جذب چندلایه‌ای روی سطح است (Al-Ghoti & Daana, 2020; Foo & Hameed, 2010). این هم‌دمای با معادله ۴ ارائه می‌شود:

$$Q = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(معادله ۴)}$$

که در این معادله، K_F ثابت فروندلیچ مربوط به ظرفیت جذب سطحی و n معیاری از شدت جذب سطحی است.

مطالعه سینتیک جذب سرب

جهت بررسی سینتیک جذب سرب بوسیله جاذبها ۲۰ میلی لیتر محلول سرب با غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید به ۰/۲ گرم از جاذبها (Mt و MagMt-H) اضافه شد. سپس نمونهها با شیکر انکوباتور چرخان با ۱۸۰ دور در دقیقه در بازه زمانی ۲۰ تا ۱۲۸۰ دقیقه هم زده شد. در نهایت در زمانهای ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۶۰، ۳۲۰، ۶۴۰ و ۱۲۸۰ دقیقه نمونهها از داخل شیکر انکوباتور برداشته شد و تعلیقها به مدت ۱۰ دقیقه با ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و محلول تعادلی از بخش جامد جدا شد و غلظت سرب توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. مکانیسمهای جذب با استفاده از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره ای بررسی و بر اساس مقادیر ضرایب تبیین (R^2) و خطاهای استاندارد^۱ تخمین (SE) مورد مقایسه قرار گرفتند. برای برازش داده های هم دما و سینتیک جذب سرب از فرم غیرخطی معادلات و از نرم افزار Prism نسخه ۹ جهت برازش مدلها استفاده شد.

شکل غیرخطی مدل شبه مرتبه اول به صورت معادله ۵ بیان می شود (Lagergren, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{(معادله ۵)}$$

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

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت معادله ۶ بیان می شود (Ho & McKay, 1999):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{(معادله ۶)}$$

که در آن K_2 (گرم بر میلی گرم بر دقیقه) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم و q_e و q_t مطابق تعریف معادله ۳ بود. همچنین، h (میلی گرم بر گرم بر دقیقه) سرعت اولیه جذب است که با استفاده از معادله ۷ تعیین شد (Gupta & Bhattacharyya, 2006):

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{(معادله ۷)}$$

شکل غیرخطی مدل الوویچ به صورت معادله ۸ بیان می شود (Ozcan et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{(معادله ۸)}$$

در این معادله β (گرم بر میلی گرم) ثابت واجذب و α (میلی گرم بر گرم بر دقیقه) سرعت جذب اولیه می باشند. با کاهش مقدار β و افزایش در مقدار α ، سرعت واکنش افزایش می یابد.

معادله پخشیدگی درون ذره ای به صورت معادله ۹ بیان می شود (Ozcan et al., 2009):

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad \text{(معادله ۹)}$$

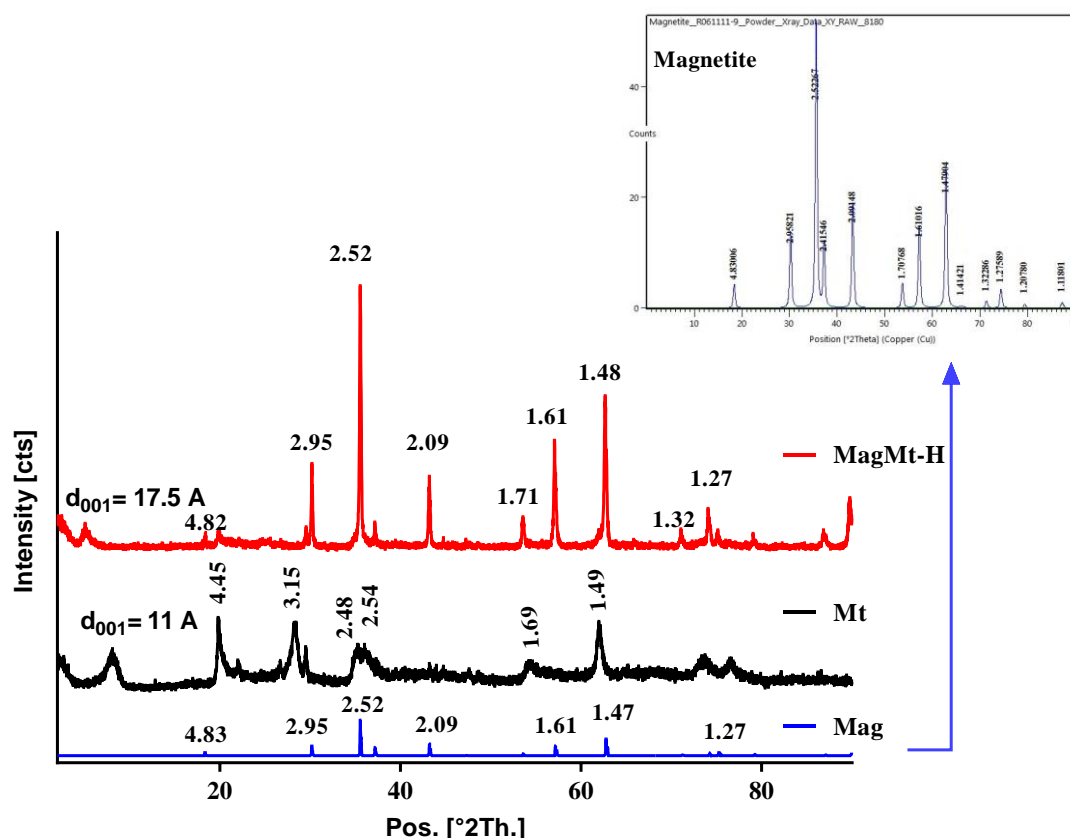
در این معادله q_t (میلی گرم بر گرم) مقدار جذب در زمان t (دقیقه)، I عرض از مبدأ و K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره ای می باشند.

نتایج و بحث

آنالیز XRD

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، بر اساس الگوهای XRD فاصله بین لایه ای پیک رده اول d_{001} رس مونتموریلونیت سدیم دار (Mt) ۱۱ آنگستروم است که در نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) به ۱۷/۵ آنگستروم افزایش یافت، که نشان دهنده تبادل کاتیونی بین یونهای سدیم بین لایه ای با کاتیونهای آلکیل آمونیوم سورفکتانت و همچنین جایگزینی سدیم بین لایه ای با برخی کاتیونهای اولیه هیدرولیز شده آهن در طول فرآیند آماده سازی می باشد (Yuan et al., 2006; Abolhasani & Lakzian, 2023). همچنین در شکل ۲

با مقایسه پراش نگاشت پرتو ایکس در نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) و مونتموریلونیت (Mt)، پیک‌های متمایز ۲/۵۲، ۲/۹۵، ۲/۵۳، ۲/۹۷، ۱/۶۱، ۱/۴۸، ۱/۲۷ و ۱/۲۷ آنگستروم مشاهده شد که مطابقت خوبی با داده‌های مرجع مربوط به ورود نانو ذرات مگنتیت ۲/۵۳، ۲/۹۷، ۱/۶۲، ۱/۴۹، ۱/۲۷ و ۱/۲۷ آنگستروم که به ترتیب مربوط به فواصل بین لایه‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) هستند، نشان می‌دهد (Cornell et al., 2003). همچنین با مقایسه الگوهای XRD در شکل مشاهده شد که با ورود نانوذرات به سطح و بین لایه‌های رس، شدت پیک‌ها کاهش چشمگیری پیدا کرده است، که به تبادل کاتیونی در فضای بین لایه‌های نانوذرات مغناطیسی نسبت داده می‌شود (Barraque et al., 2018).

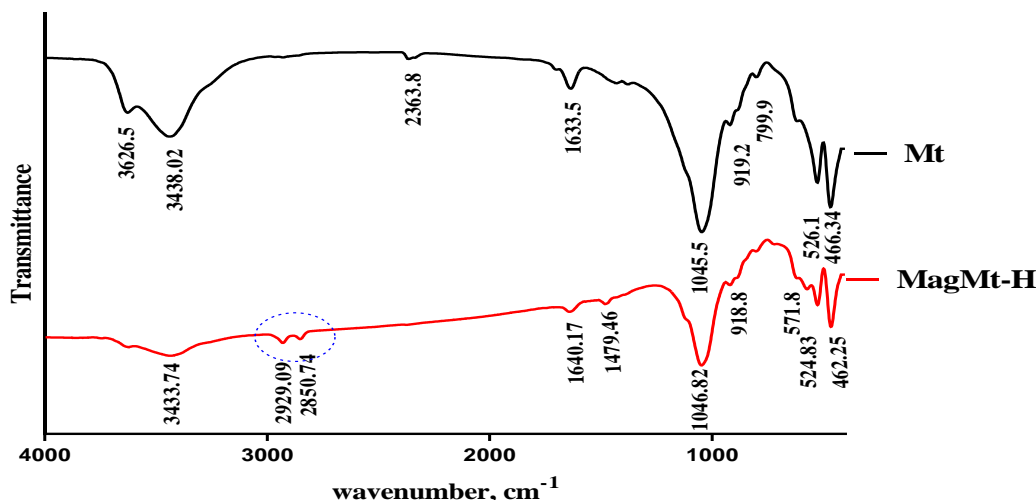


شکل ۲. الگوهای XRD، نانو ذرات مگنتیت (Mag)، رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)

طیف FT-IR

شکل ۳ ارتعاشات خاص مربوط به رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) را نشان می‌دهد. در طیف FT-IR رس‌ها، ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) مربوط به ساختار رس را می‌توان در حدود باند جذبی 3623 ، 3447 ، 1638 و 1032 مشاهده کرد (Silva Valenzuela et al., 2016)، که در این مطالعه ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) مربوط به ساختار رس مونتموریلونیت (Mt) در باند جذبی 3626 ، 3438 ، 1633 و 1045 مشاهده شد (شکل ۳ الف). علاوه بر این، نوسان‌های خمشی Si-O-Si و Al-O-Si رس‌ها به ترتیب مربوط به باند جذبی در حدود 502 و 543 هستند (Bourliva et al., 2013; Hayati, 2012). که در این پژوهش این باندهای جذبی رس مونتموریلونیت (Mt) در 466 و 526 مشاهده شد (شکل ۳ الف). دو باند جذبی در حدود 912 و 795 به ترتیب به ارتعاشات خمشی Al-OH و Fe-OH-Mg در رس‌ها ارتباط دارند (Hayati, 2012; Silva Valenzuela et al., 2016). و در این تحقیق این باند جذبی مربوط به ساختار رس مونتموریلونیت (Mt) در 919 و 799 مشاهده شد (شکل ۳ الف). در نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) باندهای جذبی در ناحیه 571 cm^{-1} ، فرکانس ارتعاش مربوط به جفت‌شدگی مدل‌های کششی Fe-O مگنتیت است (شکل ۳ ب) که نشان دهنده ورود نانو ذرات مگنتیت به ساختمان رس است. باندهای جذبی $2850/7$ و 2929 مربوط به نوسان کششی متقارن و نامتقارن CH_2 و CH_3 زنجیر آلکیل سورفکتانت می‌باشد. وجود این باندها نشان می‌دهد که

کاتیون‌های آلی سورفکتانت در سطوح و بین لایه‌های رس جذب شده‌اند.



شکل ۳. طیف‌های FT-IR، رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)

تصاویر SEM

شکل ۴ - الف ساختار لایه‌ای رس مونتموریلونیت را نشان می‌دهد. این لایه‌ها پس از اصلاح با HDTMA تبدیل به چندین لایه بسیار نازک شده‌اند که از نظر فواصل بین لایه‌ای و مورفولوژی، متفاوت با رس مونتموریلونیت (Mt) می‌باشند که به دلیل ورود سورفکتانت به فضاهای بین لایه‌ای است (شکل ۴ ب). همان‌طور که در تصویر SEM نشان داده شده است، نانوذرات مگنتیت به‌طور چشمگیری با هم تجمع یافته‌اند (شکل ۴ ج). در حالی که نانوذرات مگنتیت در سطح رس مونتموریلونیت اصلاح شده (به عنوان نگهدارنده) پراکندگی بهتری داشتند (شکل ۴ د). مقایسه این تصاویر نشان می‌دهد که استفاده از رس‌ها به عنوان بستر نانوذرات مگنتیت در افزایش پراکندگی بسیار کارآمد است (Abolhasani & Lakzian, 2023). این نتیجه ممکن است به این دلیل باشد که هیدروسل مگنتیت، سطح رس دارای بار منفی را از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیکی جذب کرده است. بنابراین رس مونتموریلونیت تأثیر مثبتی بر افزایش پایداری نانوذرات مگنتیت داشته و نانوذرات به‌طور مؤثری توسط صفحات رسی جدا و در نتیجه از تجمع آن‌ها جلوگیری شده است.

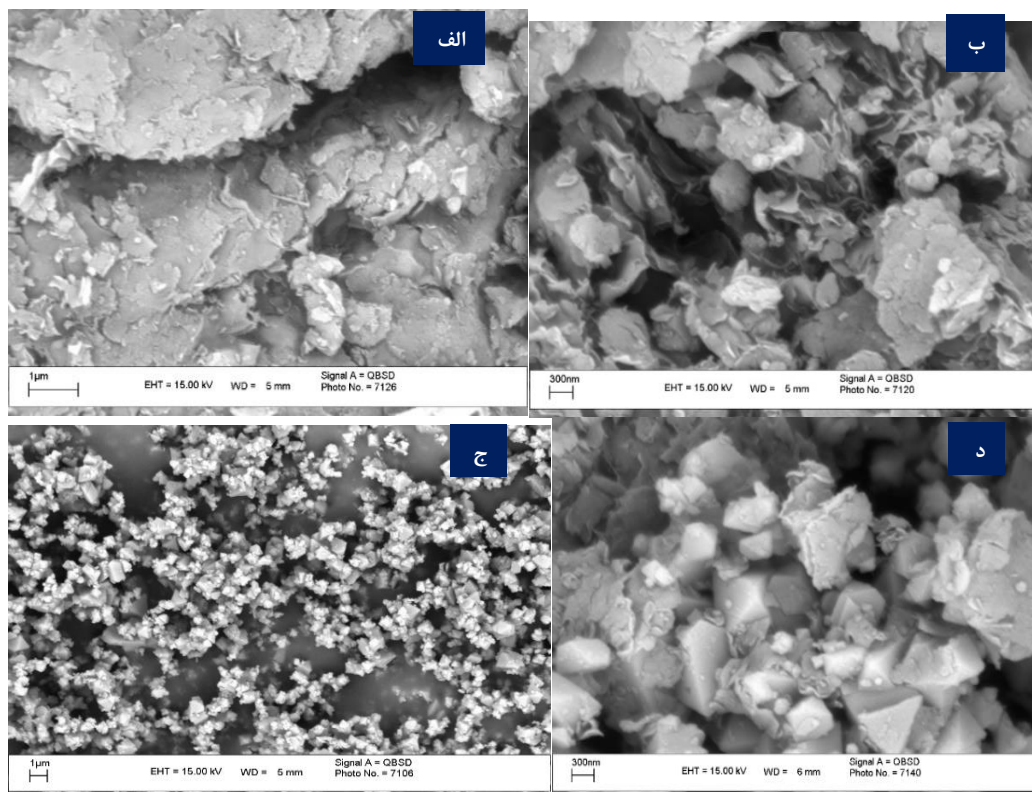
تأثیر غلظت اولیه سرب (II) بر درصد حذف سرب

نتایج نشان می‌دهد (شکل ۵) که با افزایش غلظت اولیه سرب (II)، درصد حذف سرب (II)، به‌وسیله هر دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) کاهش می‌یابد. در غلظت‌های اولیه سرب تا ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) بیش از ۹۰ درصد سرب و جاذب مونتموریلونیت (Mt) بیش از ۵۰ درصد سرب را جذب کرده‌اند (شکل ۵). بعلاوه، در غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد جذب سرب توسط دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) به ترتیب ۵۴ و ۳۰ درصد نسبت به غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است (شکل ۵)، زیرا هنگامی که محلول با غلظت بالای سرب (II) استفاده شود موقعیت‌های جذب موجود روی جاذب‌ها، کافی نبوده (Erdem et al., 2004) و اشباع جایگاه‌های فعال جذب روی سطح جاذب‌ها مانع از اتصال بیشتر یون‌های سرب و کاهش درصد جذب می‌شود (Humelnicu et al., 2011; Ozdes et al., 2011). در این مطالعه مشاهده شد که درصد جذب سرب توسط نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) بسیار بیشتر از رس مونتموریلونیت (Mt) است.

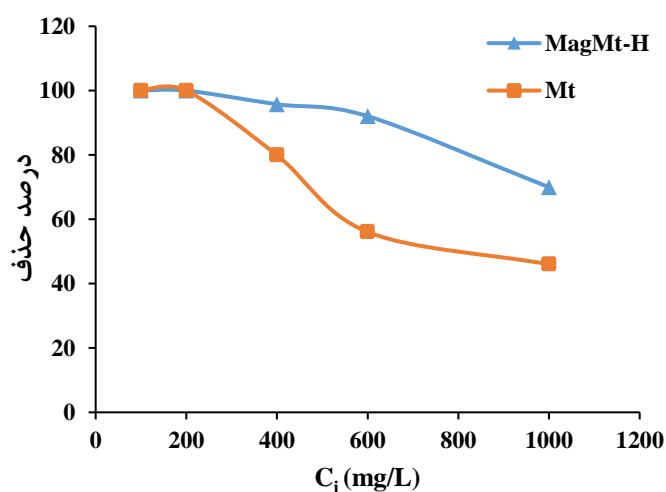
بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب

از آنجایی که هم‌دمای جذب بر هم‌کنش یون‌های سرب بر جاذب‌ها را توصیف می‌کند، بنابراین در بهینه‌سازی استفاده از جاذب‌ها دارای اهمیت می‌باشند. در این مطالعه از شکل غیر خطی دو مدل هم‌دمای رایج لانگمویر و فروندلیچ به‌منظور درک فرآیند جذب سرب استفاده شد. شکل ۶ هم‌دمای غیرخطی جذب سرب (II) توسط دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) را در دمای

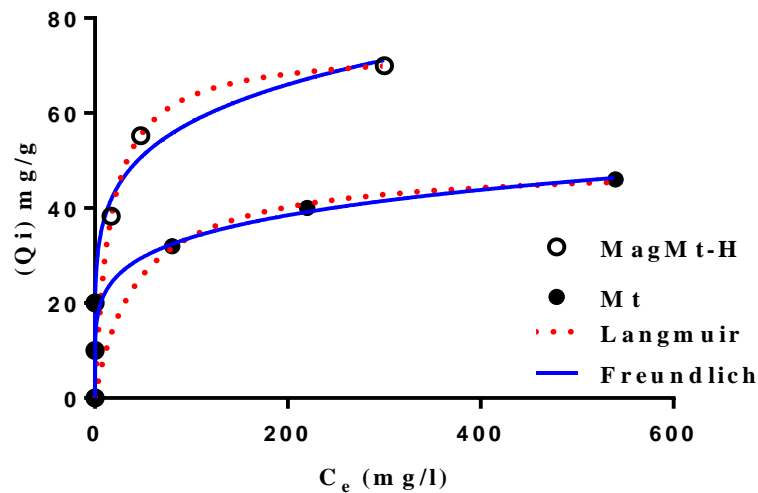
۳۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. حداکثر مقدار سرب جذب شده (داده‌های تجربی) توسط دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) به ترتیب ۴۶ و ۶۹/۹۸ میلی‌گرم بر گرم است (شکل ۶) که با حداکثر جذب بدست آمده از مدل لانگمویر (معادله ۳) بسیار نزدیک است (جدول ۱). همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) ظرفیت جذب بالاتر و شدت جذب بیشتر را نسبت به جاذب مونتموریلونیت (Mt) نشان داد.



شکل ۴. تصاویر SEM، الف. رس مونتموریلونیت (Mt)؛ ب. رس مونتموریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم (Mt-H)؛ ج. ذرات نانومگنتیت خالص و د. نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)



شکل ۵. تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف سرب (C₀) بر درصد حذف سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)



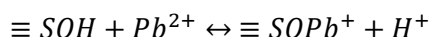
شکل ۶. نمودارهای مربوط به مدل‌های هم‌دمای جذب سرب (II) توسط رس مونت‌موریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)

نتایج این پژوهش نشان داد که هم‌دمای جذب هر دو جاذب رس مونت‌موریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) را می‌توان با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ مطابقت داد. با توجه به شکل هم‌دمای جذب (شکل ۶) به نظر می‌رسد که داده‌های تجربی جذب سطحی سرب (II) بوسیله جاذب مونت‌موریلونیت (Mt) با مدل لانگمویر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ دارد، زیرا این مدل بالاترین مقادیر R^2 (۰/۷۹۶) و کوچک‌ترین SE (۱۱/۱۸) را نشان داد. در پژوهش مشابه، پژوهشگران با بررسی جذب یون‌های سرب در محلول آبی بوسیله بنتونیت (معادن ایران) مشاهده کردند حداکثر مقدار سرب جذب شده از داده‌های تجربی توسط جاذب بنتونیت با حداکثر جذب بدست آمده از مدل لانگمویر بسیار نزدیک است (Hamidpour et al., 2011). جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) نیز بهترین برازش را با مدل لانگمویر نشان داد (جدول ۱). در مطالعه مشابه، پژوهشگران جذب یون‌های سرب (II) در محلول آبی را توسط نانوکامپوزیت متشکل از ذرات رس و آهن مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که داده‌های جذب سطحی سرب بوسیله این نانوکامپوزیت بهترین برازش را با مدل لانگمویر نشان داد (Tarekegn et al., 2022). در مطالعه دیگری محققین برای حذف یون‌های سرب (II) از محلول‌های آب و فاضلاب از نانوکامپوزیتی متشکل از گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با پیپرازین استفاده کردند و با بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب مشاهده کردند که جذب سطحی سرب در این نانوکامپوزیت از مدل هم‌دمای لانگمویر پیروی کرد (Alboghbeish et al., 2022). همچنین در مطالعه‌ای که پژوهشگران مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی سرب (II) بوسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی متشکل از نانوذرات مگنتیت و نانولوله‌های کربنی (CNT) را بررسی کردند، مشاهده کردند که داده‌های تجربی جذب سطحی سرب بوسیله این نانوکامپوزیت نیز با مدل لانگمویر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ داشت (Elmi et al., 2017). در مورد هر دو جاذب، شدت جذب سطحی بدست آمده توسط ضریب فروندلیچ (n) کوچک‌تر از یک است (جدول ۱). این موضوع نشان می‌دهد که جذب سرب (II) توسط جاذب‌ها مطلوب است. بر اساس گزارشات پژوهشگران وقتی که مقدار ضریب فروندلیچ (n) در محدوده‌ی ۰ تا ۱ 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 ۰/۱۸۵ کاهش یافته که نشان‌دهنده افزایش قدرت جذب سرب توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) است (جدول ۱). حداکثر جذب سرب (Q_{max}) در جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) ۷۳/۵۸ میلی‌گرم بر گرم است که بسیار بیشتر از حداکثر جذب سرب (Q_{max}) در جاذب مونت‌موریلونیت (Mt) با مقدار ۴۹/۵۴ میلی‌گرم بر گرم است (جدول ۱). ثابت تعادل لانگمویر (K_L) با انرژی آزاد جذب سطحی مرتبط است و میل ترکیبی جاذب و جذب‌شونده را نشان می‌دهد. در این پژوهش مقدار K_L برای رس مونت‌موریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) به ترتیب ۰/۰۲۲ و ۰/۰۶۴ بدست آمده که نشان‌دهنده جذب بهتر سرب توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) است (جدول ۱). در مجموع، جاذب‌های خوب Q_{max} و K_L بزرگتری دارند (Foo & Hameed, 2010). مقادیر R_L بدست آمده برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد است که نشان‌دهنده جذب مطلوب سرب بوسیله این جاذب‌ها می‌باشد. مقادیر خیلی کوچک R_L نشان می‌دهد که جذب سرب توسط جاذب‌ها به انرژی خیلی کمی نیاز دارد.

ثابت فروندلیچ (K_F) ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و نمایانگر معیاری از سطح جاذب است، که در این مطالعه K_F در جاذب

نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) نسبت به جاذب مونتموریلونیت (Mt) از ۱۴/۲۳ به ۲۴/۸۲ افزایش یافته است (جدول ۱). این مقادیر با روند بدست آمده از حداکثر جذب از مدل لانگمویر مطابقت دارد (جدول ۱). بطور کلی نتایج نشان داد که جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) برای حذف سرب در فرایند جذب سطحی کارایی بیشتری داشته که دلیل آن جذب سطحی نانوذرات مگنتیت است که در کنار رس‌ها احتمال تجمع و اکسایش آن‌ها کم شده است.

همانطور که پیش‌تر ذکر شد، گونه غالب سرب در pH حدود ۶/۵ که آزمایش‌های هم‌دمای جذب انجام شد، Pb^{2+} است. مکان‌های پروتون زدایی شده سطح مونتموریلونیت در این pH سبب جذب یون‌های Pb^{2+} مطابق واکنش زیر می‌شود (Yang et al., 2010; Hamidpour et al., 2011).



علاوه بر این، جذب سرب به تبادل یون بین یون‌های Pb^{2+} و H^+ یا کاتیون‌های روی مکان‌های تبادل یونی سطحی مونتموریلونیت نسبت داده می‌شود (Yang et al., 2010; Xu et al., 2008). تمایل و ظرفیت بیشتر نانوارگانوکامپوزیت برای جذب سرب، احتمالاً بدلیل وجود گروه‌های $Fe-OH$ قرار گرفته روی مکان‌های خارجی جاذب است که با Pb^{2+} واکنش می‌دهد (Fayazi, 2019). Rajput et al. (۲۰۱۶) گزارش کردند که با افزایش pH از ۲ به ۴، پروتون‌زدایی گروه‌های سطحی $Fe-OH$ افزایش یافته و در اثر جاذبه الکترواستاتیک بین یون‌های Pb^{2+} و $Fe-O^-$ جذب یون‌های سرب افزایش می‌یابد. نتایج پژوهش (Zou et al., 2019) نشان داد که بنتونیت مغناطیسی دارای سطح ویژه و حجم کل منافذ بیشتری نسبت به بنتونیت طبیعی است و مکان‌های جذب روی سطح جاذب را بهبود می‌بخشد. همچنین، نتایج آن‌ها نشان داد که اندازه منافذ بنتونیت مغناطیسی افزایش می‌یابد که برای انتشار یون سرب (II) به داخل منافذ مفید می‌باشد و استفاده از مکان‌های جذب روی سطح منافذ به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

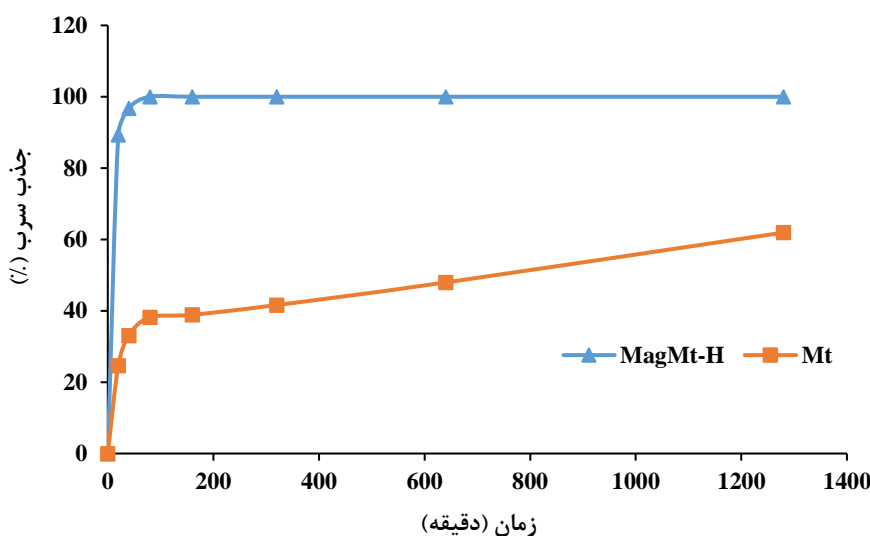
جدول ۱. پارامترهای هم‌دمای جذب فروندلیچ و لانگمویر جهت جذب سطحی سرب (II) توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)

جاذب		مدل هم‌دمای
نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H)	رس مونتموریلونیت (Mt)	
		لانگمویر
۷۳/۵۸	۴۹/۵۴	$Q_{max}^{cal} (mg g^{-1})$
۰/۰۶۴	۰/۰۲۲	$K_L (L mg^{-1})$
۰/۸۶۴	۰/۷۹۶	R^2
۱۱/۱۸	۱۱/۱۸	SE
۰/۰۱۵-۰/۱۳۵	۰/۰۴۳-۰/۳۱۲	R_L
		فروندلیچ
۲۴/۸۲	۱۴/۲۳	$K_F (mg g^{-1})$
۰/۱۸۵	۰/۱۸۹	n
۰/۸۵۴	۰/۶۹۶	R^2
۱۱/۵۶	۱۱/۲۱	SE

سینتیک جذب سرب (II)

جذب سرب (II) توسط دو جاذب رس مونتموریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) به‌عنوان تابعی از زمان در غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از سرب (II) در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که حدود ۴۰٪ از سرب (II) در طول ۲۰ دقیقه نخست واکنش توسط رس مونتموریلونیت (Mt) حذف شده است و در نهایت پس از گذشت ۱۲۸۰ دقیقه حدود ۶۲ درصد از غلظت سرب از محلول حذف شده است. در مقابل مشاهده می‌شود (شکل ۷) که جذب سرب بوسیله نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) بسیار سریع بوده به‌طوری که حدود ۹۰٪ از کل سرب (II) در زمان ۲۰ دقیقه نخست تماس از محلول آبی حذف شده است و در زمان ۴۰ و ۸۰ دقیقه جذب سطحی سرب (II) به ترتیب به ۹۷ و ۱۰۰ درصد رسیده است (شکل ۷). جذب سریع سرب (II) توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) را می‌توان به جذب سطحی خارجی نسبت داد. این امر نشان می‌دهد که اغلب موقعیت‌های جذب نانوذرات در قسمت بیرونی جاذب وجود

دارند و به راحتی توسط گونه‌های سرب (II) قابل دسترس هستند، از این رو باعث تمایل شدید برای رسیدن به تعادل می‌شود. در این پژوهش برای نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) مدت زمان لازم برای به تعادل رسیدن جذب سرب در حدود ۴۰ دقیقه به دست آمد (شکل ۷) که در مقایسه با مطالعات پژوهشگران دیگر، این زمان تعادل نزدیک به زمان تعادل نانوذرات مگه‌میت (حدود ۲۰ تا ۶۰ دقیقه) (Hu et al., 2005) بوده و بسیار سریع‌تر از زمان تعادل بیوچار (حدود ۶ ساعت) (Brown et al., 2000)، خاکستر آتشفشانی (حدود ۶ ساعت) (Babel & Opiso, 2007) و کربن فعال (حدود ۱۰ تا ۷۰ ساعت) (Lalvani et al., 2010 & Demirbas et al., 2004) است.



شکل ۷. تاثیر زمان تماس بر جذب سرب توسط رس مونت‌موریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)

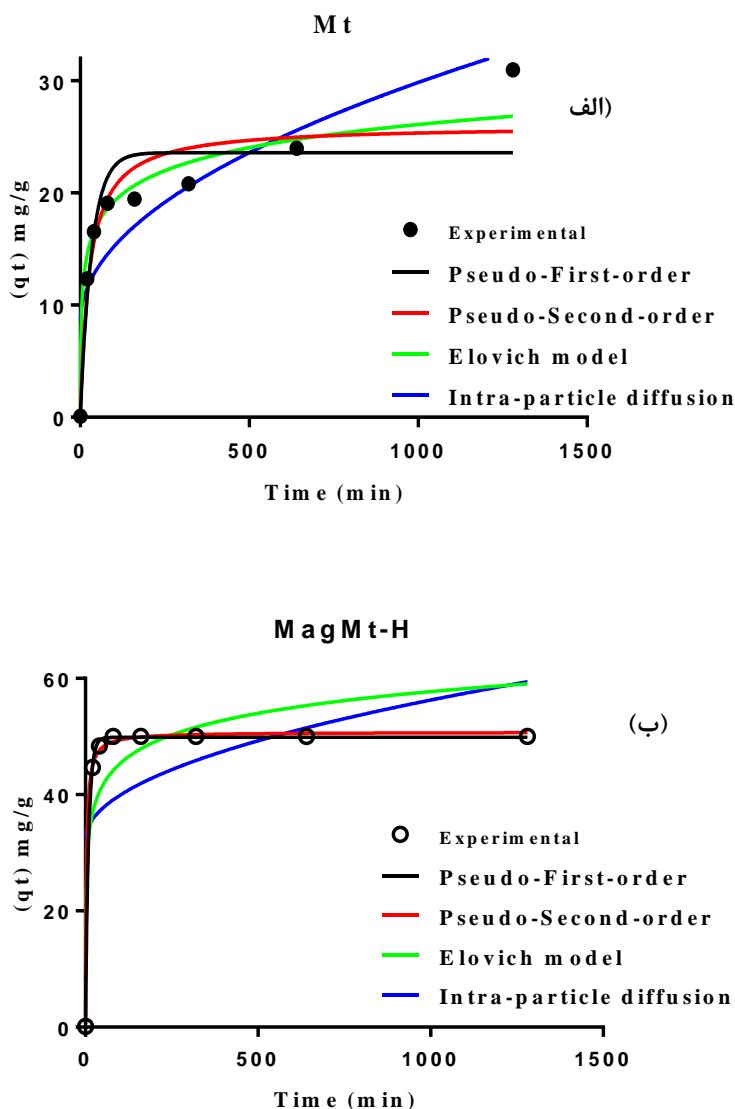
ثابت‌ها، ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد تخمین (SE) حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی مختلف (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای) بر داده‌های جذب سرب (II) بوسیله دو جاذب رس مونت‌موریلونیت (Mt) و نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) در جدول ۲ بطور خلاصه آورده شده است و در شکل ۸ مدل‌های مختلف سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب (II) بوسیله دو جاذب نشان داده شده است.

در این مطالعه جذب سرب (II) توسط رس مونت‌موریلونیت (Mt) بهترین برازش را با مدل الوویچ نشان داد (شکل ۸ الف). در مطالعات دیگر، مدل الوویچ به عنوان بهترین مدل برای توصیف جذب سرب و کادمیوم توسط موردنیت طبیعی شناخته شده است (Wang et al., 2008). معادله الوویچ برای توصیف سینتیک مرتبه دوم با فرض اینکه سطوح جامد از نظر انرژی ناهمگن هستند، استفاده می‌شود (Pan et al., 2017). 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 سرعت اولیه جذب (α مدل الوویچ) در این پژوهش برای جاذب نانوارگانوکامپوزیت (۲۴۳ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) بسیار بزرگ‌تر از رس مونت‌موریلونیت (۱۹/۲۹ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه) بود (جدول ۲).

جذب سرب (II) توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) بهترین برازش را با مدل شبه مرتبه دوم نشان داد (شکل ۸ ب) و ضریب همبستگی (R^2) در این مدل برابر ۰/۹۹۹ است (جدول ۲). پژوهشگران گزارش کردند که زمانی که مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده‌های سینتیک جذب نشان دهد، مرحله محدودکننده سرعت ممکن است یک جذب شیمیایی از طریق اشتراک‌گذاری یا تبادل الکترون بین جاذب و ماده جذب‌شده باشد (Ho & McKay, 1999; Albogheshi et al, 2022).

بر اساس جدول ۲ ثابت سرعت مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (K_2) برای جذب سرب (II) توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت (۰/۰۰۷۳ گرم بر میلی‌گرم در هر دقیقه) بزرگ‌تر از جاذب رس مونت‌موریلونیت (۰/۰۰۱۴ گرم بر میلی‌گرم در هر دقیقه) بود که حاکی از سرعت بسیار بیشتر جذب سرب (II) توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) می‌باشد. به عبارتی در این مدل K_2 برای جذب سرب توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) بیش از ۵ برابر بزرگ‌تر از مقدار آن برای جاذب مونت‌موریلونیت (Mt) بوده که حاکی از سرعت بسیار بیشتر جذب سرب توسط جاذب نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) می‌باشد. همچنین مقدار بسیار بزرگ‌تر سرعت جذب اولیه (h) برای جاذب

نانوآرگانو کامپوزیت (MagMt-H) با مقدار ۱۸/۸۰۹ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه نسبت به جاذب مونتموریلونیت (Mt) با مقدار ۰/۹۴۸ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه نشان‌دهنده سرعت بسیار بیشتر جذب سرب (II) بوسیله نانوآرگانو کامپوزیت (MagMt-H) بود (جدول ۲).



شکل ۸. نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی برازش یافته بر داده‌های جذب سرب (II) الف) توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و ب) نانوآرگانو کامپوزیت ساخته شده (MagMt-H)

همچنین در پژوهشی مشابه، بررسی مدل‌های سینتیک جذب بوسیله نانوآرگانو کامپوزیت ساخته شده از ذرات رس و آهن نشان داد که جذب سطحی سرب (II) توسط این نانوآرگانو کامپوزیت بهترین برازش را با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارد (Tarekegn et al., 2022). در مطالعه دیگری محققین به بررسی مدل‌های سینتیک جذب سرب از محلول‌های آب و فاضلاب (II) توسط نانوآرگانو کامپوزیتی متشکل از گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با پیرازین پرداخته و گزارش دادند که جذب سطحی سرب در این نانوآرگانو کامپوزیت از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرد (Alboghbeish et al., 2022). همچنین در مطالعه دیگر پژوهشگران مدل‌های سینتیک جذب سرب (II) بوسیله نانوآرگانو کامپوزیت مغناطیسی متشکل از نانوذرات مگنتیت و نانولوله‌های کربنی (CNT) را بررسی کرده و مشاهده کردند که جذب سطحی سرب در این نانوآرگانو کامپوزیت مغناطیسی نیز از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند (Elmi et al., 2017).

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

جاذب		مدل سینتیک
نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H)	رس مونتموریلونیت (Mt)	
شبه مرتبه اول		
۴۹/۸۶	۳۳/۵۹	qe (mg g ⁻¹)
۰/۱۱۱	۰/۰۲۹	K ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
۰/۹۹۷	۰/۸۴۸	R ²
۰/۹۳۸	۳/۷۹	SE
شبه مرتبه دوم		
۵۰/۷۶	۲۶/۰۳	qe (mg g ⁻¹)
۰/۰۰۷۳	۰/۰۰۱۴	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
۱۸/۸۰۹	۰/۹۴۸	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
۰/۹۹۹	۰/۹۰۸	R ²
۰/۴۳۴	۲/۹۴۳	SE
الووینج		
۲۴۳	۱۹/۲۹	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
۰/۱۸۵	۰/۳۳۶	β (g mg ⁻¹)
۰/۸۳۷	۰/۹۴۸	R ²
۷/۵۷	۲/۲۱۸	SE
پخشیدگی درون ذره ای		
۰/۷۵۷	۰/۶۷۶	K _i (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
۳۲/۳۱	۸/۴۷	I
۰/۲۶۶	۰/۷۸۷	R ²
۱۶/۰۹	۴/۴۹	SE

نتیجه گیری

در این مطالعه، بعد از بررسی ویژگی‌های جاذب پارامغناطیسی نانوکامپوزیت ساخته شده با استفاده از تکنیک‌های XRD، FESEM و FT-IR، ورود نانوذرات به رس مونتموریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت آلی هگزادسیل تری متیل آمونیوم و افزایش پراکندگی کارآمد نانوذرات تأیید شد. نانوذرات مگنتیت روی سطح یا داخل فضاهای بین لایه‌ای رس مونتموریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت، با پراکندگی بهتر و تجمع کم‌تر نسبت به نانوذرات مگنتیت خالص قرار گرفتند. مطالعات هم‌دمای جذب نشان داد که مدل لانگمویر توصیف بهتری از داده‌های تعادل جذب سرب (II) توسط رس مونتموریلونیت (Mt) و ارگانونانوکامپوزیت (MagMt-H) نشان می‌دهد. همچنین نتایج این پژوهش نشان داد که مقدار بیشینه ظرفیت جذب سطحی سرب (II) محاسبه شده از مدل لانگمویر بوسیله ارگانونانوکامپوزیت (MagMt-H) ۳۲/۷ درصد بیشتر از رس مونتموریلونیت (Mt) بود که نشان دهنده ظرفیت جذب بیشتر سرب (II) توسط نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) است. علاوه بر این، سینتیک جذب سرب توسط رس مونتموریلونیت (Mt) از مدل الووینج پیروی کرد که نشان دهنده آن است که جذب شیمیایی فرایند درگیر در جذب است. اما جذب سرب توسط نانوارگانوکامپوزیت (MagMt-H) از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرد، که نشان دهنده آن است که جذب شیمیایی مکانیسم کنترل کننده سرعت جذب سرب است. نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) دارای مزایایی از جمله مقرون به صرفه بودن، تهیه آسان و قابل بازیافت بودن است. بنابراین، برای حذف فلزات سنگین از منابع آب آلوده و فاضلاب‌ها بسیار موثر است. حذف این فلزات سنگین از منابع آبی و پساب فاضلاب‌ها یک نیاز ضروری در سراسر جهان است. از این رو، نانوارگانوکامپوزیت ساخته شده (MagMt-H) در این پژوهش می‌تواند بسیار کارآمد باشد.

"هیچ گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

منابع

ابوالحسنی زراعتکار؛ محبوبه، لکزبان؛ امیر، (۱۴۰۱). ارزیابی رس‌های اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت و آگروپلی ساکارید و تاثیر آن‌ها بر فعالیت

آنزیم‌های اوره‌آز، فسفاتاز و دهیدروژناز، مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۳ (۱۲)، ۲۷۳۸-۲۷۳۱.
<https://doi.org/10.22059/ijswr.2022.348435.669358>

REFERENCES

- Abolhasani Zeratkar, M., & Lakzian, A. (2023). Evaluation organoclay produced using magnetite nanoparticles and bacterial exopolysachharide and their effects on urease, phosphatase and dehydrogenase soil enzymes. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53, 2721-238. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2022.348435.669358> (In persian).
- Alboghbeish, M., Larki, A., & Saghanezhad, S. J. (2022). Effective removal of Pb (II) ions using modified magnetic graphene oxide nanocomposite; optimization by response surface methodology. *Scientific Reports*, 12, 9658. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13959-8>.
- Al-Ghouti, M. A., & Daana, D. A., (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <http://doi.10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- 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. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02267>.
- Arruebo, M., Fernandez-Pacheco, R., Irusta, S., Arbiol, J., Ibarra, M.R., & Santamaria, J. (2006). Sustained release of doxorubicin from zeolite-magnetite nanocomposites prepared by mechanical activation. *Nanotechnology*, 17, 4057–4064. <http://doi.10.1088/0957-4484/17/16/011>.
- Babel, S., & Episo, E. M. (2007). Removal of Cr from synthetic wastewater by sorption into volcanic ash soil. *International journal of Environmental Science and Technology*, 4, 99–107. <http://doi.10.1007/BF03325967>.
- Banerjee, S. S., & Chen, D. H. (2007). Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 792–799. <http://doi.10.1016/j.jhazmat.2007.01.079>.
- Barraque, F., Montes, M. L., Fernandez, M. A., Mercader, R. C., Candal, R. J., & Torres, R. M., (2018). Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 376–384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.052>.
- Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., & Filippidis, A. (2013). Spectroscopic and thermal study of bentonites from Milos Island, Greece. *Bulletin of the Geological of Society of Greece*, 47, 2020–2029. <https://doi.org/10.12681/bgsg.11030>.
- Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., Filippidis, A., & Betsiou, M. (2013). Lead removal from aqueous solutions by natural Greek bentonites. *Clay Minerals*, 48(5), 771-787. <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.09>.
- Brown, P. A., Gill, S. A., & Allen, S. J. (2000). Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34, 3907–3916. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00152-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00152-4).
- Bruce, I. J., Taylor, J., Todd, M., Davies, M. J., Borioni, E., Sangregorio, C., & Sen, T. (2004). Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 284, 145–160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.032>.
- Chen, D., Shen, W., Wu, S., Chen, C., Luo, X., & Guo, L. (2016). Ion exchange induced removal of Pb(II) by MOF-derived magnetic inorganic sorbents. *Nanoscale*, 8, 7172–7179. <https://doi.org/10.1039/C6NR00695G>.
- Chun, C. L., Hozalski, R. M., & Arnold, T. A. (2005). Degradation of drinking water disinfection byproducts by synthetic goethite and magnetite. *Environmental Science and Technology*, 39, 8525–8532. <http://doi.10.1021/es051044g>.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2003. <http://doi.10.1002/3527602097>.
- 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 (α -Fe₂O₃): 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>.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., & Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium



- (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30, 533–539. <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v30i4.5106>.
- Dinh, V. P., Nguyen, M. D., Nguyen, Q. H., Do, T. T., Luu, T. T., Luu, A. T., Tap, T. D., Ho, T. H., Phan, T. P., Nguyen, T. D., & Tan, L. V. (2020). Chitosan-MnO₂ nanocomposite for effective removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemosphere*, 257, 127147. <http://doi.10.1016/j.chemosphere.2020.127147>.
- Dinh, V. P., Tran, N. Q., Le, N. Q. T., Tran, Q. H., Nguyen, T. D., & Le, V. T. (2019). Facile synthesis of FeFe₂O₄ magnetic nanomaterial for removing methylene blue from aqueous solution. *Progress in Natural Science: Materials International*, 29, 648–654. <https://doi.10.1016/j.pnsc.2019.11.009>.
- Dinh, V. P., Xuan, T. D., Hung, N. Q., Luu, T. T., Do, 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(45). <http://doi.10.1007/s11356-020-10176-6>.
- Dong, L., Pan, S., Liu, J., Wang, Z., Hou, L. A., & Chen, G. (2020). Performance and mechanism of Pb (II) removal from water by the spent biological activated carbon (SBAC) with different using-time. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101255. <http://doi.10.1016/j.jwpe.2020.101255>.
- Elmi, F., Hosseini, T., Taleshi, M.S. & Taleshi, F. (2017). Kinetic and thermodynamic investigation into the lead adsorption process from wastewater through magnetic nanocomposite Fe₃O₄/CNT. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2, 13. <https://doi.org/10.1007/s41204-017-0023-x>.
- Erdem, M., Gur, F., & Tumen, F. (2004). Cr (VI) reduction in aqueous solutions by siderite, *Journal of Hazardous Materials*, 113, 219–224. <http://doi.10.1016/j.jhazmat.2004.06.012>.
- Fayazi, M. (2019). Facile hydrothermal synthesis of magnetic sepiolite clay for removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 6, 125–136.
- Feltin, N., Pileni, M.P. (1997). New technique to make ferrite nanosized particles. *Journal de Physique Archives*, 7, 609–610. <https://doi.org/10.1051/jp4:19971252>.
- 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>.
- 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., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., Furrer, G. (2011). Sorption lead on Iranian bentonite and zeolite: Kinetics and isotherms. *Environmental Earth Sciences*, 62, 559–568. <https://doi.10.1007/s12665-010-0547-x>.
- Hayati, A. M. (2012). Use of FTIR spectroscopy in the characterization of natural and treated nanostructured bentonites (montmorillonites). *Particulate Science and Technology*, 30, 553–564. <http://doi.10.1080/02726351.2011.615895>.
- Ho, Y. S., & Mckay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 20, 797–815. <http://dx.doi.org/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).
- Hu, J., Chen, G. H., & Lo, I. M. C. (2005). Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39, 4528–4536. <http://doi.org/10.1016/j.waters.2005.05.051>.
- Hu, J., Lo, I. M. C., & Chen, G. (2004). Removal of Cr (VI) by magnetite nanoparticle. *Water Science and Technology*, 50(12), 139–146. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0706>.
- 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. *Material Chemistry and Physics*, 202, 266–276. <http://doi.10.1016/j.matchemphys.2017.09.028>.
- Humelnicu, D., Dinu, M. V., & Dragan, E. S. (2011). Adsorption characteristics of UO₂²⁺ and Th⁴⁺ 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>.
- Kang, Y.S., Risbud, S., Rabolt, J. F., Stroeve, P. (1996). Synthesis and characterization of nanometer-size Fe₃O₄ and gamma-Fe₂O₃ particles. *Chemistry of Materials*, 8, 2209–2211. <https://doi.org/10.1021/cm960157j>.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorptiongeloster stoffe. *Handlingar*, 24, 1–39. <https://doi.10.1007/BF01501332>.

- Lalvani, S. B., Hubner, A., & Wiltowski, T. S. (2010). Chromium adsorption by lignin. *Energy Source*, 22, 45–56. <https://doi.org/10.1080/00908310050014207>.
- Liang, M., Wang, D., Zhu, Y., Zhu, Z., Li, Y., & Huang, C. P. (2018). Nano-hematite bagasse composite (n-HBC) for the removal of Pb (II) from dilute aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 21, 69–76. <http://doi.10.1016/j.jwpe.2017.11.014>
- Liang, X., Xu, Y., Wang, L., Sun, Y., Lin, D., Sun, Y., Qin, X., & Wan, Q. (2013). Sorption of Pb²⁺ on mercapto functionalized sepiolite. *Chemosphere*, 90, 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.027>.
- Liu, B., Lv, X., Meng, X., Yu, G., & Wang, D. (2013). Removal of Pb (II) from aqueous solution using dithiocarbamate modified chitosan beads with Pb (II) as imprinted ions. *Chemical Engineering Journal*, 220, 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.071>.
- Liu, C. H., Chuang, Y. H., Chen, T. Y., Tian, Y., Li, H., Wang, M. K., & Zhang, W. (2015). Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water: thermodynamic and spectroscopic studies. *Environmental science and Technology*, 49, 7726–7734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00381>.
- Lunge, S., Singh, S., & Sinha, A. (2014). Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.008>.
- Matlock, M. M., Howerton, B. S., & Atwood, D. A., (2002). Chemical precipitation of lead from lead battery recycling plant wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 1579–1582. <http://doi.10.1021/IE010800Y>.
- Montes, M. L., Barraque, F., Bursztyn Fuentes, A. L., Taylor, M. A., Mercader, R. C., Miede-Brendle, J., & Torres, R. M. (2020). Effect of synthetic beidellite structural characteristics on the properties of beidellite/Fe oxides magnetic composites as Sr and Cs adsorbent materials. *Materials Chemistry and Physics*, 245, 122760. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122760>.
- Muthuraman, R. M., Murugappan, A., & Soundharajan, B. (2021). Highly effective removal of presence of toxic metal concentrations in the wastewater using microalgae and pre-treatment processing. *Applied Nanoscience*, 13(1). <http://doi.10.1007/s13204-021-01795-7>.
- Ngomsik, A. F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., & Cabuil, V. (2005). Magnetic nano and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. *Comptes Rendus Chimie*, 8(6-7), 963–970. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.01.001>.
- Novakova, A. A., Lanchinskaya, V. Y., Volkov, A. V., Gendler, T. S., Kiseleva, T. Y., Moskvina, M. A., & Zezin, S. B. (2003). Magnetic properties of polymer nanocomposites containing iron oxide nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258, 354–357. [http://doi.10.1016/S0304-8853\(02\)01062-4](http://doi.10.1016/S0304-8853(02)01062-4).
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K., & Lago, R.M. (2003). Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, 22, 169–177. [http://doi.10.1016/S0169-1317\(02\)00156-4](http://doi.10.1016/S0169-1317(02)00156-4).
- Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, S. W., Nguyen, T. M., & Ngeh, L. N. (1997). Oil spill remediation using magnetic particles—an experiment in environmental technology, *Journal of Chemical Education*, 74, 1446–1448. <http://doi.10.1021/ed074p1446>.
- 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. <http://doi.10.1016/j.jenvman.2011.07.022>.
- Pan, M., Lin, X., Xie, J., & Huang, X. (2017). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption on aluminum hydroxide modified palygorskite nano-composites. *RSC advances*, 7(8), 4492–4500. <https://doi.org/10.1039/C6RA26802A>.
- Rajput, S., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2016). Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *Journal of colloid and interface science*, 468, 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.008>.
- Santhosh, C., Nivetha, R., Kollu, P., Srivastava, V., Sillanpa, 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. <http://doi.10.1038/s41598-017-14461-2>.
- Shah, D. B., Phadke, A. V., & Kocher, W. M. (1995). Lead removal from foundry waste by solvent extraction.



- Journal of the Air and Waste Management Association*, 45, 150–155. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467354>.
- 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*. Springer International Publishing, pp. 227–234. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48210-1-27>.
- Tarekegn, M. M., Balakrishnan, R. M., Hiruy, A. M., Dekebo, A. H., & Maanyam, H. S. (2022). Nano-Clay and Iron Impregnated Clay Nanocomposite for Cu^{2+} and Pb^{2+} Ions Removal from Aqueous Solutions. *Air, Soil and Water Research*, 2022, 15. <http://doi.org/10.1177/11786221221094037>.
- Tran, C. V., Quang, D. V., Nguyen Thi, H. P., Truong, T. N., & La, D. D. (2020). Effective removal of Pb (II) from aqueous media by a new design of Cu–Mg binary ferrite. *ACS Omega*, 5, 7298–7306. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04126>.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L., & Yu, X. (2009). Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Applied clay science*, 43(2), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.028>.
- 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. <http://doi.org/10.1080/01496390701870697>.
- Xu, D., Tan, X. L., Chen, C. L., & Wang, X. K. (2008). Adsorption of Pb (II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science*, 41, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.004>.
- Yadanaparathi, S. K. R., Graybill, D., & von Wandruszka, R. (2009). Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.103>.
- Yang, S., Zhao, D., Zhang, H., Lu, S., Chen, L., & Yu, X. (2010). Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb (II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of hazardous materials*, 183, 632–640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.072>.
- Yuan, P., He, H. P., Bergaya, F., Wu, D. Q., Zhou, Q., & Zhu, J.X. (2006). Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso-microporous structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 8–15. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.022>.
- Zhang, M., Yin, Q., Ji, X., Wang, F., Gao, X., & Zhao, M., (2020). High and fast adsorption of Cd (II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by a waste biomass based hydrogel. *Scientific Reports*, 10, 3285. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60160-w>.
- 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>.
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A. R., Chen, H., Zhang, M., & Cao, X. (2014). Biochar supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresour Technol*, 152, 538–542. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.021>.
- Ziolo, R. F., Giannelis, E. P., Weinstein, B. A., Ohoro, M. P., Ganguly, B. N., Mehrotra, V., Russell, M. W., & Huffman, D. R. (1992). Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline gamma-Fe₂O₃—a new optically transparent magnetic material. *Science*, 257, 219–223. <https://doi.org/10.1126/science.257.5067.219>.
- 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 Research International*, 26, 1315–1322. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3652-0>.

Removal of Pb (II) from Aqueous Solution by Nano Organo-Composite Paramagnetic Particles: Study of Kinetic and Isotherm Models

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The objective of this research was to develop environmentally friendly, stable, and low-cost adsorbents to remove pollutants such as lead (II) from wastewater. The adsorption of Pb (II) on two adsorbents, montmorillonite clay (Mt) and a nano-organo composite prepared from montmorillonite clay modified with the organic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide and magnetite nano-particles (MagMt-H), was investigated in this regard.

Methods

Montmorillonite clay was modified with the organic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide and turned into organo-clay in this study to increase the distance between layers and consequently the specific surface area of clay. The hydrocell method was then used to create a nano-organo composite which consists of magnetite nanoparticles and modified clay. X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, and field-emission scanning electron microscopy were used to identify the prepared the nano organo-composite (MagMt-H). Two adsorbents were used to investigate the effect of lead (II) initial concentration on its adsorption from aqueous solution. To comprehend the Pb (II) adsorption process, two nonlinear adsorption isotherm models (Langmuir and Freundlich) were used. Pb (II) adsorption mechanisms were investigated and compared using kinetic models (Pseudo-first order, Pseudo-second order, Elovich, and intraparticle diffusion).

Results

The results demonstrated that magnetite nanoparticles and an organic surfactant successfully modified the nano organic-composite (MagMt-H). Magnetite nano-particles were placed on the surface and inside the interlayer space of montmorillonite clay modified with organic surfactant in the nano organo-composite (MagMt-H), with better dispersion and less aggregation than pure magnetite nano-particles, while increasing the interlayer distance due to the introduction of organic surfactant. According to the results, the removal percentage of Pb (II) decreased as the initial concentration of Pb (II) increased in the case of both montmorillonite clay (Mt) and nano organo-composite (MagMt-H) adsorbents. Examining the adsorption isotherm models revealed that the Langmuir model for adsorption of lead (II) of montmorillonite clay (Mt) is more consistent with the experimental data than the Freundlich model. Langmuir models agreed well for surface adsorption in nano organo-composite (MagMt-H). The maximum amount of lead absorbed by montmorillonite clay (Mt) and nano organo-composite (MagMt-H) adsorbents is 69.98 and 46 mg g⁻¹, respectively. The maximum adsorption capacity calculated from the Langmuir model at 30 °C in nano-organo composite (73.58 mg g⁻¹) was significantly greater than the value obtained in montmorillonite clay (49.54 mg g⁻¹). Lead (II) adsorption in montmorillonite clay (Mt) followed Elovich kinetic model, whereas nano organo-composite (MagMt-H) followed Pseudo-second-order kinetic model, indicating that chemical adsorption is the controlling mechanism of lead adsorption rate. In this research, the initial rate constant of adsorption (α Elovich kinetic model) for nano organo-composite adsorbent (243 mg g⁻¹min⁻¹) was much larger than that of montmorillonite clay (19.29 mg g⁻¹min⁻¹). The initial adsorption rate (h) for nano organo-composite adsorbent (MagMt-H) with a value of 18.809 mg g⁻¹min⁻¹ compared to the montmorillonite (Mt) adsorbent with a value of 0.948 mg g⁻¹min⁻¹ indicates a much higher rate of lead (II) adsorption by nano-organo composite (MagMt-H).

Conclusion

This study demonstrated that the nano organo-composite (MagMt-H) was easily prepared and that it has more adsorption sites, making it effective in removing lead from aqueous solutions and wastewaters. The next benefit is the separation of this sorben by an external magnetic field, which reduces the risk to human health.

Keywords: Adsorption Kinetics, Lead Adsorption, Langmuir Isotherm, Nano Organo-Composite.