

سنتز، شناسایی و کاربرد مونت موریلونیت اصلاح شده با تیتانیم دی اکسید در حذف یون سرب (II) از پساب صنعتی

سمیه دیانت*⁺

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

صدیقه دیانت

گروه محیط زیست، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

چکیده: انتشار فلزهای سنگین در محیط زیست به سبب صنعتی شدن و گسترش شهرنشینی، مشکل‌های بزرگی در سراسر جهان به همراه داشته‌است و به دلیل ویژگی‌های سرطان‌زایی و تجمع زیستی آن‌ها سبب نگرانی‌های بسیار جدی شده‌است. بنابراین جذب فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی یکی از مباحث مهم زیست محیطی محسوب می‌شود. سرب یکی از چهار فلزی است که بیش‌ترین عارضه‌ها را بر روی سلامتی انسان دارد. تاکنون روش‌های گوناگونی برای جذب سرب مورد توجه قرار گرفته‌است که استفاده از جاذب‌های زیست‌سازگار از جمله این روش‌ها به شمار می‌رود. مونت موریلونیت (MMT) که یک کانی رسی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه است از جمله جاذب‌های زیست‌سازگار محسوب می‌شود. در این مطالعه پس از اصلاح سطح مونت موریلونیت توسط تیتانیم دی اکسید (TiO_2/MMT) توسط روش‌های $FT-IR$ ، XRD ، $FE-SEM$ و BET شناسایی شد و سپس کاربرد آن را به عنوان نانوجاذب برای حذف یون سرب (II) در شرایط گوناگون (مدت زمان تماس، مقدار نانوجاذب، غلظت محلول یون سرب (II) و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که کارایی این نانوجاذب به حدی است که حتی با مقدار ۱۰ میلی گرم طی ۵ دقیقه در pH خنثی می‌تواند مقدار چشمگیری از یون سرب (II) با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر را با بازده حدود ۹۰ درصد حذف نماید. افزون بر این، نتیجه‌ها نشان داد که ظرفیت جذب یون سرب (II) توسط نانوجاذب اصلاح شده پس از انجام ۱۲ بار فرایند جذب، تنها در حدود ۸ تا ۱۰ درصد افت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوجاذب، مونت موریلونیت، تیتانیم دی اکسید، حذف یون سرب (II)، طیف‌سنجی جذب اتمی

KEYWORDS: Nano-adsorbent, Montmorillonite, TiO_2 , Lead (II) ion removal, Atomic absorption spectroscopy

مقدمه

آب یک مشکل جهانی است، بنابراین تصفیه پساب‌ها مسئله‌ای بسیار حیاتی به شمار می‌رود [۲]. ایران نیز از سال‌های گذشته با این مشکل روبرو بوده و هم‌اکنون در حال تجربه مشکل‌های جدی آب است. خشکسالی‌های پی‌درپی همراه با برداشت بیش از حد آب‌های سطحی و زیرزمینی

آب یکی از مهم‌ترین و بنیادی‌ترین عامل‌های حیات موجودات زنده است. از این رو، جلوگیری از آلودگی آب نیز به همان نسبت مهم و مورد توجه می‌باشد. آلاینده‌های آب بسیار گوناگون هستند و توانایی آلوده کردن منابع زیرزمینی و آب‌های سطحی را دارند [۱]. از سوی دیگر، کمبود

+ E-mail: s.dianat@hormozgan.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

نشانی دیگر: سازمان ملی استاندارد، هرمزگان، بندرعباس، ایران

اختلال‌های پوستی، کاهش حافظه، بی‌اشتهایی، التهاب مفاصل، ریزش مو، پوکی استخوان و در موارد حاد، مرگ از نتیجه‌های اثرهای ورود فلزهای سنگین به بدن انسان می‌باشد [۱۱، ۱۰]. سرب یکی از چهار فلزی است که بیش‌ترین عارضه‌ها را بر روی سلامتی انسان دارد [۱۳، ۱۲]. از این رو حذف فلزهای سنگین به ویژه سرب از پساب‌های صنعتی یکی از مهم‌ترین مباحث زیست محیطی به حساب می‌آید. تاکنون روش‌های گوناگونی برای حذف این فلزها مورد توجه قرار گرفته‌است که استفاده از جاذب‌های زیستی از جمله این روش‌ها به شمار می‌رود. اهمیت این روش به دلیل اقتصادی بودن، دستیابی ساده و منطبق بودن با استانداردهای زیست محیطی است [۱۴]. مونت موریلونیت (MMT)، به عنوان یک کانی رسی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه، کاربردهای متنوعی در صنعت و پژوهش پیدا کرده است که یکی از برجسته‌ترین کاربرد آن، می‌تواند به استفاده از آن به عنوان جاذب اشاره کرد. MMT به دلیل دارا بودن سطح ویژه به نسبت زیاد و پتانسیل بالای جذب آب و بار منفی سطحی و در نتیجه انجام عمل تعویض یونی می‌تواند به عنوان یک میزبان مناسب برای جذب کاتیون‌های آلی (مانند آفت‌کش‌ها، رنگبری، مواد فعال سطحی، فنول‌ها، شوینده‌ها و...) و کاتیون‌های غیرآلی مانند فلزهای سنگین به شمار رود و در مقایسه با سایر خاک‌های رسی مرجع مانند کوارتز، کلسیم کربنات، کائولینت و ایلیت این عمل را بهتر انجام می‌دهد. از این رو، امروزه در زمینه‌ی جذب، پژوهش‌های زیادی بر روی آن انجام شده و مقالات بی‌شماری به چاپ رسیده است [۲۱-۱۵]. از سوی دیگر به منظور افزایش کارایی این نوع جاذب، اقدام به اصلاح سطح آن با ترکیب‌های شیمیایی گوناگون مانند سدیم دودسیل سولفات برای حذف فلزهای سنگین [۲۲]، ۲- مرکاپتوبنزیمیدازول به عنوان یک عامل ضد باکتری [۲۳]، اتیل آمین برای جذب سزیم [۲۴]، مس برای حذف افلاتوکسین B1 [۲۵] و غیره شده است.

تیتانیم دی‌اکسید اغلب به عنوان یک نیمه‌هادی در فرایندهای فوتوکاتالیستی به منظور تخریب آلاینده‌های آلی کاربردهای گسترده‌ای دارد و در بین نیمه‌هادی‌ها برای واکنش‌های اکسایش و کاهش در شرایط گوناگون از مناسب‌ترین نیمه‌هادی‌ها می‌باشد [۲۸-۲۶]. تیتانیم دی‌اکسید به دلیل خواص ویژه مانند پایداری شیمیایی و بیولوژیکی بالا، سمیت و قیمت پایین [۳۳-۲۹] به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف فلزهای سنگین [۳۶-۳۴]، برای گوگردزدایی از سوخت [۳۷] و جذب رنگ‌های آزو [۳۸] نیز کاربرد دارد.

طی چند دهه گذشته، علاقه به توسعه روش‌های حساس برای تشخیص مقدار کمی یون‌های فلزهای سنگین به شدت افزایش یافته است. روش‌های

با شبکه بزرگی از زیرساخت‌های هیدرولیکی و چاه‌های عمیق، وضعیت آب کشور را به سطح بحرانی رسانده است [۳]. بنابراین استفاده دوباره از پساب، یکی از مهم‌ترین مباحث مطرح در نگرش جامع به منابع آب است. بهره جستن از پساب تصفیه‌شده، افزون بر حل بحران‌های زیست محیطی ناشی از ورود پساب به محیط‌های پذیرنده، کمک شایانی به بهره‌برداری از منابع آب غیرمتداول کرده و موجب حفظ منابع آب می‌شود [۴]. با توجه به ویژگی‌های جغرافیایی ایران و نیز نیازهای روزافزون بخش صنعت، مشکل‌های ناشی از دسترسی مناسب به منابع آب، چالش اساسی در این بخش به حساب می‌آید. بنابراین ضرورت استفاده دوباره از پساب در شهرک‌ها و ناحیه‌های صنعتی به شدت احساس می‌شود. در واقع، همگام با رشد صنعتی و اقتصادی و تولید انواع گوناگون ترکیب‌ها و مواد شیمیایی و غیره که بشر برای رفاه و آسایش خود با استفاده از منابع طبیعی به دست آورده، در این راستا به طور ناخواسته موادی را به طبیعت وارد می‌کند که هم برای محیط اطراف و هم برای خود، مشکل‌ها و خطرهای جدی به همراه دارد. از بین آلاینده‌های صنعتی، فلزهای سنگین، به دلیل اثرهای مزمن و انباشتی زیستی بسیار خطرناک‌تر هستند [۷-۵]. تحرک فلزهای سنگین در خاک کم بوده و به لایه‌های زیرین خاک انتقال نمی‌یابند. بنابراین با افزایش غلظت این عناصر به خاک، در لایه‌ی سطحی خاک و تا عمق ۳۰ سانتی‌متری، تجمع می‌یابند و بیش‌تر در برابر جذب و انتقال به گیاه قرار می‌گیرند. از آن جا که این فلزها نمی‌توانند به روش‌های شیمیایی یا فرایندهای زیستی در طبیعت تجزیه شوند، اگر وارد زنجیره‌ی غذایی شوند، تجزیه نشده و فقط بر مقدارشان افزوده می‌شود [۹، ۸]. سرب نوعی فلز سنگین است که جزء عناصر حیاتی نبوده و اثرهای سودمندی بر حیات ارگانیسم‌های زنده ندارد. به طوری که تجمع آن در بدن موجودات زنده به ویژه پستانداران باعث بیماری‌های خطرناکی می‌شود. در واقع فلزهای سنگین پس از ورود به بدن دفع نشده بلکه در بافت‌هایی مانند چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می‌شوند که همین امر موجب بروز بیماری‌ها و عارضه‌های بسیاری در بدن می‌شود. به طور کلی اختلال‌های عصبی (پارکینسون، آلزایمر، افسردگی، اسکیزوفرنی) انواع سرطان‌ها، فقر مواد مغذی، بر هم خوردن تعادل هورمون‌ها، چاقی، سقط جنین، اختلال‌های تنفسی و قلبی، عروقی، آسیب به کبد، کلیه‌ها و مغز، آلرژی و آسم، اختلال‌های غدد درون‌ریز، عفونت‌های ویروسی مزمن، کاهش آستانه تحمل بدن، اختلال در عملکرد آنزیم‌ها، تغییر در سوخت و ساز، ناباروری، کم خونی، خستگی، تهوع و استفراغ، سردرد و سرگیجه، تحریک‌پذیری، تضعیف سامانه ایمنی بدن، تخریب ژن‌ها، پیری زودرس،

استفاده شد. سطح ویژه نانوجاذب‌ها به وسیله روش BET^{۱۴} در دمای پایین با جذب گاز نیتروژن با یک دستگاه میکرومتریک مدل ASAP 2000 انجام شد.

ریخت شناسی سطح نانوجاذب تهیه شده به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نشر زمینه (FE-SEM)^{۱۵} مدل TESCAN MIRA3 XMU از جمهوری چک که با دستگاه طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)^{۱۶} کوپل شده بود، مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی فعالیت نانوجاذب TiO₂/MMT برای حذف یون سرب (II) از محلول‌های استاندارد و حقیقی از دستگاه جذب اتمی مدل Perkin Elmer 5100 pc و GBC SavantAA sigma و GBC Avanta P استفاده شد.

روش‌ها

برای تهیه کلیه محلول‌ها از آب یون‌زدایی شده (18 MΩ·cm, Milli-Q, Millipore Inc) استفاده شد. محلول مادر سرب (II) نیترات با غلظت ۵۰۰ ppm، از انحلال ۵۰ میلی‌گرم از این ماده در آب یون‌زدایی شده و رقیق کردن تا ۱۰۱۰ میلی‌لیتر تهیه شد. در مرحله‌های بعدی برای تهیه محلول‌های رقیق‌تر از این محلول مادر استفاده شد.

سنتر نانوجاذب TiO₂/MMT

در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری ۲۰ میلی‌مول TTIP در ۳۹۲ میلی‌مول ایزوپروپیل الکل حل شد. در ظرف دیگری، MMT (۰/۱۳ میلی‌مول) در آب مقطر (۴۴ میلی‌مول) حل شد و سپس قطره قطره به محلول TTIP افزوده شد. pH مخلوط به دست آمده با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید ۸ مولار بین مقدار ۱ تا ۲ تنظیم شد. پس از تنظیم pH مخلوط به دست آمده به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد و سپس در دمای ۴۵ درجه‌ی سلسیوس گرما داده شد تا هیدروژل یکنواخت TiO₂/MMT تشکیل شود. هیدروژل تشکیل شده به‌درون اتوکلاو منتقل و درب آن محکم بسته‌شد. اتوکلاو درون یک آون قرار گرفت که دمای آن با سرعت ۲ درجه سلسیوس در دقیقه

تجزیه‌ای گوناگونی برای اندازه‌گیری یون‌های فلزهای سنگین وجود دارد. فناوری‌های غالب شامل اسپکترومتری جذب اتمی^۱ [۳۹]، طیف‌سنجی نشر/فلورسانس اتمی^۲ [۴۰]، طیف‌سنجی جرمی-پلازما^۳ [۴۱]، اسپکترومتر نشری نوری پلاسما^۴ [۴۲، ۴۳]، آنالیز فعال‌سازی نوترون^۵ [۴۴، ۴۵]، فلورسانس پرتو ایکس^۶ [۴۶] و ولتامتری جریان‌سازی آندی^۷ [۴۷، ۴۸] می‌باشد. بنابراین در این مطالعه سعی شده است پس از اصلاح سطح MMT توسط تیتانیم دی‌اکسید، به‌وسیله روش‌های گوناگون مانند FT-IR، XRD، FE-SEM و BET شناسایی شود و کاربرد آن به عنوان جاذب برای حذف سرب در شرایط آزمایشگاهی و نمونه‌های حقیقی به طور جامع مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد

تیتانیم تتراایزوپروپوکساید^۸ (TTIP)، ایزوپروپیل الکل، MMT، سرب (II) نیترات، سدیم هیدروکسید، نیتریک اسید، پرکلریک اسید و هیدروکلریک اسید از شرکت‌های تجاری در دسترس (مرک^۹ یا سیگما^{۱۰}) خریداری شدند. مواد شیمیایی استفاده‌شده از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بودند و بدون خالص‌سازی بیشتر، به همان صورت که دریافت شدند، مورد استفاده قرار گرفتند.

شایان ذکر است که جاذب استفاده شده در این پژوهش با نام MMT از شهرستان قزوین و پساب صنعتی از صنعت فولاد هرمزگان و شرکت نفت پاسارگاد واقع در بندرعباس تهیه شدند.

دستگاه‌ها

الگوی پراش پرتوی ایکس نانوجاذب TiO₂/MMT، توسط دستگاه پراش سنج مدل Pert Pro X^۲ مجهز به آند مس با طول موج ۱/۴۵ آنگستروم، ساخت شرکت پانالیتیکال^{۱۱} ثبت شد. طیف‌های FT-IR^{۱۲} توسط دستگاه طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه از شرکت بروکر ویکتور^{۱۳} مدل ۳۳ در بازه‌ی ۲۰۰۰ تا ۶۰۰ کایزر ثبت شد. برای اندازه‌گیری pH بافرهای ساخته شده از pH متر مترواهم مدل ۶۹۱

(۱) Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

(۳) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

(۵) Neutron activation analysis

(۷) Anodic Stripping Voltammetry (ASV)

(۹) Merck

(۱۱) Panalytical

(۱۳) Bruker Vector

(۱۵) Field Emission Scanning Electron Microscopy

(۲) Atomic Emission/ Fluorescence Spectrometry

(۴) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

(۶) X-ray fluorescence

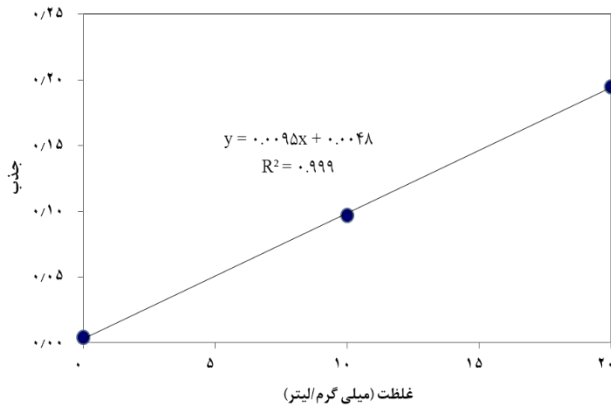
(۸) Titanium tetraisopropoxide (TTIP)

(۱۰) Sigma

(۱۲) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۱۴) Brunauer-Emmett-Teller

(۱۶) Energy-dispersive X-ray spectroscopy



شکل ۱- منحنی استاندارد استفاده شده برای اندازه‌گیری یون سرب (II)

به طوری که غلظت نمونه‌های مجهول و نمونه‌های مرجع در بازه‌ی غلظت این استانداردها باشد. محلول‌های استاندارد را از پایین‌ترین تا بالاترین حد تشخیص دستگاه تزریق می‌کنیم. سپس نمونه‌های مجهول که پیش‌تر فرایند آماده‌سازی روی آن‌ها انجام شده تزریق می‌شود. اگر غلظت نمونه‌های مجهول و نمونه‌های مرجع خارج از بازه‌ی منحنی برازش باشد نمونه‌ها باید رقیق شوند یا منحنی برازش دیگری با استانداردهایی با غلظت بالاتر رسم شود و برعکس. برای اندازه‌گیری یون سرب (II) از منحنی برازش که در شکل ۱ نشان داده شده است، استفاده شد.

روش اندازه‌گیری فلزهای سنگین به روش جذب اتمی

پیش از آنالیز، شرایط دستگاه برای هر عنصر مطابق با دستورالعمل دستگاه تنظیم شد. سپس برای تصحیح جذب زمینه (نور جذب شده توسط زمینه) از لامپ دوتریم استفاده شد. از شعله نیتروس اکسید برای اندازه‌گیری وانادیوم و از شعله هوا - استیلن برای سرب، کروم، مس، روی، نیکل، جیوه و کادمیم استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت فلزها از لامپ‌های هالو کاتد مربوط به هر فلز استفاده شد. پس از صفر کردن دستگاه با آب یون‌زدایی‌شده، استانداردهای فلزی برای رسم منحنی برازش تزریق شدند. برای واریس دستگاه پیش از آنالیز نمونه‌ها، حداقل یک نمونه شاهد، یک نمونه مرجع و یک استاندارد میانی اندازه‌گیری شد. سرانجام آنالیز نمونه‌های مجهول توسط دستگاه انجام شد.

تعیین مقدار سرب (II) جذب شده و درصد جذب سرب (II)

مقدار سرب (II) جذب شده در زمان تعادل از معادله زیر به دست می‌آید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

تا رسیدن به دمای ۲۰۰ درجه‌ی سلسیوس زیاد می‌شد. پس از رسیدن دمای آون به ۲۰۰ درجه‌ی سلسیوس، به مدت ۱ ساعت دیگر در این دما گرما داده شد. پس از گذشت این زمان و سرد شدن اتوکلاو، محتویات آن در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس تحت خلأ به مدت ۴۸ ساعت خشک شد تا آب آن به طور کامل تبخیر شود. سرانجام، ژل خشک شده پس از شستشو با آب داغ، در دمای اتاق خشک شد.

روش حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی توسط TiO_2/MMT

برای بررسی اثر TiO_2/MMT به عنوان جاذب بر حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی، بطور کلی ۱۰ میلی‌لیتر از محلول یون سرب (II) به همراه مقدار مشخصی از نانوجاذب با همزن مغناطیسی، هم زده شد و پس از جدا کردن نانوجاذب، مقدار یون سرب (II) به روش جذب اتمی اندازه‌گیری شد. در این آزمایش‌ها اثر عامل‌های گوناگون مانند مدت زمان تماس، مقدار نانوجاذب، pH و غلظت محلول جذب‌شونده مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه هر کدام از این عامل‌ها با ثابت نگه‌داشتن دیگر عامل‌ها گزارش شد. شایان ذکر است از آنجایی که دما تأثیر چندانی بر میزان جذب سطحی سرب (II) نداشت، همه واکنش‌ها در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس انجام شد. آزمایش‌ها سه بار تکرار شد و مقدار انحراف معیار محاسبه شد که در نمودارها نشان داده شده است.

روش حذف هم‌زمان هشت فلز سنگین در دو نمونه حقیقی توسط TiO_2/MMT

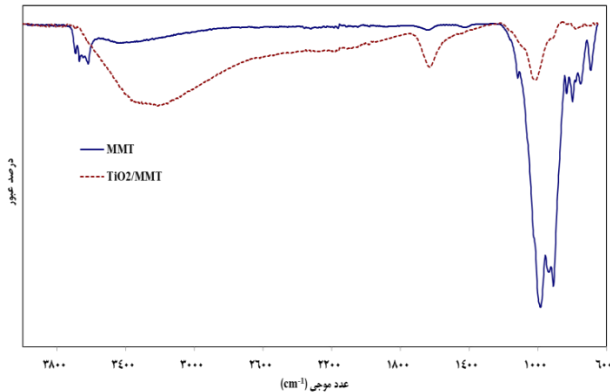
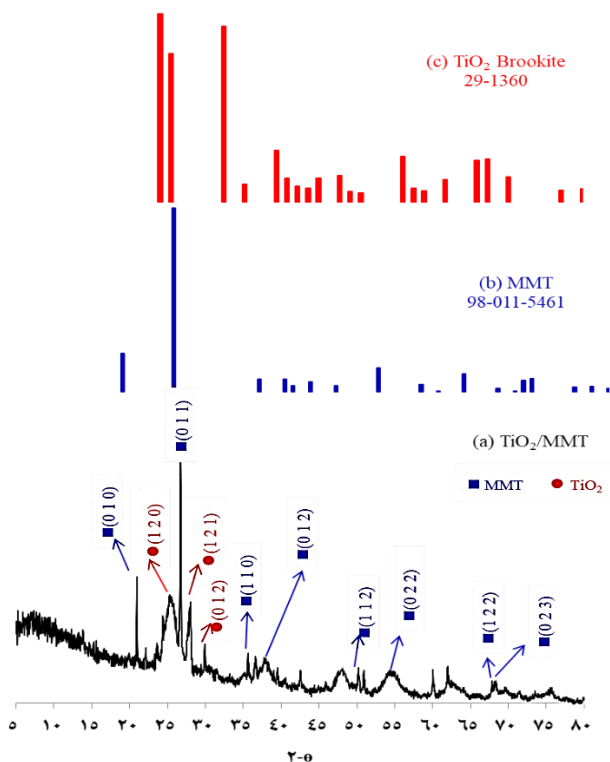
به منظور بررسی کارایی نانوجاذب TiO_2/MMT برای حذف فلزهای سنگین در نمونه‌های حقیقی، آزمایش حذف هم‌زمان هشت یون فلز سنگین سرب، کروم، مس، روی، وانادیم، جیوه، کادمیم و نیکل موجود در دو نمونه پساب واحد صنعتی، شرکت نفت پاسارگاد (پساب ۱) و صنایع فولاد هرمزگان (پساب ۲) طراحی شد. به این منظور، ۱۰ میلی‌لیتر از این نمونه‌ها پس از هضم اسیدی توسط نیتریک اسید - هیدروکلریک‌اسید همراه با ۱۰ میلی‌گرم از TiO_2/MMT به درون یک لوله آزمایش در پیچ‌دار منتقل شدند. سپس سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از آن، نانوجاذب با صاف کردن از محیط واکنش، جدا شده و مقدار یون سرب، کروم، مس، روی و وانادیم، جیوه، کادمیم و نیکل باقی‌مانده با استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین شد. سپس با مقایسه مقدار یون این فلزها پیش و پس از عملیات حذف، درصد جذب سطحی محاسبه شد.

ساخت محلول‌های استاندارد جهت رسم منحنی کالیبراسیون

محلول‌های استاندارد از استانداردهای مادر فلزها با آب یون‌زدایی شده تهیه شدند. برای رسم منحنی برازش باید حداقل ۳ استاندارد آماده شود

جدول ۱- داده‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، MMT و TiO₂/MMT

ترکیب	$\bar{\nu}$ (O-H)	$\bar{\nu}$ (Si-O)	$\bar{\nu}$ (Al-Al-OH)	$\bar{\nu}$ (Al-Mg-OH)	$\bar{\nu}$ (Ca-O)	$\bar{\nu}$ (Al-O-Si)
MMT	۱۶۳۹، ۳۶۲۱، ۳۶۷۲، ۳۶۹۴	۱۰۱۰، ۱۱۱۷	۹۴۰	۹۰۸	۸۲۷، ۸۲۷	۶۹۱
TiO ₂ /MMT	۱۶۳۰، ۳۲۳۰	۱۰۵۲	-	-	۸۲۸، ۷۸۲	۶۷۰

شکل ۲- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز MMT (خط پر) و TiO₂/MMT (نقطه چین)شکل ۳- الگوی پراش پرتو X، (a) TiO₂/MMT، (b) MMT و (c) TiO₂

تیتانیوم دی اکسید بروکیت با شماره استاندارد ۱۳۶۰-۲۹ (شکل ۳c) است، می‌باشد. این نتیجه‌ها به خوبی حضور MMT و TiO₂ در ترکیب TiO₂/MMT اثبات می‌کند.

که در آن مقدار سرب (II) جذب شده (گرم/میلی گرم)، C_e و C₀ به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی سرب (II) در محلول (لیتر/میلی گرم) سرب (II)، V حجم محلول (لیتر) و M جرم جاذب (گرم) است. همچنین درصد جذب سرب (II) (%A) از طریق معادله زیر به دست می‌آید:

$$\%A = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

نتیجه‌ها و بحث

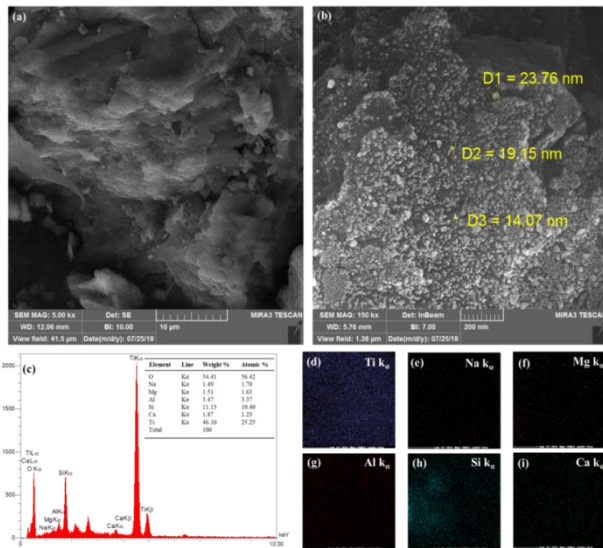
شناسایی نانوجاذب TiO₂/MMT

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

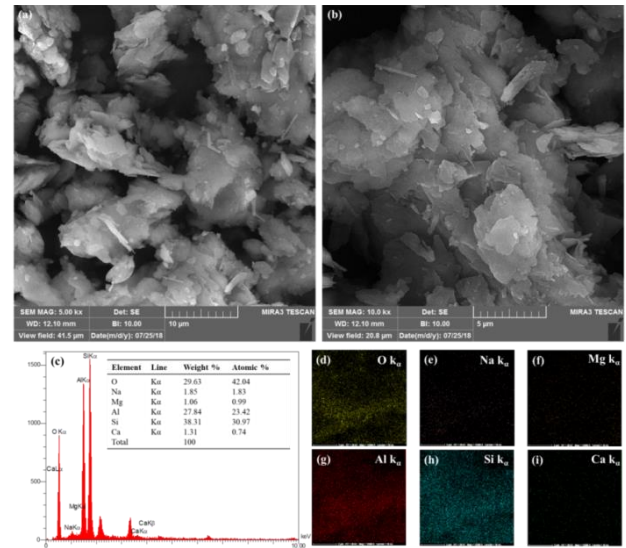
برای شناسایی کیفی MMT و مشتق اصلاح شده‌ی آن (TiO₂/MMT)، توسط FT-IR تأکید بر چند فرکانس اصلی ضروری است. عبوری در این دو ترکیب در شکل ۲ و جدول ۱ نشان داده شده است. همان گونه که از داده‌های شکل ۲ و جدول ۱ قابل دیدن است، عبوری در ناحیه‌ی حدود ۳۵۰۰-۱۶۰۰ cm⁻¹ به ترتیب ارتعاش‌های کششی و خمشی گروه عاملی O-H در هردو ترکیب را نشان می‌دهد که به دلیل آب موجود در ساختار این نانوجاذب‌ها است. افزون بر این نوارهای عبوری در ناحیه‌ی ۱۲۰۰-۱۰۰۰ cm⁻¹، ۸۰۰ cm⁻¹ و ۶۹۰-۶۵۰ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی Si-O، Ca-O و Al-O-Si است، که تأییدی بر این مطلب است که ترکیب هیبریدی TiO₂/MMT سنتز شده است. شایان ذکر است که نوارهای عبوری شکل اصلاح شده مونت موریلونیت نسبت به مونت موریلونیت مادر کمی به سمت انرژی کم‌تر جابه‌جا شده است که به دلیل حضور تیتانیوم در ساختار آن می‌باشد.

پراش پرتو X (XRD)

الگوی پراش پرتو X، ترکیب TiO₂/MMT در شکل ۳a نشان داده شده است. این ترکیب، هشت پیک شاخص در ۲-θ های ۲۰/۹، ۲۶/۷، ۳۶/۶، ۳۹/۶، ۵۰/۳، ۵۵/۱، ۶۷/۹ و ۶۸/۴ درجه که به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری با اندیس‌های میلی (۰ ۱ ۰)، (۰ ۱ ۱)، (۰ ۱ ۱)، (۰ ۱ ۲)، (۱ ۱ ۲)، (۰ ۲ ۲)، (۱ ۲ ۲) و (۰ ۲ ۳) MMT هگزاگونال با شماره استاندارد ۵۴۶۱-۰۱۱-۹۸ (شکل ۳b) است را نشان می‌دهد. افزون بر پیک‌های MMT دارای پیک‌های دیگری نیز در ۲-θ های ۲۵/۶، ۲۸/۱ و ۲۹/۹ که به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱ ۲ ۰)، (۱ ۲ ۱) و (۰ ۱ ۲)



شکل ۵- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نشر زمینه (a و b) و الگوی پراش انرژی پرتو ایکس (c) و تصویرهای نقشه برداری عنصرهای موجود در (i تا d) TiO_2/MMT .



شکل ۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نشر زمینه (a و b) و الگوی پراش انرژی پرتو ایکس (c) و تصویرهای نقشه برداری عنصرهای موجود در (i تا d) MMT.

اثر مدت زمان تماس

همان گونه که از نتیجه‌های موجود در شکل ۶ قابل دیدن است، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مدت زمان تماس تا ۱۰ دقیقه، میزان حذف یون سرب (II) افزایش می‌یابد (حدود ۹۶ و ۹۹ درصد به ترتیب برای MMT و TiO_2/MMT) و پس از آن با شیب کم‌تری میزان حذف افزایش می‌یابد. افزون بر این میزان جذب یون سرب (II) بر سطح TiO_2/MMT نسبت به MMT اولیه به دلیل افزایش سطح ویژه در تمامی مدت زمان‌ها بیشتر است. برای انجام ادامه آزمایش‌ها، مدت زمان ۱۵ دقیقه را به عنوان مدت زمان بهینه در نظر گرفته شد.

اثر مقدار نانوجاذب

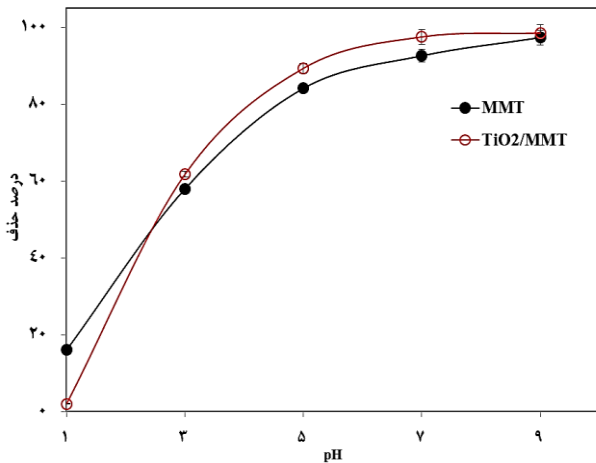
نتیجه‌های مربوط به بررسی اثر مقدار نانوجاذب در شکل ۷ نشان داده شده است. در غیاب نانوجاذب، میزان سرب (II) نسبت به محلول اولیه در مدت زمان ۱۵ دقیقه کاهش نمی‌یابد (درصد حذف ۰/۰ درصد) بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که برای انجام جذب، حضور هر چند مقدار کم نانوجاذب، ضروری است. افزون بر این می‌توان نتیجه گرفت که در حضور حتی مقدار بسیار کمی از این نانوجاذب‌ها، (در حدود ۵ میلی گرم) مقدار چشمگیری از یون سرب (II)، به تقریب ۸۵ درصد، حذف شده است. افزون بر این، میزان جذب یون سرب (II) بر سطح TiO_2/MMT نسبت به MMT اولیه به دلیل افزایش سطح ویژه در تمامی مقدارها بیشتر است. برای انجام ادامه آزمایش‌ها، مقدار ۱۰ میلی گرم نانو جاذب را به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نشر زمینه (FE-SEM)

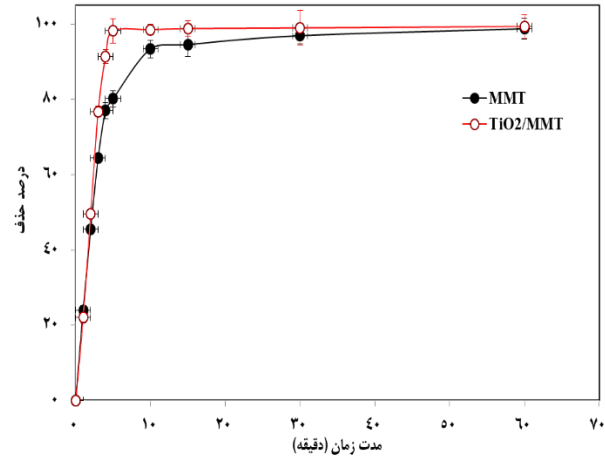
روش میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نشر زمینه، در اندازه‌های نانومتری، اطلاعات با ارزشی را در مورد آرایش گونه‌ها بر روی سطح ارائه می‌دهد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پیمایشی نشر زمینه سطح MMT و TiO_2/MMT با دو بزرگ‌نمایی متفاوت به ترتیب در شکل ۴ (a و b) و ۵ (a و b) نمایش داده شده است. ساختار اولیه ساختار لایه‌ای نشان می‌دهد (شکل ۴، تصویر a و b). ساختار لایه‌ای MMT بعد از اصلاح با تیتانیوم دی‌اکسید به یک ساختار با ذره‌های کروی با اندازه ذره‌های بین ۱۴ تا ۲۵ نانومتر تبدیل می‌شود (شکل ۵ تصویرهای a و b). طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس از MMT و TiO_2/MMT به ترتیب در تصویر c شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. آنالیز طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس ترکیب درصد عنصری این دو نانوجاذب را نشان می‌دهد. حضور عنصر تیتانیوم در مونت موریلونیت اصلاح شده با تیتانیوم دی‌اکسید و همچنین تصویرهای نقشه برداری عنصری (تصویرهای d تا i شکل ۴ و ۵) بر تشکیل ترکیب هیبریدی TiO_2/MMT صحنه می‌گذارند.

آزمون BET

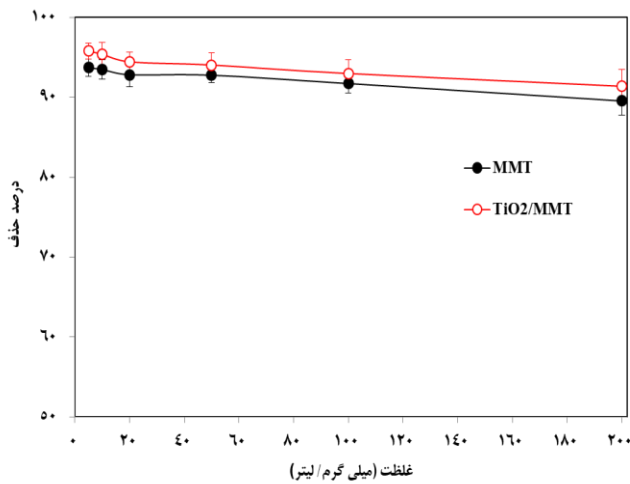
همان گونه که می‌دانید یکی از ویژگی‌های نانوجاذب‌ها، داشتن مساحت سطح ویژه زیاد است. از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب است، بسیار مورد توجه است. سطح ویژه نانوجاذب TiO_2/MMT ($177 \text{ m}^2/\text{g}$) به روش BET اندازه‌گیری شد که بسیار بیش‌تر از MMT اولیه ($44 \text{ m}^2/\text{g}$) و یا TiO_2 اولیه ($64 \text{ m}^2/\text{g}$) بود.



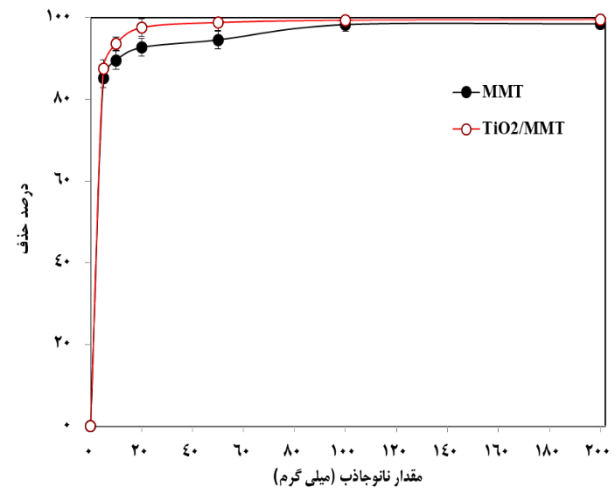
شکل ۸- بررسی اثر pH محلول اولیه بر حذف یون سرب (II) با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، در مدت زمان ۱۵ دقیقه، در حضور ۱۰ میلی گرم نانوجاذب



شکل ۶- بررسی اثر مدت زمان بر حذف یون سرب (II) با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، در حضور ۱۰ میلی گرم نانوجاذب



شکل ۹- بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر حذف یون سرب (II)، pH برابر با ۷، در مدت زمان ۱۵ دقیقه در حضور ۱۰ میلی گرم نانوجاذب



شکل ۷- بررسی اثر مقدار نانوجاذب، بر حذف یون سرب (II) با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، در مدت زمان ۱۵ دقیقه

اثر pH

با توجه به این که اسیدی و بازی بودن محیط واکنش تأثیر بسیار زیادی بر کارایی این نانوجاذبها دارد، pH محلول در میزان جذب کاتیونها پارامتر بسیار مهمی تلقی می شود. نتیجه های مربوط به بررسی اثر pH بر میزان جذب سطحی یون سرب (II)، در شکل ۸ ارائه شده است و نشان می دهد که با افزایش pH (از pH برابر با ۱ تا ۷)، میزان جذب سطحی یون سرب (II) در حضور هر دو نانوجاذب به دلیل افزایش بار منفی روی سطح این نانوجاذبها، افزایش می یابد. از آنجایی که در pHهای قلیایی، احتمال تشکیل رسوب سرب (II) هیدروکسید وجود دارد و همچنین در میزان جذب تغییر محسوسی دیده نشده است، pH برابر با ۷ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. شایان ذکر است، میزان جذب یون

سرب (II)، در این pH در حضور MMT و TiO₂/MMT به ترتیب در حدود ۹۲ و ۹۷ درصد است. افزون بر این میزان جذب یون سرب (II) بر سطح TiO₂/MMT نسبت به MMT اولیه به دلیل افزایش سطح ویژه در همهی pHها بیشتر است.

اثر غلظت اولیه محلول سرب (II)

یکی دیگر از عوامل مؤثر بر میزان جذب آلایندهها، غلظت آن است. نتیجه های به دست آمده، در شکل ۹ ارائه شده است. همان گونه که از نتیجه های به دست آمده برمی آید، با افزایش غلظت محلول سرب (II)، میزان جذب در مقدار ثابت نانوجاذب به علت اشباع شدن سطح نانوجاذب با این کاتیون فلزی کاهش می یابد. کاهش جذب از غلظت ۵ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر

جدول ۲- مدل‌های ایزوترم مطالعه شده برای جذب سرب (II) بر سطح MMT و MMT/TiO₂

مرجع	پارامتر	نمودار	معادله خطی	معادله غیرخطی	ایزوترم
[۴۹]	q _m (mg/g), K _L (L/mg)	C _e نسبت به C _e /q _e	C _e /q _e = C _e /q _m + 1/K _L q _m	q _e = (q _m K _L C _e)/(1 + K _L C _e)	لانگمویر
[۴۹]	K _F (mg/g (Lmg) ^{1/n}), n	lnC _e نسبت به lnq _e	lnq _e = lnK _F + n ⁻¹ lnC _e	q _e = K _F (C _e) ^{1/n}	فروندلیچ

جدول ۳- پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب سرب (II) بر سطح MMT و MMT/TiO₂

نانوجاذب		پارامتر	ایزوترم
MMT/TiO ₂	MMT		
۹۴/۵۶	۹۰/۹۱	q _m (mg/g)	لانگمویر
۰/۰۵۰۳	۰/۰۶۱۱	K _L	
۰/۹۸۷۶	۰/۹۸۲۶	R ²	
۱۶/۲۳	۱۴/۰۶	K _F	فروندلیچ
۲/۹۴	۲/۸۵	n	
۰/۸۵۳۲	۰/۸۱۰۴	R ²	

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون برای حذف سرب (II) از محلول‌های آبی

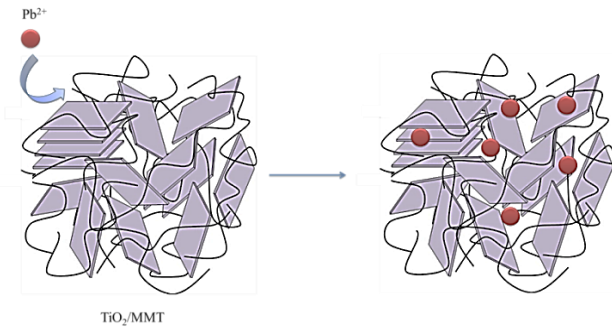
مرجع	ظرفیت جذب بیشینه ^۱ (mg/g)	جاذب	ردیف
[۵۰]	۳۶/۸۰	فیلم کیتوسان/تیتانیم دی‌اکسید	۱
[۵۱]	۲۴/۱۵	میکروب تثبیت شده در کیتوسان اتصال یافته با گلو تار آلدهید	۲
[۵۲]	۳۲/۵۵	کیتوسان تثبیت شده بر سطح بنتونیت	۳
[۵۳]	۵۰	دانه‌های مغناطیسی آلژینات	۴
[۵۴]	۷۶/۹۴	کیتوسان / گرافن اکسید مغناطیسی	۵
[۵۵]	۱۱/۳۰	نانوذره های کیتوسان/MMA	۶
[۵۶]	۳۶	نانوذره های مغناطیسی آهن اکسید	۷
[۵۷]	۲۵	ذغال بامبو	۸
[۵۷]	۱۴۲/۷	ذغال بامبو دوپه شده با Ni	۹
[۵۸]	۱۶/۰۷	کیتوسان عامل دار شده با پلی‌آنیلین	۱۰
[۴۹]	۷۱/۴۲	کامپوزیت مغناطیسی Fe ₃ O ₄ @C	۱۱
[۵۹]	۸۳/۳۳	کامپوزیت CSB@Fe ₃ O ₄	۱۲
کار حاضر	۹۰/۹۱	MMT	۱۳
کار حاضر	۹۴/۵۶	TiO ₂ /MMT	۱۴

1- q_{max}

بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب

برای پیش بینی رفتار جذب سرب (II) بر روی MMT/TiO₂، از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. معادله‌ها و پارامترهای غیرخطی و خطی از این ایزوترم‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب به جذب تک‌لایه و چندلایه مربوط هستند. در مدل لانگمویر، K_L (لیتر بر میلی‌گرم) یک ثابت تجربی است که مربوط به انرژی یا انتالپی فرایند جذب است. مقدار K_L با افزایش قدرت جذب، افزایش می‌یابد. پارامترهای K_F و 1/n ثابت‌های هم‌دمای فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان دهنده ظرفیت و شدت جذب هستند [۴۹]. پارامترهای نظریه مدل‌های هم‌دمای

با شیب کمی کاهش می‌یابد (میزان کاهش درصد حذف از ۹۴ تا ۹۳ درصد و ۹۶ تا ۹۴ درصد به ترتیب در حضور MMT و TiO₂/MMT). ولی بعد از غلظت ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با شیب بیش‌تری کاهش می‌یابد (میزان کاهش درصد حذف از ۹۳ تا ۸۹ درصد و ۹۴ تا ۹۱ درصد به ترتیب در حضور MMT و TiO₂/MMT). بنابراین غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برای هر دو نانوجاذب به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد. افزون بر این میزان جذب یون سرب (II) بر سطح TiO₂/MMT نسبت به MMT اولیه به دلیل افزایش سطح ویژه در همه‌ی غلظت‌های یون سرب (II) بیش‌تر است.



شما تیک ۱- مکانیسم پیشنهادی جذب سرب (II) بر سطح TiO₂/MMT

مطالعه شده همراه با ضرایب همبستگی در جدول ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که جذب سرب (II) با مدل لانگمویر به دلیل ضریب همبستگی بالاتر، همخوانی دارد. یک مقایسه‌ای بین بیشینه ظرفیت جذب، نانوجاذب طراحی شده در این مطالعه با دیگر جاذب‌ها برای حذف سرب (II) که در کارهای پیشین گزارش شده است، در جدول ۴ ارائه شده است. اختلاف بین ظرفیت جذب ناشی از نوع ساختار، مساحت سطح و ویژگی‌های گروه‌های عاملی هر جاذب است. شایان توجه است که MMT دارای ظرفیت جذب بسیار مناسبی در مقایسه با دیگر جاذب‌ها است و در حضور تیتانیوم دی اکسید ظرفیت جذب آن افزایش می‌یابد. بنابراین می‌تواند یک کاندیدای مناسبی برای حذف یون سرب (II) مورد استفاده قرار گیرد.

مکانیسم جذب سطحی سرب (II)

مکانیسم پیشنهادی (شما تیک ۱) جذب سرب (II) طبق مرحله‌های زیر است:

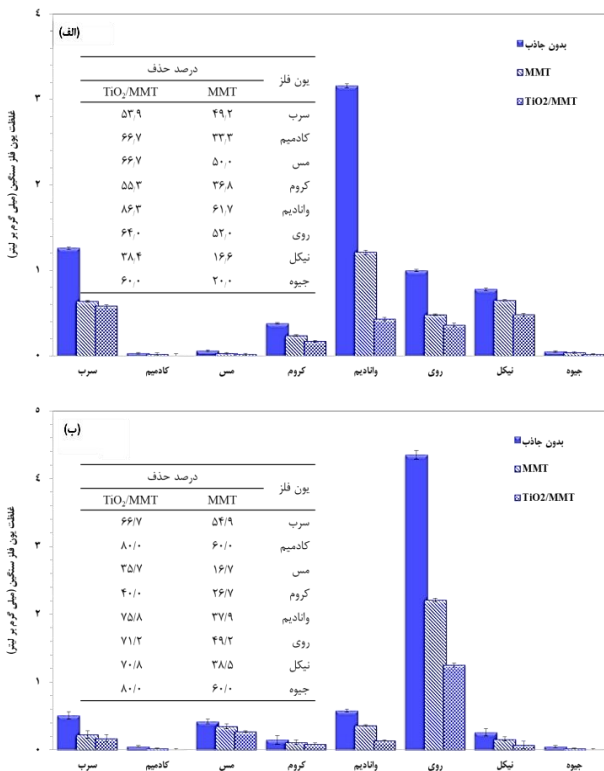
- ۱- مهاجرت یون سرب (II) از محلول به سطح جاذب؛
- ۲- انتشار یون‌های فلزی از طریق لایه مرزی به سطح جاذب؛
- ۳- نفوذ در بین صفحه‌ها یا روزه‌های جاذب، جایی که مولکول‌های درون ذره‌های جاذب حرکت می‌کنند.
- ۴- جذب یون‌های فلزی در یک سایت فعال در جاذب

بررسی حذف همزمان هشت یون فلز سنگین در دو نمونه حقیقی توسط TiO₂/MMT

نتیجه‌های حذف سرب، کروم، مس، روی، وانادیم، جیوه، کادمیم و نیکل موجود در دو نمونه پساب واحد صنعتی، شرکت نفت پاسارگاد (پساب ۱) و صنایع فولاد هرمزگان (پساب ۲) به ترتیب در شکل ۱۰-الف و ۱۰-ب نشان داده شده است. در جدول درون چین نیز، درصد حذف یون‌های فلزی یادشده آورده شده است. همان‌گونه که در نمودارهای ستونی و جدول درون چین مشخص شده است هر دو نانوجاذب با کارایی به نسبت مناسبی توانستند به طور همزمان ۸ یون فلز سنگین را از هر دو نمونه پساب صنعتی حذف نمایند. افزون بر این میزان کارایی TiO₂/MMT نسبت به MMT اولیه در مورد جذب این یون‌های فلزهای سنگین بیش تر است که این نتیجه با نتیجه‌های به دست آمده در محلول‌های استاندارد در تطابق است.

باز یابی نانوجاذب TiO₂/MMT

در کاربردهای صنعتی استفاده دوباره از جاذب دارای اهمیت است. به منظور بازیابی و استفاده دوباره از MMT یا TiO₂/MMT پس از انجام فرایند جذب سرب (II) در یک محلول با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر،



شکل ۱۰- میزان غلظت ۸ یون فلز سنگین موجود در پساب (الف) شرکت نفت پاسارگاد (پساب ۱) و (ب) پساب صنایع فولاد (پساب ۲) در غیاب و در حضور ۱۰ میلی گرم از نانوجاذب MMT و TiO₂/MMT در pH برابر با ۲ در مدت زمان ۱۵ دقیقه، جدول درون چین درصد حذف یون‌های فلزهای سنگین را در هر کدام از پساب‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهد.

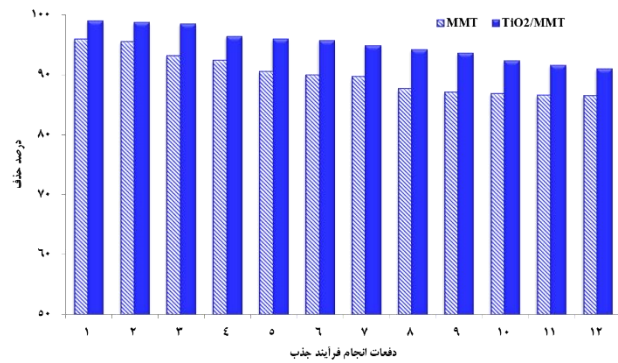
در حضور ۱۰ میلی گرم نانوجاذب، در pH برابر با ۷ در مدت زمان ۱۰ دقیقه که به عنوان یک واکنش نمونه انتخاب شده بود، جاذب از محیط واکنش جدا شده پس از شستشو با آب مقطر، در آون خلاء خشک شد و در واکنش همانند مورد استفاده دوباره قرار گرفت و این کار تا ۱۲ بار تکرار شد که نتیجه به دست آمده در شکل ۱۱

تک لایه است در تطابق است و میزان بیشینه جذب سرب بر سطح این نانوجاذبها در حدود ۹۰ میلی گرم بر گرم است که در مقایسه با دیگر جاذبها فعالیت خوبی در جذب سرب (II) دارد. همچنین جذب سرب (II) با این نانوجاذبها در pH های خنثی با بازده بسیار مناسب انجام می شود که از نظر زیست محیطی بسیار دارای اهمیت است. مقایسه فعالیت این نانوجاذبها در فرایند جذب سطحی سرب (II) به روشنی اثبات می کند که میزان جذب سطحی در حضور TiO_2/MMT نسبت به فرم اولیه مونت موریلونیت بیشتر است که این نتیجه را به افزایش سطح ویژه مونت موریلونیت پس از اصلاح با تیتانیم دی اکسید می توان مربوط دانست. کارایی این نانوجاذبها به حدی است که حتی در مقدارهای بسیار کم (۱۰ میلی گرم)، در مدت زمان کوتاه (۵ دقیقه) می توانند میزان چشمگیری از یون سرب (II) جذب کنند. مهم تر از همه این که این نانوجاذبها به خوبی در محیطهای حقیقی قادر به حذف همزمان یونهای فلزهای سنگین، در مدت زمان بسیار کوتاه می باشند و قابلیت استفاده دوباره تا ۱۲ بار را دارند.

قدردانی

نویسندگان مقاله از همکاری گروه شیمی دانشگاه هرمزگان در اجرای این کار پژوهشی تشکر و قدردانی می نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۱۵



شکل ۱۱- قابلیت استفاده دوباره نانو جاذبهای MMT و TiO_2/MMT برای حذف یون سرب (II) با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، در مدت زمان ۱۰ دقیقه در حضور ۱۰ میلی گرم نانوجاذب

نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می دهد که این نانوجاذبها به سادگی قابل بازیافت بوده و با کاهش فعالیت تنها در حدود ۸ تا ۱۰ درصد، تا چند بار متوالی قابل استفاده است.

نتیجه گیری

در میان روشهای گوناگون حذف فلزهای سنگین، جذب سطحی به دلیل هزینه اولیه پایین، طراحی ساده، کارایی و عملیات آسان، روش مناسبی برای حذف فلزهای سنگین از محیط آبی محسوب می شود. از سوی دیگر با توسعه نانو فناوری، استفاده از نانوجاذبها در جذب سطحی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانوجاذبها دارای برتریهایی از جمله مساحت سطح بالا و در نتیجه تعداد بالاتر سایت های فعال، زمان جذب کوتاه، درجه پخش بالا و ظرفیت جذب بالا می باشند [۶۰]. میزان جذب یون سرب (II) توسط نانوجاذبهای MMT و TiO_2/MMT با مدل ایزوترم لانگمویر که جذب به صورت همگن و

مراجع

- [1] Goel P., "Water Pollution: Causes, Effects and Control", New Age International (2006).
- [2] Postel S., "The Last Oasis: Facing Water Scarcity", Routledge (2014).
- [3] Madani K., AghaKouchak A., Mirchi A., Iran's Socio-Economic Drought: Challenges of a Water-Bankrupt Nation, *Iranian Studies*, 49(6): 997-1016 (2016).
- [4] Salgot M., Folch M., Wastewater Treatment and Water Reuse, *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, 2: 64-74 (2018).

- [5] Baysal A., Ozbek N., Akman S., "Determination of Trace Metals in Waste Water and Their Removal Processes, *Waste-Water Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, ed. FSG Einschlag, L. Carlos, 145-171 (2013).
- [6] Helaluddin A., Khalid R.S., Alaama M., Abbas S.A., *Main Analytical Techniques Used for Elemental Analysis in Various Matrices*, *Trop. J. Pharm. Res.* **15**(2): 427-434 (2016).
- [7] Zhang L., Tang S., He F., Liu Y., Mao W., Guan Y., *Highly Efficient and Selective Capture of Heavy Metals by Poly(Acrylic Acid) Grafted Chitosan and Biochar Composite for Wastewater Treatment*, *Chem. Eng. J.* (2019). [In Press]
- [8] Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T., *Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review*, *Environ. Chem. Lett.* **8**(3): 199-216 (2010).
- [9] Yadav S., *Heavy Metals Toxicity in Plants: An Overview on the Role of Glutathione and Phytochelatins in Heavy Metal Stress Tolerance of Plants*, *S. Afr. J. Bot.* **76**(2): 167-179 (2010).
- [10] Kim J.J., Kim Y.S., Kumar V., *Heavy Metal Toxicity: An Update of Chelating Therapeutic Strategies*, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **54**: 226-231 (2019).
- [11] Yi Y., Yang Z., Zhang S., *Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediment and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Fishes in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Basin*, *Environ. Pollut.* **159**(10): 2575-2585 (2011).
- [12] Gidlow D., *Lead Toxicity*, *Occup. Med.* **54**(2): 76-81 (2004).
- [13] Papanikolaou N.C., Hatzidaki E.G., Belivanis S., Tzanakakis G.N., Tsatsakis A.M., *Lead Toxicity Update. A Brief Review*, *Med. Sci. Monit.* **11**(10): RA329-RA336 (2005).
- [14] Fu F., Wang Q., *Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review*, *J. Environ. Manage.* **92** (3): 407-418 (2011).
- [15] Bhattacharyya K.G., Gupta S.S., *Kaolinite and Montmorillonite as Adsorbents for Fe (III), Co (II) and Ni (II) in Aqueous Medium*, *Appl. Clay Sci.* **41**(1-2): 1-9 (2008).
- [16] Boufatit M., Ait-Amar H., McWhinnie W.R., *Development of an Algerian Material Montmorillonite Clay. Adsorption of Phenol, 2-Dichlorophenol and 2,4,6-Trichlorophenol from Aqueous Solutions Onto Montmorillonite Exchanged with Transition Metal Complexes*, *Desalination*, **206**(1): 394-406 (2007).
- [17] Larraza I., Lopez-Gonzalez M., Corrales T., Marcelo G., *Hybrid Materials: Magnetite–Polyethylenimine–Montmorillonite, as Magnetic Adsorbents for Cr(VI) Water Treatment*, *J. Colloid Interface Sci.* **385**(1): 24-33 (2012).
- [18] Peng X., Luan Z., Zhang H., *Montmorillonite–Cu (II)/Fe (III) Oxides Magnetic Material as Adsorbent for Removal of Humic Acid and its Thermal Regeneration*, *Chemosphere*, **63**(2): 300-306 (2006).
- [19] Ramesh A., Hasegawa H., Maki T., Ueda K., *Adsorption of Inorganic and Organic Arsenic from Aqueous Solutions by Polymeric Al/Fe Modified Montmorillonite*, *Sep. Purif. Technol.* **56**(1): 90-100 (2007).

- [20] Wang C.C., Juang, L.C., Hsu T.C., Lee C.K., Lee J.F., Huang F.C., [Adsorption of Basic Dyes onto Montmorillonite](#), *J. Colloid Interface Sci.* **273**(1): 80-86 (2004).
- [21] Zhu R., Chen Q., Zhou Q., Xi Y., Zhu J., He H., [Adsorbents Based on Montmorillonite for Contaminant Removal from Water: A Review](#), *Appl. Clay Sci.* **123**: 239-258 (2016).
- [22] Lin S.-H., Juang R.-S., [Heavy Metal Removal from Water by Sorption Using Surfactant-Modified Montmorillonite](#), *Journal of hazardous materials*, **92**(3): 315-326 (2002).
- [23] Edraki M., Zaarei D., [Modification of Montmorillonite Clay with 2-Mercaptobenzimidazole and Investigation of Their Antimicrobial Properties](#), *Asian J. Green Chem.* **2**: 189-200 (2018).
- [24] Long H., Wu P., Zhu N., [Evaluation of Cs⁺ Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Ethylamine-Modified Montmorillonite](#), *Chem. Eng. J.* **225**: 237-244 (2013).
- [25] Daković A., Matijašević S., Rottinghaus G.E., Ledoux D.R., Butkeraitis P., Sekulić Ž., [Aflatoxin B1 Adsorption by Natural and Copper Modified Montmorillonite](#), *Colloids Surf., B*, **66**(1): 20-25 (2008).
- [26] Padervand M., Salari H., Ahmadvand S., Gholami M.R., [Removal of an Organic Pollutant from Waste Water by Photocatalytic Behavior of AgX/TiO₂ Loaded on Mordenite Nanocrystals](#), *Res. Chem. Intermed.* **38**(8): 1975-1985 (2012).
- [27] Padervand M., Tasviri M., Gholami M.R., [Effective Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Over Nanosized Ag/AgBr-Modified TiO₂ Loaded on Zeolite](#), *Chem. Pap.* **65**(3): 280-288 (2011).
- [28] Padervand M., Elahifard M.R., Meidanshahi R.V., Ghasemi S., Haghighi S., Gholami M.R., [Investigation of the Antibacterial and Photocatalytic Properties of the Zeolitic Nanosized AgBr/TiO₂ Composites](#), *Mater. Sci. Semicond. Process.* **15**(1): 73-79 (2012).
- [29] Li Y., Liu J.R., Jia S.Y., Guo J.W., Zhuo J., Na P., [TiO₂ Pillared Montmorillonite as a Photoactive Adsorbent of Arsenic Under UV Irradiation](#), *Chem. Eng. J.* **191**: 66-74 (2012).
- [30] Tahir M., Amin N.S., [Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Water Vapors over Montmorillonite Modified TiO₂ Nanocomposites](#), *Appl. Catal., B* **142** 512-522 (2013).
- [31] Tahir M., Tahir B., Amin N.S., [Photocatalytic CO₂ Reduction by CH₄ over Montmorillonite Modified TiO₂ Nanocomposites in a Continuous Monolith Photoreactor](#), *Mater. Res. Bull.* **63**: 13-23 (2015).
- [32] Wang Q., Peng L., Li G., Zhang P., Li D., Huang F., Wei Q., [Activity of Laccase Immobilized on TiO₂-Montmorillonite Complexes](#), *Int. J. Mol. Sci.* **14**(6): 12520-12532 (2013).
- [33] Wu T.-S., Wang K.-X., Li G.-D., Sun S.-Y., Sun J., Chen J.-S., [Montmorillonite-Supported Ag/TiO₂ Nanoparticles: an Efficient Visible-Light Bacteria Photodegradation Material](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**(2): 544-550 (2010).
- [34] Jing C., Meng X., Calvache E., Jiang G., [Remediation of Organic and Inorganic Arsenic Contaminated Groundwater Using a Nanocrystalline TiO₂-Based Adsorbent](#), *Environ. Pollut.* **157**(8-9): 2514-2519 (2009).
- [35] Kim H.-T., Lee C.-H., Shul Y.-G., Moon J.-K., Lee E.-H., [Evaluation of PAN-TiO₂ Composite Adsorbent for Removal of Pb \(II\) Ion in Aqueous Solution](#), *Sep. Sci. Technol.* **38**(3): 695-713 (2003).

- [36] Abbasizadeh S., Keshtkar A.R., Mousavian M.A., Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by a Novel Cast PVA/TiO₂ Nanohybrid Adsorbent Functionalized with Amine Groups, *J. Ind. Eng. Chem.* **20**(4): 1656-1664 (2014).
- [37] Hussain A.S., Tatarchuk B.J., Mechanism of Hydrocarbon Fuel Desulfurization Using Ag/TiO₂-Al₂O₃ Adsorbent, *Fuel Process. Technol.* **126**: 233-242 (2014).
- [38] Li J., Feng J., Yan W., Synthesis of Polypyrrole-Modified TiO₂ Composite Adsorbent and Its Adsorption Performance on Acid Red G, *J. Appl. Polym. Sci.* **128**(5): 3231-3239 (2013).
- [39] Christophoridis C., Kosma A., Evgenakis E., Bourliva A., Fytianos K., Determination of Heavy Metals and Health Risk Assessment of Cheese Products Consumed in Greece, *J. Food Compos. Anal.* **82**: In Press (2019).
- [40] Ma G., Duan X., Sun J., Chelate Vapor Generation Using Ethanol as Efficiency-Enhancing Reagent for Nickel Determination in Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **149**: 57-61 (2018).
- [41] Lu Y., Gao X., Chen C.T.A., Separation and Determination of Colloidal Trace Metals in Seawater by Cross-Flow Ultrafiltration, Liquid-Liquid Extraction and ICP-MS, *Mar. Chem.* **215**: In Press (2019).
- [42] Uysal K., Emre Y., Köse E., The Determination of Heavy Metal Accumulation Ratios in Muscle, Skin and Gills of Some Migratory Fish Species by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey), *Microchem. J.* **90**(1): 67-70 (2008)
- [43] Zhao L., Zhong S., Fang K., Qian Z., Chen J., Determination of Cadmium (II), Cobalt (II), Nickel (II), Lead (II), Zinc (II), and Copper (II) in Water Samples Using Dual-Cloud Point Extraction and Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, *J. Hazard. Mater.* **239**: 206-212 (2012)
- [44] Abd El-Samad M., Hanafi H.A., Analysis of Toxic Heavy Metals in Cigarettes by Instrumental Neutron Activation Analysis, *J. Taibah Univ. Sci.* **11** (5): 822-829 (2017).
- [45] Ashraf A., Saion E., Gharibshahi E., Yap C.K., Kamari H.M., Elias M.S., Rahman S.A., Distribution of Heavy Metals in core Marine Sediments of Coastal East Malaysia by Instrumental Neutron Activation Analysis and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, *Appl. Radiat. Isot.* **132**: 222-231 (2018).
- [46] Kamilari E., Farsalinos K., Poulas K., Kontoyannis C.G., Orkoula M.G., Detection and Quantitative Determination of Heavy Metals in Electronic Cigarette Refill Liquids Using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, *Food Chem. Toxicol.* **116**, 233-237 (2018).
- [47] Skiba T.V., Gou H., Anodic Stripping Voltammetry for Direct Determination of Heavy Metals in Bovine Seminal Plasma Using Thick Film Modified Graphite Electrodes, *Microchem. J.* **147**: 818-823 (2019).
- [48] Zhao D., Guo X., Wang T., Alvarez N., Shanov V.N., Heineman W.R., Simultaneous Detection of Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using Carbon Nanotube Thread, *Electroanalysis*, **26**(3): 488-496 (2014).

- [49] Kakavandi B., Kalantary R.R., Jafari A.J., Nasser S., Ameri A., Esrafil A., Azari A., [Pb\(II\) Adsorption Onto a Magnetic Composite of Activated Carbon and Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Experimental and Modeling Study](#), *Clean-Soil, Air, Water* **43**(8): 1157-1166 (2015).
- [50] Tao Y., Ye L., Pan J., Wang Y., Tang B., [Removal of Pb \(II\) from Aqueous Solution on Chitosan/TiO₂ Hybrid Film](#), *J. Hazard. Mater.* **161**(2-3): 718-722 (2009).
- [51] Tran H.V., Dai Tran L., Nguyen T.N., [Preparation of Chitosan/Magnetite Composite Beads and Their Application for Removal of Pb \(II\) and Ni \(II\) from Aqueous Solution](#), *Mater. Sci. Eng. C* **30**(2): 304-310 (2010).
- [52] Futralan C.M., Kan C.-C., Dalida M.L., Hsien K.-J., Pascua C., Wan M.-W., [Comparative and Competitive Adsorption of Copper, Lead, and Nickel Using Chitosan Immobilized on Bentonite](#), *Carbohydr. Polym.* **83**(2): 528-536 (2011).
- [53] Idris A., Ismail N.S.M., Hassan N., Misran E., Ngomsik A.-F., [Synthesis of Magnetic Alginate Beads Based on Maghemite Nanoparticles for Pb \(II\) Removal in Aqueous Solution](#), *J. Ind. Eng. Chem.* **18**(5): 1582-1589 (2012).
- [54] Fan L., Luo C., Sun M., Li X., Qiu H., [Highly Selective Adsorption of lead Ions by Water-Dispersible Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Composites](#), *Colloids Surf., B*, **103**: 523-529 (2013).
- [55] Heidari A., Younesi H., Mehraban Z., Heikkinen H., [Selective Adsorption of Pb \(II\), Cd \(II\), and Ni \(II\) Ions from Aqueous Solution Using Chitosan-MAA Nanoparticles](#), *Int. J. Biol. Macromol.* **61**: 251-263 (2013).
- [56] Xu P., Zeng G., Huang D., Hu S., Feng C., Lai C., Zhao M., Huang C., Li N., Wei Z., [Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Their Application in Phanerochaete Chrysosporium Immobilization for Pb \(II\) Removal](#), *Colloids Surf., A* **419**: 147-155 (2013).
- [57] Wang Y., Wang X., Wang X., Liu M., Wu Z., Yang L., Xia S., Zhao J., [Adsorption of Pb\(II\) from Aqueous Solution to Ni-Doped Bamboo Charcoal](#), *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (1): 353-359 (2013).
- [58] Karthik R., Meenakshi S., [Removal of Pb\(II\) and Cd\(II\) Ions from Aqueous Solution Using Polyaniline Grafted Chitosan](#), *Chem. Eng. J.* **263**: 168-177 (2015).
- [59] Weijiang Z., Yace Z., Yuvaraja G., Jiao X., [Adsorption of Pb\(II\) Ions from Aqueous Environment Using Eco-Friendly Chitosan Schiff's base@ Fe₃O₄ \(CSB@Fe₃O₄\) as an Adsorbent; Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies](#), *Int. J. Biol. Macromol.* **105**: 422-430 (2017).
- [60] Ray P.Z., Shipley H.J., [Inorganic Nano-Adsorbents for the Removal of Heavy Metals and Arsenic: A Review](#), *RSC Adv.* **5**(38): 29885-29907 (2015).