

# جذب سرب از محلول‌های آبی به‌وسیله سپیولیت و بنتونیت اصلاح‌شده با بیوپلیمر کیتوزان: همدمای و سینتیک

حمیدرضا رفیعی<sup>۱</sup>، مهران شیروانی<sup>۲</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، عضو باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمان، کرمان، ایران (نویسنده مسئول) ۰۹۱۳۹۴۸۴۲۹۵ Rafiee.84@gmail.com  
۲- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت ۹۳/۶/۲۸ پذیرش ۹۳/۷/۲۴)

## چکیده

در این پژوهش، کانی‌های رس سپیولیت و بنتونیت با بیوپلیمر کیتوزان اصلاح شد و ویژگی‌های جذبی آنها برای جذب سرب، در حالت بسته تحت شرایط مختلف، مانند زمان تماس و غلظت اولیه سرب مورد بررسی قرار گرفت. جاذب‌ها با استفاده از روش‌های XRF، XRD، SEM، FTIR و TOC مشخصه‌یابی شد و همدمای و سینتیک جذب سرب توسط این جاذب‌ها بررسی شد. مدل‌های همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای توصیف داده‌های تعادلی به‌کار برده شد و ثابت‌های همدمای نیز تعیین شد. مدل فروندلیچ به‌خوبی داده‌های آزمایش جذب سرب به‌وسیله جاذب‌ها را توصیف نمود. پس از اصلاح رس‌ها با کیتوزان، ظرفیت جذب سرب به‌وسیله سپیولیت از ۸۳ به ۲۷ میلی‌گرم بر گرم و بنتونیت از ۵۶ به ۲۹ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت. نتایج آزمایش‌های سینتیک نشان داد که رس‌های طبیعی به‌بیش از ۲۴ ساعت برای به تعادل رسیدن جذب سرب نیاز دارند، درحالی‌که این زمان در مورد کیتوزان-سپیولیت به ۱۶ ساعت و برای کیتوزان-بنتونیت به ۴ ساعت کاهش یافت. مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای برای توصیف داده‌های آزمایش به‌کار برده شد. مدل شبه مرتبه دوم، برازش بهتری بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله سپیولیت، کیتوزان-سپیولیت و کیتوزان-بنتونیت نشان داد که دلالت بر این دارد که جذب شیمیایی مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب سرب است. داده‌های جذب سرب به‌وسیله بنتونیت بهترین برازش را با مدل الوویچ نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** همدمای جذب سرب، کامپوزیت پلیمر-رس، بنتونیت، سپیولیت، کیتوزان، تصفیه آب

## ۱- مقدمه

جایگزین عنصر ضروری روی برای آنزیم‌های هم<sup>۱</sup> شود [۵ و ۶]. بنابراین، به‌دلیل سمی بودن سرب، حذف آن از آب و فاضلاب برای سلامت عمومی و محیط زیستی ضروری است. روش‌های بسیاری برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین، مانند رسوب‌دهی شیمیایی، لخته شدن، اسمز معکوس، تبادل یونی، اکسیداسیون، الکترولیز و جذب به‌کار گرفته شده است [۶-۱]. در میان این روش‌ها، جذب فرایندی کارا و اقتصادی است. کارایی روش به طبیعت جاذب وابسته است [۴ و ۷]. جاذب‌هایی مانند کانی‌های رسی (بنتونیت<sup>۲</sup>، سپیولیت<sup>۳</sup>، پالیگورسکیت و زئولیت) کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و کیتوزان<sup>۴</sup> برای حذف سرب استفاده شده است [۴-۸]. در میان جاذب‌های گوناگون، رس‌ها به‌دلیل دارا بودن خصوصیات منحصربه‌فردی مانند سطح

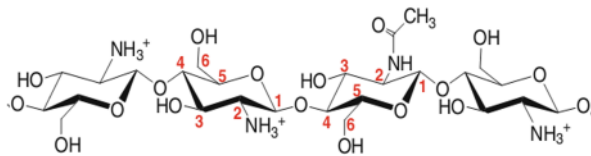
آلودگی آب با فلزات سنگین از طریق تخلیه فاضلاب‌های صنعتی، مشکل جهانی محیط زیستی است [۱ و ۲]. در میان فلزات سنگین مختلف، سرب یکی از معمول‌ترین و سمی‌ترین آلاینده‌ها است که از راه فعالیت‌های صنعتی مختلف، مانند آبکاری فلزات، تولید رنگ، ساخت باتری و مهمات، معدن‌کاوی و اتومبیل‌سازی وارد آب‌های طبیعی می‌شود [۳، ۴ و ۵]. سرب از راه تنفس، خوردن و تماس با پوست وارد بدن می‌شود. این عنصر سمی عمده‌تأدر استخوان‌ها، مغز، کلیه و ماهیچه‌ها جمع می‌شود و سبب اختلال‌های خطرناکی مانند کم‌خونی، بیماری کلیه و اختلال عصبی و حتی مرگ می‌شود. سرب می‌تواند جایگزین کلسیم شود که عنصری ضروری برای محکم‌شدن استخوان‌ها و دندان‌هاست. همچنین می‌تواند به‌عنوان ممانعت‌کننده آنزیمی در بدن عمل نموده و به‌عنوان مثال

<sup>1</sup> Heme Enzymes

<sup>2</sup> Bentonite (Bent)

<sup>3</sup> Sepiolite (Sep)

<sup>4</sup> Chitosan (CTS)



شکل ۱- ساختار شیمیایی بیوپلیمر کیتوزان

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

در این مطالعه، از کانی‌های رسی بنتونیت و سیپولیت طبیعی ایران در تهیه کامپوزیت‌های کیتوزان- رس به‌عنوان جاذب استفاده شد. بنتونیت و سیپولیت به‌ترتیب از معادنی در اصفهان و یزد تهیه شد. رس‌ها با استفاده از هاون کوبیده و نرم شد و سپس از الک ۲۷۰ مش (۰/۵ میلی‌متر) عبور داده شد. کیتوزان از صدف نرم‌تنان با ۸۵ درصد درجه استیل‌زدایی استفاده شد [۳۴]. همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از نوع آزمایشگاهی بوده و برای تهیه محلول‌ها، از آب مقطر استفاده شد. محلول استوک<sup>۱</sup> حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم سرب در لیتر، با حل کردن مقدار مورد نیاز از نمک نیترات سرب در یک لیتر محلول ۰/۱ مولار کلسیم کلرید محصول شرکت مرک<sup>۲</sup> آلمان، آماده شد و سپس برای آزمایش‌های همدما و سینتیک، رقیق‌سازی انجام گرفت. محلول استوک برای هر آزمایش به‌صورت تازه تهیه شد.

### ۲-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

ترکیب شیمیایی سیپولیت و بنتونیت طبیعی به‌روش فلورسانس اشعه ایکس<sup>۳</sup> به‌دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است. ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۴</sup> سیپولیت و بنتونیت طبیعی به‌روش استات سدیم به‌ترتیب ۲/۵ و ۶۶ سانتی‌مول بار مثبت بر کیلوگرم رس تعیین شد [۳۵]. الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه فیلیپس<sup>۵</sup> در محدوده زوایای تفرق (2θ) ۴ تا ۴۰ درجه تهیه شد (CuKα radiation، ۴۰ میلی‌آمپر و ۴۰ کیلوولت). طیف‌بینی مادون قرمز با تبدیل فوریه<sup>۶</sup> نمونه‌ها با استفاده از روش قرص‌های فشرده شده پتاسیم بروماید در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر توسط دستگاه اسپکترومتر مدل جاسکو<sup>۷</sup> به‌دست آمد. مورفولوژی سیپولیت و بنتونیت از نمونه‌ها با استفاده از روش

ویژه زیاد، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و فراوانی در خاک و محیط‌های رسوبی، به‌طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده‌اند [۴ و ۹]. رس‌ها می‌توانند از راه تبادل یونی و تشکیل کمپلکس سطحی، یون‌های فلزات سنگین را جذب کنند.

برای کانی‌های رسی طبیعی، برخی محدودیت‌ها مانند ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری کم وجود دارد [۹]. در سال‌های اخیر، اصلاح کانی‌های رسی برای افزایش ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری آنها آغاز شده است. به‌عنوان مثال، برخی بیوپلیمرها که گروه‌های عامل فعال زیادی دارند و به‌عنوان جاذب‌های بالقوه برای حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی شناخته شده‌اند، برای اصلاح کانی‌های رسی استفاده شده‌اند [۱۵ و ۱۶]. کیتوزان به‌دلیل داشتن تعداد زیادی گروه‌های عامل آمین (NH<sub>2</sub>) و هیدروکسیل (OH)، زیست‌سازگاری، عدم سمیت، آبدوستی، فراوانی در طبیعت، خصوصیات ضد میکروبی و ضدباکتریایی و زیست‌تخریب‌پذیری، به‌عنوان یک بیوپلیمر مناسب برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی به‌کار برده شده است و دارای بالاترین ظرفیت جذب در میان بیوپلیمر است (شکل ۱) [۱۶، ۱۷ و ۱۸]. با وجود این، کیتوزان ماده‌ای نرم است و تمایل به کلوخه شدن و تشکیل ژل در محیط‌های آبی دارد. پوشش کیتوزان به‌صورت یک لایه نازک بر یک ماده نگهدارنده مانند کانی‌های رسی، سبب افزایش دسترسی مکان‌های جذب هیدروکسیل و آمین برای فلزات و بهبود خواص مکانیکی آن می‌شود [۱۶، ۱۸ و ۱۹]. رس‌ها به‌دلیل پایداری شیمیایی و مکانیکی، ارزان و در دسترس بودن، مواد نگهدارنده مناسبی برای کیتوزان به‌حساب می‌آیند [۲۰]. همچنین بهبود خواص حرارتی، جذبی و مقاومت به محیط‌های اسیدی مواد کامپوزیت بر پایه کیتوزان نسبت به هر کدام از اجزاء به‌تنهایی گزارش شده است [۱۵ و ۲۱]. به‌تازگی به کامپوزیت کیتوزان با مواد جاذب مختلف، مانند مونت‌موریلونیت، پالیگورسکیت، شن، هیدروکسی آپاتیت، آهن، بنتونیت، مگنتیت، آتاپولگیت، زئولیت، هالوسیت و سیلیکا ژل برای حذف بهتر فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی از فاضلاب‌ها بسیار توجه شده است [۷، ۱۶، ۱۹ و ۲۲-۳۳].

در این پژوهش، تهیه کامپوزیت کیتوزان با بنتونیت و سیپولیت طبیعی ایران با هدف بهبود ویژگی‌های جذبی آنها برای حذف سرب از محلول‌های آبی بررسی شد. همچنین، تأثیر شرایط آزمایشی مانند زمان تماس و غلظت اولیه یون‌های فلزی سرب بر ویژگی‌های جذبی بررسی شد.

<sup>1</sup> Stock

<sup>2</sup> Merck

<sup>3</sup> X-Ray Fluorescence (XRF)

<sup>4</sup> Cation Exchange Capacity (CEC)

<sup>5</sup> Philips/PANalytical XPert Highscore Diffractometer

<sup>6</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

<sup>7</sup> Spectrometer/JASCO FT-IR 460

درصد جذب یون‌های سرب نیز از تفاضل غلظت اولیه و تعادلی با استفاده از رابطه ۲ به‌دست آمد

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

که در این رابطه

$C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی سرب در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر،  $V$  حجم محلول سرب بر حسب لیتر و  $W$  جرم جاذب بر حسب گرم است.

در این پژوهش مدل‌های همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای توصیف داده‌های جذب به‌کار برده شد. شکل غیرخطی مدل لانگمیر به‌صورت زیر نشان داده می‌شود [۳۶]

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

که در این رابطه

$q_e$  مقدار سرب جذب شده توسط جاذب بر حسب میلی‌گرم در گرم،  $q_m$  حداکثر سرب جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $K_L$  ثابت جذب لانگمیر مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و انرژی جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است و هر چه  $K_L$  بزرگ‌تر باشد، این تمایل بیشتر است. ماهیت مطلوب جذب و خصوصیات ویژه همدمای لانگمیر را می‌توان به‌کمک یک ثابت بدون واحد به‌نام فاکتور جداسازی<sup>۵</sup> یا پارامتر تعادلی<sup>۶</sup> ( $R_L$ ) تشریح نمود [۲۱]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

که در این رابطه

$K_L$  ثابت تعادل مدل لانگمیر و  $C_0$  غلظت اولیه یون‌های سرب است. چنانچه مقادیر این پارامتر بین صفر و ۱ باشد، فرایند جذب مطلوب است [۴ و ۲۱].

رابطه فروندلیچ یک رابطه با پایه تجربی است و جذب را بر روی سطوح ناهمگن نشان می‌دهد. شکل غیرخطی این رابطه به‌صورت زیر است [۲۱]

$$q_e = K_F C_e^N \quad (5)$$

تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> محصول شرکت هیتاچی، با پوشش طلا انجام گرفت. درصد کربن آلی نمونه‌ها توسط شیکیر<sup>۲</sup> برای اطلاع از برهمکنش بین نمونه‌های رس و کیتوزان تعیین شد.

## ۲-۳- آماده‌سازی کامپوزیت‌ها

برای تهیه کامپوزیت‌های کیتوزان- بنتونیت و کیتوزان- سیپولیت، ۱ گرم از کیتوزان در ۱۵۰ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۵ درصد (حجمی/حجمی)، با استفاده از همزن مغناطیسی به‌مدت ۲ ساعت حل شد. سپس هر کدام از نمونه‌های رس به‌صورت مجزا و به‌آرامی به محلول کیتوزان اضافه شد و همزدن به‌مدت ۳ ساعت دیگر ادامه پیدا کرد. در ادامه، هیدروکسید سدیم ۱ نرمال به سوسپانسیون‌ها تا خنثی شدن نمونه‌ها و ایجاد رسوب اضافه شد. نمونه‌ها با آب مقطر شسته و در آن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت خشک، سپس ساییده و از الک ۰/۰۵ میلی‌متر عبور داده شدند.

## ۲-۴- همدمای جذب سرب

آزمایش‌های جذب سرب در حالت بسته<sup>۳</sup>، تحت شرایط pH طبیعی و دمای ۲۵ درجه سلسیوس در محلول الکترولیت ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید بررسی شد. به‌منظور تعیین همدمای جذب سرب، ۰/۱۵ گرم از هر کدام از جاذب‌ها در سه تکرار در ظرف‌های سانتریفیوژ از جنس پلی‌اتیلن توزین و به هر کدام ۲۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت‌های متفاوت در ۶ سطح، از ۵۰ تا ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر افزوده شد. برای هر سطح غلظت به‌کار رفته، نمونه شاهد بدون حضور جاذب نیز استفاده شد. نمونه‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در ۱۸۰ دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از گذشت این زمان، تعلیق‌ها با دور ۲۵۰۰ rpm به‌مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول تعادلی از بخش جامد جدا شد. در انتها، غلظت تعادلی سرب در محلول‌ها به‌وسیله دستگاه جذب اتمی پراکین‌المر<sup>۴</sup> در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر تعیین شد.

مقدار یون‌های سرب جذب شده به‌وسیله جاذب‌ها، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقیمانده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه و به‌صورت تابعی از غلظت تعادلی ترسیم شد

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

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscopy\S4160 FE-SEM

<sup>2</sup> Skalar Primacs<sup>SLC</sup> Carbon Analyzer

<sup>3</sup> Batch

<sup>4</sup> PerkinElmer/AAnalyst 200

<sup>5</sup> Separation Factor

<sup>6</sup> Equilibrium Parameter

جدول ۱- نتایج تجزیه عنصری سیپولیت و بنتونیت طبیعی با استفاده از روش XRF

Others	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	کانی رس
۱۸/۶	۰/۰۰۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۲/۹۴	۰/۰۱	۲۴/۲۲	۰/۲۱	۵۳/۹	سیپولیت
۱۱/۸۶	۰/۱۳	۱/۶۹	۰/۵۱	۱/۷۹	۲/۰۴	۲/۳۷	۱۳/۲۴	۶۶/۳۷	بنتونیت

K<sub>2</sub> ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه دوم بر حسب میلی‌گرم در دقیقه است. علاوه بر این، سرعت اولیه جذب با استفاده از رابطه زیر تعیین شد [۳۶]

$$h = k_2 q_e^2 \quad (۸)$$

که در این رابطه

h سرعت اولیه جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در دقیقه است. شکل غیرخطی مدل الوویچ به‌صورت زیر است

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۹)$$

که در این رابطه

β ثابت واجذب بر حسب گرم بر میلی‌گرم و α سرعت جذب اولیه بر حسب میلی‌گرم بر گرم در دقیقه است. با افزایش در مقدار α و کاهش مقدار β، سرعت واکنش افزوده می‌شود. رابطه پخشیدگی درون ذره‌ای به‌صورت رابطه ۱۰ است [۴].

$$q_t = K_i t^{0.5} + I \quad (۱۰)$$

که در این رابطه

q<sub>t</sub> مقدار جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در زمان t بر حسب دقیقه، I عرض از مبدأ و K<sub>i</sub> ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره‌ای بر حسب mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0.5</sup> است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصات جاذب‌ها

الگوی تفرق اشعه ایکس سیپولیت طبیعی، بنتونیت طبیعی و بنتونیت اصلاح شده با بیوپلیمر کیتوزان در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲- الف مشاهده می‌شود، پیک قوی در ۲θ برابر ۷/۴ (۱۲/۳ Å) مربوط به d<sub>001</sub> سیپولیت است [۳۶ و ۳۸]. در نمونه مربوط به سیپولیت همچنین کوارتز و دولومیت به‌صورت ناخالصی وجود دارند. در طیف بنتونیت (شکل ۲- ب) پیک قوی رده اول (d<sub>001</sub>) مربوط به

که در این رابطه

K<sub>F</sub> ثابت فروندلیچ بر حسب میلی‌گرم بر گرم و شاخصی از ظرفیت جذب است. هر چه K<sub>F</sub> بزرگ‌تر باشد، ظرفیت جذب یون‌های سرب بیشتر است. N (بدون واحد) نیز ثابت فروندلیچ بوده و نشان دهنده شدت جذب است.

#### ۲-۵- سینتیک جذب سرب

آزمایش‌های سینتیک در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و در فاصله زمانی ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه بررسی شد. برای آزمایش‌های سینتیک ۰/۱۵ گرم از جاذب‌ها با ۲۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر مخلوط شد. پس از سپری شدن هر زمان، سوسپانسیون‌ها در ۲۵۰۰ دور بر دقیقه، به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و غلظت سرب در مایع رویی<sup>۱</sup> در زمان‌های مختلف با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از رسوب نکردن سرب بر روی دیواره ظرف‌های سانتریفیوژ، نمونه‌های شاهد بدون حضور جاذب در زمان‌های مختلف نیز در نظر گرفته شد.

مدل‌های سینتیکی مختلفی مانند شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای به‌منظور برازش بر داده‌های آزمایش برای پیش‌بینی پارامترهای سینتیک جذب سرب به‌کار برده شد. شکل غیرخطی مدل شبه مرتبه اول به‌صورت زیر است [۳۷]

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (۶)$$

که در این رابطه

q<sub>e</sub> و q<sub>t</sub> به ترتیب مقدار یون‌های فلزی جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، t زمان بر حسب دقیقه و در حالت تعادل و K<sub>1</sub> ثابت سرعت رابطه شبه مرتبه اول بر حسب یک بر دقیقه است. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به‌صورت زیر است [۳۷]

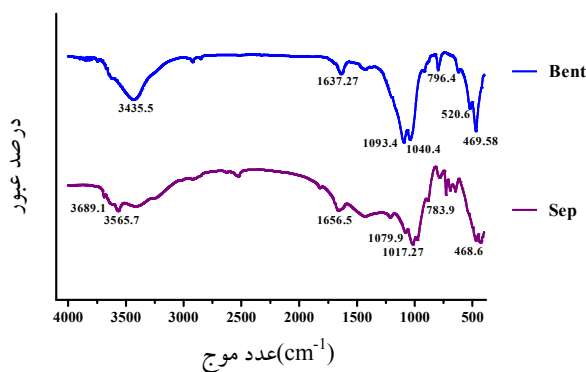
$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۷)$$

که در این رابطه

<sup>۱</sup> Supernatant

و کاهش قابلیت تبلور مونت موریلونیت شده باشد [۳۹ و ۴۰]. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران بعد از اصلاح بنتونیت با کیتوزان گزارش شده است [۳۹، ۴۰ و ۴۱]. همچنین تخریب ساختار کریستالی ژئولیت پس از اصلاح با کیتوزان گزارش شده است [۳۰].

طیف‌های مادون قرمز بنتونیت و سیپولیت در شکل ۳ نشان داده شده و باندهای جذبی مربوطه در جدول ۲ خلاصه شده است [۴ و ۳۸]. در طیف مربوط به بنتونیت، باندهای جذبی مشاهده شده در حدود ۱۰۴۰/۴ و ۱۰۹۳/۴ بر سانتی‌متر به ترتیب نوسان‌های کئوردیناسیون Si-O و کشش Si-O در گروه‌های Si-O-Si ورقه تراهدرال را نشان می‌دهند. همچنین نوسان‌های خمشی Si-O-Al (اکتاهدرال) و Si-O-Si به ترتیب در باند جذبی ۵۲۰/۶ و ۴۶۹/۵ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شود. باند جذبی ۷۹۶/۴ بر سانتی‌متر مربوط به نوسان کششی Si-O و معرف حضور کوارتز در نمونه است. نوسان خمشی H-OH مربوط به آب نیز، در باند جذبی ۱۶۳۷/۲۷ بر سانتی‌متر و نوسان کشیدگی OH- مربوط به آب بنتونیت در باند ۳۴۳۵/۵۶ بر سانتی‌متر مشخص است. در طیف مربوط به سیپولیت نیز باند جذبی موجود در ۳۶۸۹ بر سانتی‌متر مربوط به نوسان کششی گروه‌های هیدروکسیل متصل به یون‌های منیزیم ورقه اکتاهدرال است. مولکول‌های آب موجود در کئوردیناسیون منیزیم در باند جذبی ۳۵۶۵ بر سانتی‌متر وجود دارد. باندهای جذبی موجود در محدوده ۴۶۸ تا ۱۲۱۳ مربوط به ارتعاشات Si-O-Si و Si-O است و نوسان خمشی OH- مربوط به آب ژئولیتی<sup>۱</sup> در باند جذبی ۱۶۵۶ بر سانتی‌متر واقع شده است.

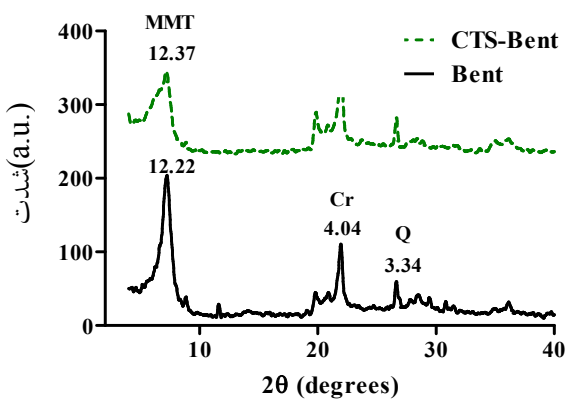
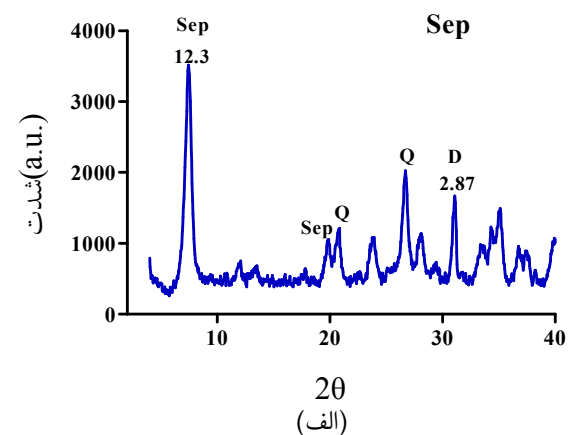


شکل ۳- طیف‌های FT-IR بنتونیت و سیپولیت طبیعی

مورفولوژی بنتونیت و سیپولیت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود سیپولیت دارای مورفولوژی سوزنی شکل و بنتونیت دارای ذرات لایه‌ای است. نتایج درصد کربن آلی

<sup>1</sup> Zeolitic Water

مونت موریلونیت در  $2\theta$  برابر  $7/14$  ( $12/22 \text{ \AA}$ ) مشاهده می‌شود. در نمونه بنتونیت کانی‌های غیر رسی مانند کوارتز ( $2\theta$  برابر  $26/6$ ) و کریستوبالیت ( $2\theta$  برابر  $21/8$ ) نیز وجود دارد [۳۹]. چنانچه در طیف مربوط به بنتونیت اصلاح شده با کیتوزان در شکل ۲- ب مشاهده می‌شود، فاصله قاعده‌ای نسبت به بنتونیت به مقدار کمی انبساط پیدا کرده و به  $12/37 \text{ \AA}$  افزایش یافته است که احتمالاً به دلیل ورود بیوپلیمر کیتوزان به فضاهای بین لایه‌ای با آرایش یک لایه‌ای است [۴ و ۲۳].



شکل ۲- الگوی تفرق اشعه ایکس الف- سیپولیت و ب- بنتونیت طبیعی و اصلاح شده با کیتوزان (MMT مونت موریلونیت، Cr کریستوبالیت، کوارتز و D دولومیت).

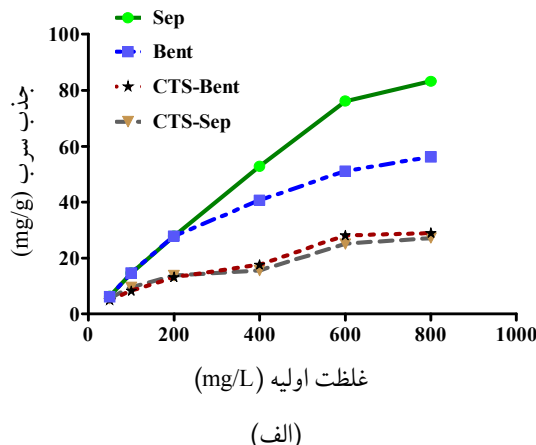
در مطالعه‌ای دیگر نیز افزایش فاصله قاعده‌ای ( $d_{001}$ ) مونت موریلونیت از  $12/3 \text{ \AA}$  به  $13/6 \text{ \AA}$  بعد از اصلاح با کیتوزان گزارش شده است [۲۳]. همچنین، پس از واکنش با کیتوزان، شدت پیک رده اول مونت موریلونیت کاهش یافته و پهن‌تر شده است. ممکن است واکنش کیتوزان با بنتونیت سبب تخریب آرایش ساختار طبیعی لایه‌های سیلیکاتی، غیریکنواختی فاصله بین لایه‌ها

جدول ۳- درصد کربن آلی رس‌های طبیعی و اصلاح شده با بیوپلیمر کیتوزان

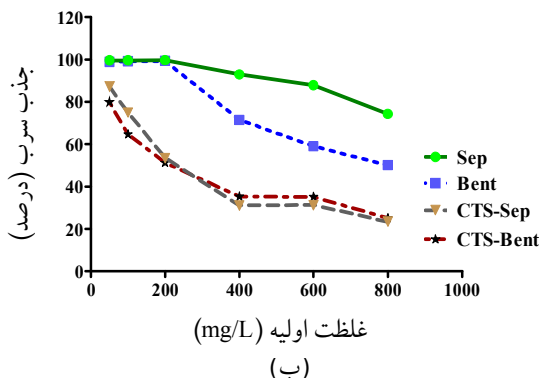
جاذب	Sep	CTS-Sep	Bent	CTS-Bent
کربن آلی (درصد)	ناچیز	۳/۲۸	ناچیز	۳/۶۰

### ۲-۳- تأثیر غلظت اولیه سرب

در شکل‌های ۵-الف و ۵-ب جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی به‌عنوان تابعی از غلظت اولیه سرب نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه سرب از ۵۰ به ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر میزان جذب سرب بر حسب میلی‌گرم بر گرم به‌وسیله جاذب‌های رسی افزایش یافت (شکل ۵-الف)، که این امر به دلیل ازدیاد گرادیان غلظت به‌عنوان نیروی محرکه انتقال یون‌های سرب از محلول به سطح فاز جامد است [۴۲ و ۴۳]. از طرفی با افزایش غلظت اولیه، درصد جذب سرب توسط جاذب‌ها کاهش یافت (شکل ۵-ب). در



(الف)



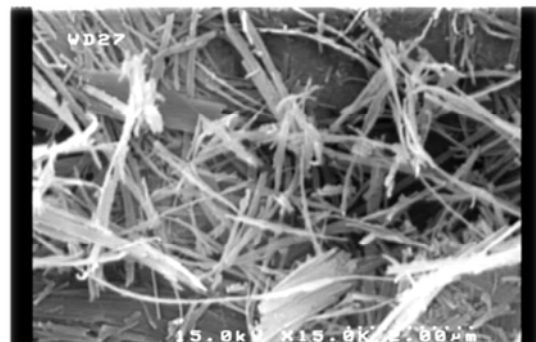
(ب)

شکل ۵- تأثیر غلظت اولیه سرب بر الف- ظرفیت جذب و ب- درصد جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی

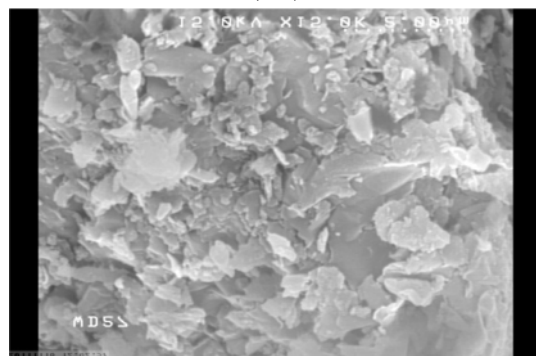
رس‌های طبیعی و اصلاح شده با کیتوزان، در جدول ۳ ارائه شده است. افزایش قابل ملاحظه در کربن آلی نمونه‌ها پس از اصلاح با کیتوزان، حاکی از اتصال موفقیت‌آمیز کیتوزان به رس‌ها و تشکیل کامپوزیت‌های کیتوزان-رس است.

### جدول ۲- خلاصه باندهای FTIR سپیولیت و بنتونیت طبیعی (cm<sup>-1</sup>)

گروه	سپیولیت [۳۸]	بنتونیت
Mg-OH	۳۶۸۹	-
Mg-OH	۳۵۶۵	-
H <sub>2</sub> O	۳۴۱۱	۳۴۳۵
H <sub>2</sub> O	۱۶۵۶	۱۶۳۷
Si-O	۱۲۱۳	-
Si-O-Si	۱۰۱۷	۱۰۴۰
Si-O-Si	۴۶۸	۴۶۹
Al-O-Si	-	۱۰۹۳
Al-O-Si	-	۵۲۰



(الف)



(ب)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی الف- سپیولیت و ب- بنتونیت طبیعی

<sup>1</sup> Driving Force

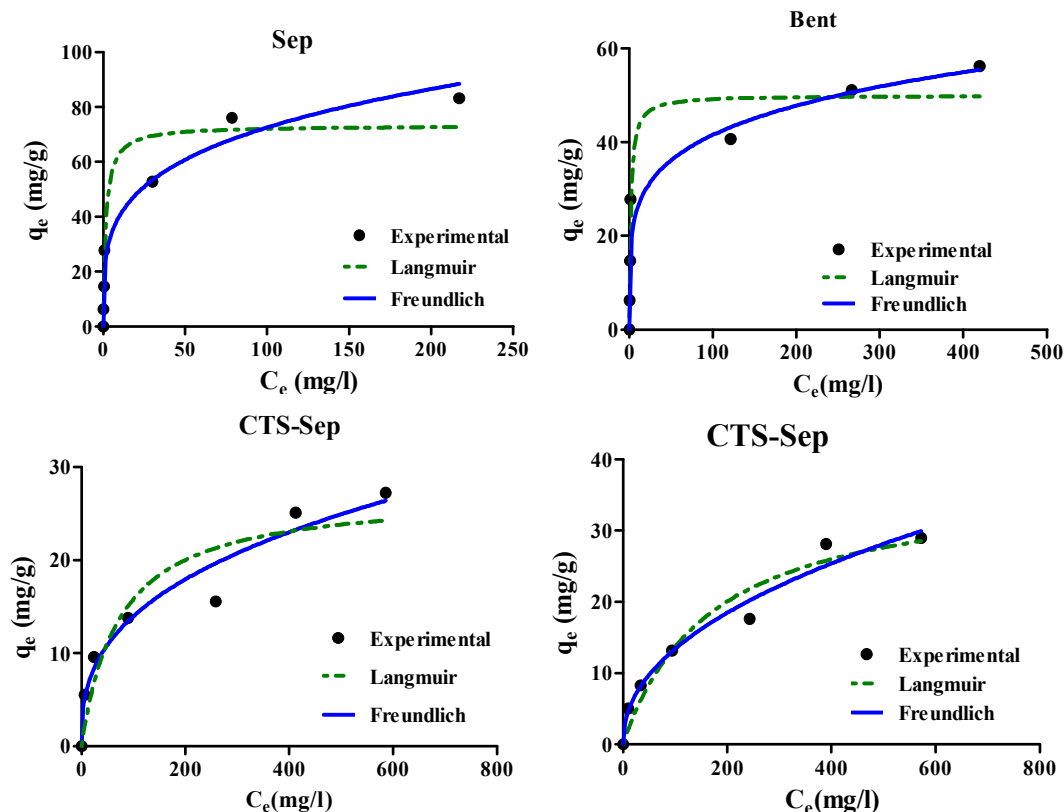
شده بر آنها را نشان می‌دهد. تمامی ثابت‌ها و ضرایب تبیین محاسبه شده از شکل غیرخطی مدل‌های هم‌دما در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به ضرایب تبیین، نتیجه گرفته می‌شود که مدل فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذب سرب دارد. مقدار حداکثر جذب به‌دست‌آمده در شرایط آزمایش ( $q_{max}^{exp}$ )، ۵۶/۲۵، ۸۳/۲۶، ۲۸/۹۶ و ۲۷/۲۰ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب برای Bent، Sep، CTS-Bent و CTS-Sep بود که با ترتیب به‌دست‌آمده از حداکثر جذب مدل لانگمیر ( $q_{max}^{cal}$ ) همخوانی داشت (Sep < CTS-Sep < CTS-Bent < Bent). به عبارت دیگر، اصلاح رس‌ها با کیتوزان سبب کاهش ظرفیت جذب سرب به میزان ۴۸/۵ درصد برای بنتونیت و ۶۷/۳ درصد برای سپیولیت شد. ژانگ و همکاران جذب بخار جیوه ( $Hg^0$ ) را به‌وسیله کامپوزیت کیتوزان-بنتونیت بررسی کردند و گزارش نموده‌اند که کامپوزیت کیتوزان-بنتونیت سطح ویژه خیلی کمی داشته و ظرفیت جذب کمتری برای جیوه نسبت به بنتونیت طبیعی نشان می‌دهد [۴۴]. این پژوهشگران کاهش تخلخل<sup>۱</sup> و سطح ویژه بنتونیت را به دلیل انسداد منافذ ریز بنتونیت بعد از اصلاح شیمیایی با کیتوزان گزارش

<sup>1</sup> Porosity

غلظت‌های بالاتر سرب، به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، سرب بیشتری در محلول تعادلی باقی ماند و درصد جذب سرب به‌وسیله جاذب‌ها کاهش یافت. در غلظت‌های اولیه کم، مکان‌های جذب قابل دسترس برای یون‌های سرب نسبتاً زیاد بوده و سرب به راحتی جذب می‌شود؛ اما در غلظت‌های اولیه زیاد، مکان‌های جذب در دسترس محدود است و این منجر به کاهش درصد جذب سرب می‌شود [۲۱ و ۴۳]. همچنین در غلظت‌های کم سرب، نسبت تعداد یون‌های سرب به تعداد مکان‌های جذب موجود کوچک است و بنابراین جذب، مستقل از غلظت اولیه است؛ اما با افزایش غلظت سرب، وضعیت تغییر می‌کند و رقابت برای مکان‌های جذب شدت می‌گیرد. در نتیجه، درصد جذب به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۲۱، ۴۲ و ۴۳].

### ۳-۳- همدماهای جذب سرب

تحلیل داده‌های تعادلی همدمای جذب برای توصیف چگونگی برهمکنش آلاینده‌ها با جاذب‌ها و پیش‌بینی ظرفیت جذب آنها ضروری است [۲۱]. شکل ۶ همدماهای جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی به‌همراه مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ برازش داده



شکل ۶- مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر برازش یافته بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله جاذب‌ها (زمان تماس ۲۴ ساعت، دما ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت جاذب ۷/۵ گرم در لیتر)



جدول ۴- پارامترهای همدمای جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس (غلظت جاذب ۷/۵ گرم در لیتر و زمان ۲۴ ساعت)

جاذب				مدل همدمای
CTS-Sep	Sep	CTS-Bent	Bent	$q_{max}^{exp} (mg g^{-1})$
۲۷/۲۰	۸۳/۲۶	۲۸/۹۶	۵۶/۲۵	لانگمیر
۲۷/۲۷	۷۳/۲۷	۳۶/۹۸	۵۰/۰۳	$q_{max}^{cal} (mg g^{-1})$
۰/۰۱۳	۰/۶۱۵	۰/۰۰۵	۰/۵۷۶	$K_L (L mg^{-1})$
۰/۸۸۶	۰/۹۳۵	۰/۹۵۰	۰/۹۳۵	* $R^2$
۳/۶۴۶	۹/۳۶۲	۲/۷۲۰	۶/۱۲۷	** SE
۰/۰۸۷-۰/۰۶۰۶	۰/۰۰۲-۰/۰۳۱	۰/۱۸۱-۰/۰۷۸۰	۰/۰۰۲-۰/۰۳۵	$R_L$
فروندلیج				
۲/۶۷۵	۲۲/۴۸	۱/۶۱۹	۱۶/۴۴	$K_F (mg g^{-1})$
۰/۳۵۹	۰/۲۵۴	۰/۴۵۹	۰/۲۰۱	N
۰/۹۶۱	۰/۹۶۶	۰/۹۷۷	۰/۹۳۷	$R^2$
۲/۱۲۹	۶/۷۵۹	۱/۸۴۸	۶/۰۶۲	SE

\*ضریب تعیین \*\*خطای استاندارد

### ۳-۴- سینتیک جذب سرب

سرعت جذب، پارامتری مهم برای پیش‌بینی کارایی فرایند جذب و استفاده موفق از جاذب‌ها، در مراحل عملی است. شکل ۷ تأثیر زمان تماس را بر درصد جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی نشان می‌دهد. شیب تند اولیه این نمودارها نشان می‌دهد واکنش جذب سرب، با سرعت زیاد شروع و به‌کندی ادامه یافته است. در ابتدا سرعت جذب سرب، به‌دلیل وجود مکان‌های کافی برای واکنش با سرب زیاد بوده ولی با نزدیک شدن به تعادل، مکان‌های جذب با یون‌های سرب اشغال شده و سرعت جذب کاهش یافته است [۴۳]. با افزایش زمان تماس، درصد جذب سرب به‌تدریج افزایش یافته و بعد از گذشت ۲۴ ساعت از شروع فرایند جذب Sep، Bent، CTS-Bent و CTS-Sep به‌ترتیب ۸۳/۹۵، ۲۲/۶۱، ۱۲/۳۱ و ۳۸/۲۴ درصد سرب را جذب نمودند (Sep < CTS-Bent < CTS-Sep). با توجه به شکل ۷، زمان تعادل برای جذب سرب به‌وسیله Sep و Bent بیش از ۲۴ ساعت است که بعد از اصلاح با کیتوزان زمان تعادل برای CTS-Bent به حدود ۴ ساعت و برای CTS-Sep به حدود ۱۶ ساعت کاهش یافته است. فیوتالان و همکاران نیز ۴ ساعت زمان تماس را به‌منظور به‌تعادل رسیدن جذب سرب به‌وسیله کامپوزیت کیتوزان- بنتونیت به‌منظور غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش کردند [۱۹].

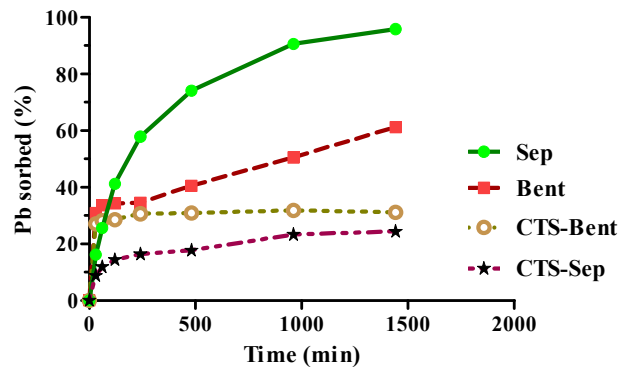
مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویج و پخشیدگی درون ذره‌ای برآزش یافته بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی در شکل ۸ و پارامترهای سینتیک به‌دست آمده از برآزش مدل‌های بالا به‌همراه ضرایب تبیین آنها در

نمودند. کاهش شدت پیک مونت‌موریلونیت و پهن‌تر شدن آن در پژوهش حاضر نیز گواهی بر ایجاد بی‌نظمی و تراکم در ساختار بنتونیت است. برخی پژوهشگران دیگر نیز کاهش سطح ویژه بنتونیت پس از اصلاح با کیتوزان را گزارش نموده‌اند [۱۹ و ۴۰]. همچنین کاهش شدید در سطح ویژه پالیگورسکیت که از رس‌های سوزنی شکل با ساختار مشابه سیپولیت است، پس از تیمار با کیتوزان مشاهده شده است که به انسداد منافذ این رس‌ها نسبت داده شده است [۲۴ و ۴۵]. مقادیر  $K_L$  مدل لانگمیر پس از اصلاح رس‌ها با کیتوزان برای بنتونیت از ۰/۵۷۶ به ۰/۰۰۵ و برای سیپولیت از ۰/۶۱۵ به ۰/۰۱۳ کاهش یافت، که نشان‌دهنده کاهش تمایل جاذب‌ها به جذب سرب است. این موضوع از شیب کمتر نمودارهای همدمای رس‌های اصلاح شده نیز مشخص است. مقادیر  $R_L$  به‌دست آمده برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد است که نشان‌دهنده جذب مطلوب سرب به‌وسیله این جاذب‌ها است (جدول ۴) [۴ و ۲۱]. مقادیر  $K_F$  مدل فروندلیج که معیاری از ظرفیت جذب است، پس از اصلاح رس‌ها از ۲۲/۴۸ به ۲/۶۷ برای سیپولیت و از ۱۶/۴۴ به ۱/۶۲ برای بنتونیت کاهش یافت. مقادیر N مدل فروندلیج پس از اصلاح رس‌ها از ۰/۲۰۱ به ۰/۴۵۹ برای بنتونیت و از ۰/۲۵۴ به ۰/۳۵۹ برای سیپولیت افزایش یافت. از آنجا که پارامتر N مدل فروندلیج، با قدرت جذب<sup>۱</sup> ارتباط معکوس دارد، این تغییرات بیانگر کاهش قدرت جذب سرب توسط رس‌ها پس از اصلاح با کیتوزان است که با روند مشاهده شده در مورد  $K_L$  مدل لانگمیر همخوانی دارد [۴۶].

<sup>۱</sup> Sorption Strength

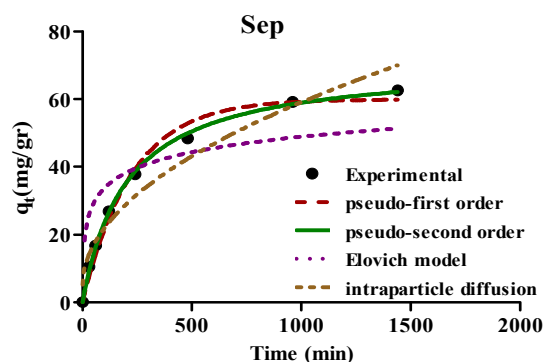
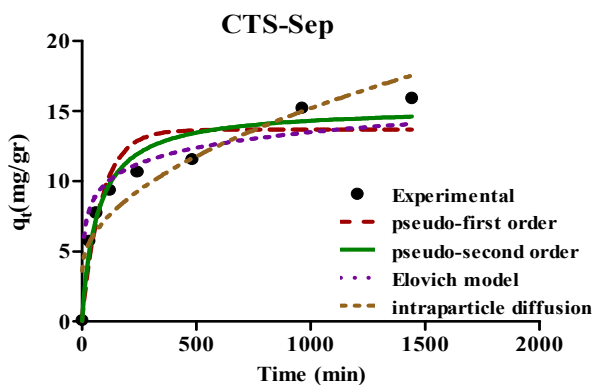
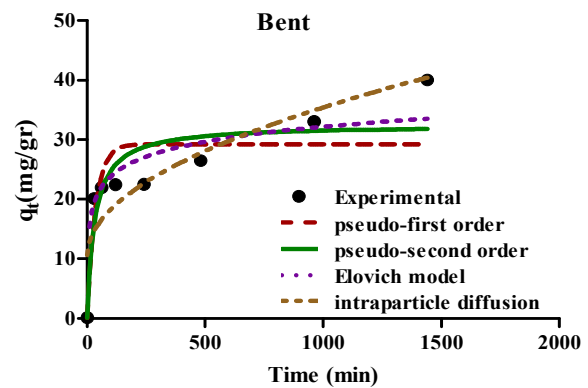
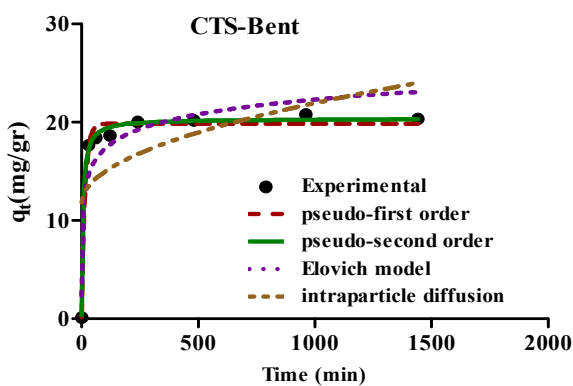


دارد که جذب شیمیایی از راه ایجاد پیوند کووالانسی مکانیسم کنترل‌کننده سرعت بوده است [۱۹]. جذب سرب به‌وسیله بنتونیت بهترین برازش را با مدل الویچ نشان داد. بر طبق فرضیات مدل الویچ، مکان‌های فعال جاذب ناهمگن‌اند و بنابراین انرژی فعال‌سازی متفاوتی برای جذب شیمیایی نشان می‌دهند [۴۷]. مقادیر  $k_1$  و  $k_2$  که به ترتیب ثابت‌های سرعت مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم‌اند، برای رس‌های اصلاح شده با کیتوزان بزرگ‌تر هستند که بیانگر سرعت بیشتر جذب سرب، به‌وسیله این جاذب‌ها است. همچنین مقدار بیشتر سرعت جذب اولیه ( $h$ ) برای CTS-Bent بیانگر سرعت بیشتر جذب سرب به‌وسیله کامپوزیت کیتوزان-بنتونیت نسبت به بنتونیت است. مدل‌های الویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای، برای هیچکدام از جاذب‌ها به‌عنوان بهترین مدل انتخاب نشدند.



شکل ۷- تغییرات زمانی درصد جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی

جدول ۵ خلاصه شده است. مدل شبه مرتبه دوم با داشتن بیشترین ضریب تبیین، جذب سرب را به‌وسیله تمام جاذب‌ها به‌غیر از بنتونیت بهتر از سایر مدل‌ها توصیف کرد. این امر دلالت بر این



شکل ۸- مدل‌های سینتیکی برازش یافته بر داده‌های جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی (دما ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت جاذب ۷/۵ گرم در لیتر)

جدول ۵- پارامترهای سینتیک جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های رسی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس (غلظت اولیه ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر و غلظت جاذب ۷/۵ گرم در لیتر)

جاذب				
CTS-Sep	Sep	CTS-Bent	Bent	مدل سینتیک
۱۵/۹۳	۶۲/۶۱	۲۰/۳۳	۴۰/۰۱	$q_{max}^{exp} (mg g^{-1})$
شبه مرتبه اول				
۱۳/۶۸	۵۹/۹۴	۱۹/۸۲	۲۹/۲۶	$q_e (mg g^{-1})$
۰/۰۱۱	۰/۰۰۴	۰/۰۶۹	۰/۰۲۷	$K_1 (min^{-1})$
۰/۸۸۷	۰/۹۸۶	۰/۹۸۸	۰/۷۵۲	$R^2$
۱/۸۶	۲/۹۰	۰/۸۱۰	۶/۲۱	SE
شبه مرتبه دوم				
۱۵/۲۹	۷۰/۷۷	۲۰/۳۶	۳۲/۵۱	$q_e (mg g^{-1})$
۰/۰۰۰۹۶	۰/۰۰۰۰۷	۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۰۰۶	$K_2 (g mg^{-1} min^{-1})$
۰/۲۲۴	۰/۳۵۰	۳/۷۷۲	۰/۶۳۴	$h (mg g^{-1} min^{-1})$
۰/۹۵۱	۰/۹۹۸	۰/۹۹۶	۰/۸۳۵	$R^2$
۱/۲۳	۰/۹۶۸	۰/۴۶۰	۵/۰۷	SE
الویج				
۶/۷۹	۱۰/۸۲	۶۳/۱۴	۲۵/۵۳	$\alpha (mg g^{-1} min^{-1})$
۰/۶۱۸	۰/۱۵۱	۰/۴۶۱	۰/۲۷۵	$(g mg^{-1}) \beta$
۰/۹۱۴	۰/۷۶۱	۰/۹۰۹	۰/۹۱۵	$R^2$
۱/۶۲	۱۲/۱۴	۲/۲۴۷	۳/۶۲۷	SE
پخشیدگی درون ذره‌ای				
۰/۳۶۹	۱/۷۲۱	۰/۳۲۲	۰/۷۹۲	$k_i (mg g^{-1} min^{-1/2})$
۰/۵۱۱	۴/۶۶	۱۱/۷۳	۱۰/۳۸	I
۰/۸۷۸	۰/۹۴۹	۰/۳۷۰	۰/۷۹۹	$R^2$
۱/۹۴	۵/۵۷	۵/۹۲	۵/۵۸	SE

تحلیل شد که مدل همدمای فروندلیچ بهترین توصیف را از مکانیسم‌های جذب ارائه نمود. اصلاح رس‌ها با کیتوزان، سبب افزایش سرعت جذب سرب به‌وسیله این جاذب‌ها شد. به‌طوری که زمان مورد نیاز برای جذب سرب به‌وسیله سپیولیت از بیش از ۲۴ ساعت به ۱۶ ساعت و برای بنتونیت به ۴ ساعت کاهش یافت. داده‌های سینتیک بهترین برازش را با مدل شبه مرتبه دوم نشان داد که ثابت می‌کند، جذب شیمیایی مرحله محدودکننده سرعت مکانیسم‌های جذب است. در ادامه پیشنهاد می‌شود که ظرفیت جذب این کامپوزیت‌ها برای آلاینده‌های آلی و آنیونی بررسی شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

از آنجایی که بیوپلیمرها و رس‌ها مواد ارزان قیمتی بوده و به‌فراوانی در طبیعت وجود دارند و همچنین به‌دلیل بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد در ترکیب با یکدیگر، در این پژوهش امکان استفاده از کامپوزیت‌های کیتوزان-رس، در جذب فلز سنگین سرب بررسی شد. به این منظور، سپیولیت و بنتونیت طبیعی با بیوپلیمر کیتوزان اصلاح شد و سپس همدماها و سینتیک جذب سرب به‌وسیله این جاذب‌ها از محلول‌های آبی بررسی شد. اصلاح رس‌های طبیعی با کیتوزان، ظرفیت جذب سرب را به‌وسیله آنها کاهش داد. داده‌های تعادلی با استفاده از مدل‌های همدمای لانگمیر و فروندلیچ تجزیه و

#### ۵- منابع

1. Eren, E. (2009). "Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-ated forms." *J. of Hazardous Materials*, 165, 63-70.

2. He, Y.F., Zhang, L., Wang, R.M., Li, H.R., and Wang, Y. (2012). "Loess clay based copolymer for removing Pb(II) ions." *J. of Hazardous Materials*, 227/228, 334-340.
3. Niu, Y., Qu, R., Sun, C., Wang, C., Chen, H., Ji, C., Zhang, Y., Shao, X., and Bu, F. (2013). "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers." *J. of Hazardous Materials*, 244/245, 276-286.
4. Ozcan, A.S., Gok, O., and Ozcan, A. (2009). "Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite." *J. of Hazardous Materials*, 161, 499-509.
5. Liu, B., Lv, X., Meng, X., Yu, G., and Wang, D. (2013). "Removal of Pb(II) from aqueous solution using dithiocarbamate modified chitosan beads with Pb(II) as imprinted ions." *J. of Chemical Engineering*, 220, 412-419.
6. Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C., Senturk, H.B., and Soylak, M. (2009). "Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study." *J. of Hazardous Materials*, 166, 1480-1487.
7. Gupta, N., Kushwaha, A.K., and Chattopadhyaya, M.C. (2012). "Adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution." *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 125-131.
8. Zhang, H., Tong, Z., Wei, T., and Tang, Y. (2012). "Sorption characteristics of Pb(II) on alkaline Ca-bentonite." *J. of Applied Clay Science*, 65/66, 21-23.
9. Liang, X., Xu, Y., Wang, L., Sun, Y., Lin, D., Sun, Y., Qin, X., and Wan, Q. (2013). "Sorption of Pb<sup>2+</sup> on mercapto functionalized sepiolite." *J. of Chemosphere*, 90, 548-555.
10. Fan, Q., Li, Z., Zhao, H., Jia, Z., Xu, J., and Wu, W. (2009). "Adsorption of Pb(II) on palygorskite from aqueous solution: Effects of pH, ionic strength and temperature." *J. of Applied Clay Science*, 45, 111-116.
11. Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., and Furrer, G. (2011). "Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: Kinetics and isotherms." *J. of Environ. Earth. Sci.*, 62, 559-568.
12. Boudrahem, F., Soualah, A., and Aissani-Benissad, F. (2011). "Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride." *J. of Chem. Eng. Data*, 56, 1946-1955.
13. Yu, F., Wu, Y., Ma, J., and Zhang, C. (2013). "Adsorption of lead on multi-walled carbon nanotubes with different outer diameters and oxygen contents: Kinetics, isotherms and thermodynamics." *J. of Environmental Sciences*, 25(1), 195-203.
14. Wan Ngah, W.S., and Fatinathan, S. (2010). "Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies." *J. of Environmental Sciences*, 22(3), 338-346.
15. Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., and Hanafiah, M.A.K.M. (2011). "Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review." *J. of Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-1456.
16. Wan, M.W., Kan, C.C., Rogel, B.D., and Dalida, M.L.P. (2010). "Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand." *J. of Carbohydrate Polymers*, 80, 891-899.
17. Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., and Qiu, H. (2013). "Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites." *J. of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 103, 523-529.
18. Laus, R., Costa, T.G., Szpoganicz, B., and Favere, V.T. (2010). "Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 183, 233-241.

19. Futralan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L., Hsien, K.J., Pascua, C., and Wan, M.W. (2011). "Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite." *J. of Carbohydrate Polymers*, 83, 528-536.
20. Wang, L., and Wang, A. (2008). "Adsorption behaviors of Congo red on the N, O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite." *J. of Chemical Engineering*, 143, 43-50.
21. Humelnicu, D., Dinu, M.V., and Dragan, E.S. (2011). "Adsorption characteristics of  $UO_2^{2+}$  and  $Th^{4+}$  ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents." *J. of Hazardous Materials*, 185, 447-455.
22. Chen, D., Li, W., Wu, Y., Zhu, Q., Lu, Z., and Du, G. (2013). "Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr (VI)." *J. of Chemical Engineering*, 221, 8-15.
23. Monvisade, P., and Siriphannon, P. (2009). "Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption." *J. of Applied Clay Science*, 42, 427- 431.
24. Peng, Y., Chen, D., Ji, J., Kong, Y., Wan, H., and Yao, C. (2013). "Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal." *J. of Applied Clay Science*, 74, 81-86.
25. Gandhi, M.R., Kousalya, G.N., and Meenakshi, S. (2011). "Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite." *Int. J. of Biological Macromolecules*, 48, 119-124.
26. Santos, H.H., and Demarchi, C.A. (2011). "Adsorption of As(III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe)." *J. of Chemosphere*, 82, 278-283.
27. Saravanan, D., Gomathi, T., and Sudha, P.N. (2013). "Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite." *Int. J. of Biological Macromolecules*, 53, 67-71.
28. Monier, M., Ayad, D.M., Wei, Y., and Sarhan, A.A. (2010). "Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin." *J. of Hazardous Materials*, 177, 962-970.
29. Zou, X., Pan, J., Ou, H., and Wang, X. (2011). "Adsorptive removal of Cr(III) and Fe(III) from aqueous solution by chitosan/attapulgitite composites: Equilibrium, thermodynamics and kinetics." *J. of Chemical Engineering*, 167, 112-121.
30. Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., Toh, R.H., and Hanafiah, M.A.K.M. (2013). "Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan-zeolite composites." *J. of Chemical Engineering*, 223, 231-238.
31. Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., Toh, R.H., and Hanafiah, M.A.K.M. (2012). "Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies." *J. of Chemical Engineering*, 209, 46-53.
32. Zhai, R., Zhang, B., Wan, Y., Li, C., Wang, J., and Liu, J. (2013). "Chitosan-halloysite hybrid-nanotubes: Horseradish peroxidase immobilization and applications in phenol removal." *J. of Chemical Engineering*, 214, 304-309.
33. Gandhi, M.R., and Meenakshi, S. (2012). "Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II)." *Int. J. of Biological Macromolecules*, 50, 650-657.
34. Bidgoli, H., Zamani, A., and Taherzadeh, M.J. (2010). "Effect of carboxymethylation conditions on the water-binding capacity of chitosan-based superabsorbents." *J. of Carbohydrate Research*, 345, 2683-2689.
35. Rhoads, J.W. (1986). "Cation exchange capacity." Page, C.A. (Ed.), *Methods of soil analysis Part 2. ASA*, Madison, WI, 149-158.
36. Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., and Shariatmadari, H. (2013). "Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals." *J. of Geoderma*, 192, 249-253.

37. Gunay, A., Arslankaya, E., and Tosun, I. (2007). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics." *J. of Hazardous Materials*, 146, 362-371.
38. Bakhtiary, S., Shirvani, M., and Shariatmadari, H. (2013). "Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations." *J. of Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 30-36.
39. Randelovic, M., Purenovic, M., Zarubica, A., Purenovic, J., Matovic, B., and Momcilovic, M. (2012). "Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite-A use for the removal of Pb(II) from water." *J. of Hazardous Materials*, 199/200, 367-374.
40. Dalida, M.L.P., Mariano, A.F.V., Futralan, C.M., Kan, C.C., Tsai, W.C., and Wan, M.W. (2011). "Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads." *J. of Desalination*, 275, 154-159.
41. Huang, R., Wang, B., Yang, B., Zheng, D., and Zhang, Z. (2011). "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto HACC-bentonite." *J. of Desalination*, 280, 297-304.
42. Jiang, M., Wang, Q., Jin, X., and Chen, Z. (2009). "Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay." *J. of Hazardous Materials*, 170, 332-339.
43. Ozdes, D., Duran, C., and Senturk, H.B. (2011). "Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay." *J. of Environmental Management*, 92, 3082-3090.
44. Zhang, A.C., Sun, L.S., Xiang, J., Hu, S., Fu, P., and Su, S. (2009). "Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by bentonite-chitosan and their modifier." *J. of Fuel Chemistry and Technology*, 37, 489-495.
45. Deng, Y., Wang, L., Hu, X., Liu, B., Wei, Z., Yang, S., and Sun, C. (2012). "Highly efficient removal of tannic acid from aqueous solution by chitosan-coated attapulgite." *J. of Chemical Engineering*, 181/182, 300-306.
46. Thamilarasu, P., Sivakumar, P., and Karunakaran, K. (2011). "Removal of Ni(II) from aqueous solutions by adsorption onto Cajanus Cajan L Milps seed shell activated carbon." *Indian. J. of Chem. Technol.*, 18, 414-420.
47. Copello, G.J., Diaz, L.E., and DallOrto, V.C. (2012). "Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto a one step-synthesized polyampholyte: Kinetics and equilibrium studies." *J. of Hazardous Materials*, 217/218, 374-381.