



Research Paper

Sulfate Adsorption from Polluted Water Using Montmorillonite Nanoclay

Shahriar Mahdavi^{1*}, Behnaz Taherinia² and Amir Hossein Sayyahzadeh³

¹Assoc. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

²M.Sc. Alumnus, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

³Assist. Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Civil and Architecture, Malayer University, Malayer, Iran

Article information

Received: May 06, 2023

Revised: July 05, 2023

Accepted: July 14, 2023

Keywords:

Kinetics

Pollution

Sulfate

Thermodynamics

Abstract

Sulfate is an important anion in natural waters, and its excessive concentration can be harmful. Therefore, in this study, the efficiency of sulfate removal using nanoclay montmorillonite (adsorbent) from water was investigated by determining the effect of adsorbent concentration, pH, time, and temperature to determine the optimal conditions. The sulfate adsorption isotherms were also examined. The highest sulfate removal was achieved at a concentration of 1 g/l of nanoclay montmorillonite, resulting in 4.47 mg/g or 23% removal, at pH 3 with 2.87 mg/g or 27% removal, at a time of 90 minutes with 2.15 mg/g or 21% removal, and at a temperature of 25°C with 3.54 mg/g or 35% removal. Thermodynamic constants indicated that sulfate adsorption on the adsorbent surfaces is endothermic and spontaneous. The pseudo-second-order kinetic model provided a better fit to the time data, indicating chemical adsorption of sulfate. Among the isotherm equations, the Langmuir equation showed a better fit compared to Freundlich, indicating monolayer adsorption surfaces. Furthermore, the maximum adsorption capacity of nanoclay montmorillonite for sulfate (SO_4^{2-} -S) was found to be 9.7 mg/g. SEM-EDX analysis also revealed surface adsorption of sulfur and changes in the surface. Therefore, this nanoclay was effective in removing sulfate from water.

*Corresponding author:
sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



How to cite this paper: Mahdavi, S., Taherinia, B., & Sayyah zadeh, A. H. (2024). Sulfate adsorption from polluted water using montmorillonite nanoclay. *Environ. Water Eng.*, 10(2), 167-180. <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.395275.1859> (In Persian)



© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access paper distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The presence of some salts is necessary for human health, while their excessive amount endangers human health. Thus, the existence of healthy drinking water is a guarantee of the health of society, and the first step in knowing water is to check the parameters of drinking water. The World Health Organization (WHO) has set the sulfate concentration in drinking water to be 250 mg/l. High sulfate concentrations (more than 500 mg/l) cause diarrhea and digestive discomfort in humans and animals. To date, quite a lot of efforts have been made to treat the sulfate-rich wastewater. Therefore, it is necessary to study the methods of removing sulfate from water.

Recently, scientists have shifted from conventional adsorbents to nanoadsorbents due to their higher efficiency and effectiveness. Nano materials, due to their high specific surface area, often possess high surface adsorption sites. Nano clay Montmorillonite has a high water adsorption and surface charge potential, and can adsorb organic and inorganic cations on the surface better than other reference clays. Despite the existence of studies on the removal of sulfate from water and wastewater by surface adsorption, However, the level of studies in this field is limited, as well as, studies on the use of nanoclay of montmorillonite adsorption for sulfate removal are rare. Using clay material as adsorbent for the removal of sulfate ion is good choice because of its low cost and high efficiency. Therefore, in this research, the effect of parameters such as the concentration of nanoclay adsorbent, pH, contact time, temperature, and changes in sulfate concentration in aqueous solution (adsorption isotherm) in the removal of sulfate by montmorillonite nanoclay was investigated to determine the ability of montmorillonite nanoclay for sulfate adsorption.

Material and Methods

The nanoclay was supplied from Sigma Aldrich Company. The adsorption experiments were carried out using a batch system. A group of particular way of sorption studies (optimizing experiments) was done in order to evaluate the effect of pH level, temperature, time, and

adsorbent dosage on sulfate removal. In the pH experiments, pH between 2.0 and 8.0 were synthesized. As well as, adsorbent dosage of 2 g/l (25 mg of nanoclay at 12.5 ml S solution), constant concentration of 20 mg S/l, 25° C, and equilibrium time of 24 h in 50 mL falcon tubes were used. The experiments of adsorbent dosage were performed with 1- 5 g/l of nanoclay and constant concentration of 20 mg S/l, native pH, 25° C, and equilibrium time of 24 h in 50 ml falcon tubes. The temperature effect was designed at 15- 45° C with the same parameters of adsorbent dosage section. The time effect parameters were done from 10 to 180 min and the others parameters were the same of adsorbent dosage section. The isothermal models were investigated at the optimal conditions. At the end of the each experiment, the suspension was centrifuged. The filtrate was measured for sulfate concentration by the turbidity method at 480 nm using spectrophotometer (model: Anova 100). Any sorption tests were taken place for 3 times, due to its reach the average and similar consequences.

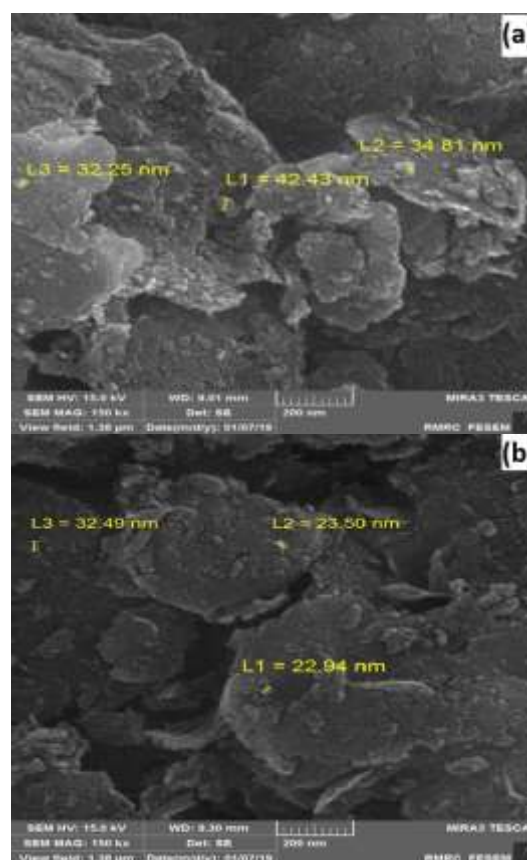


Fig. 1 SEM images of bare montmorillonite nanoclay: a) before and b) after adsorption

Results

SEM images (Fig. 1) indicate that the shape of the clays was plate-like, which gives them a special surface and high exchange capacity. EDX analysis in Fig. 2 shows that montmorillonite nanoclay adsorbent is composed of oxygen, silicon, and aluminum.

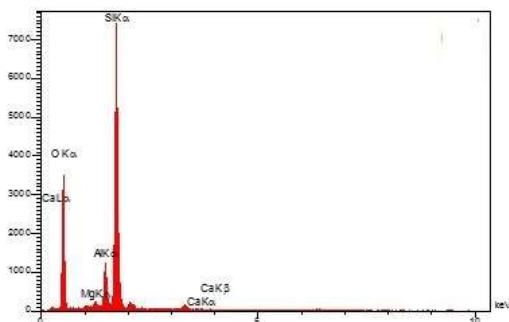


Fig. 2 EDX of bare montmorillonite nanoclay

The specific external surface area (BET) of montmorillonite was determined to be 224 m²/g. additionally; the average diameter size of the

defect and pore in the montmorillonite nanorods was calculated to be 22.31 nm. The pore volume for this nanoparticle was determined to be 0.376 cm³/g. These results indicate that the studied nanoclay have a high specific surface area, which can have a high adsorption capacity. Furthermore, the zero point charge (ZPC) value was obtained at 5.6, which is close to the main properties of this group of minerals. The zeta potential of montmorillonite nsnoclay is -80.3, -111.3, -131.3, and -165.3 mV at pH 2, 4, 7, and 10, respectively. The data indicate that the zeta potential is negative at all pH values and, in general, is not pH-dependent.

The results obtained from the isotherm adsorption study of montmorillonite showed that the sulfate removal rate increases with increasing sulfate concentration under optimal conditions (pH equal to 3, concentration of 1 g/l, time of 90 min, and temperature of 25°C). The maximum sulfate adsorption capacity was estimated to be 9.7 mg/g (SO₄⁼-S).

Table 1 Coefficients related to Freundlich and Langmuir equations in sulfate absorption by montmorillonite Nano-clay

Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
Isotherm constants	R ²	K _F	n	R ²	q _{max}	K _L
Montmorillonite	0.895	0.004	0.404	0.964	9.7	0.049

Freundlich and Langmuir models were fitted to the adsorption data. The Langmuir equation with a coefficient of determination (R²) of 0.964 was a better fit for surface sulfate adsorption than the Freundlich equation (Table 1) as well as, the ΔG° was negative, indicating a spontaneous reaction that does not require energy to occur. The ΔH° (enthalpy) is the slope of the graph from the origin and it is negative, indicating an exothermic reaction. The slope of the graph or the negative changes in entropy indicate a decrease in disorder in the reaction.

Conclusions

This study showed that montmorillonite nanoclay is effective in removing sulfate from water and wastewater. The maximum amount of sulfate removal was achieved using a 1 g/l concentration of Montmorillonite nanoclay, pH 3, 90 minutes of contact time, and 25°C temperature. The Langmuir isotherm equation provided a better fit to the data compared to the Freundlich equation,

indicating homogeneous and single-layer adsorption surfaces. The adsorption capacity of sulfate was estimated to be 9.7 mg/g (SO₄⁼-S). The SEM-EDX analysis showed surface adsorption of sulfur and surface changes.

Acknowledgement

We would like to express our sincere gratitude and appreciation to the University of Malayer for conducting this research at the Department of Soil Science, Agricultural Faculty, in the Soil Chemistry Research Laboratory.

Data Availability

The data can be sent upon request through the corresponding author via email (sh.mahdavi@malayeru.ac.ir).

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

جذب سولفات از آب آلوده با استفاده از نانورس مونت موریلونایت

شهریار مهدوی^{۱*}، بهناز طاهری‌نیا^۲ و امیرحسین سیاح‌زاده^۳

^۱دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
^۲دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
^۳استادیار، گروه مهندسی عمران، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۲/۰۲/۱۶]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۲/۰۴/۱۴]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۰۴/۲۳]

واژه‌های کلیدی:

آلودگی

ترمودینامیک

سولفات

سینتیک

*نویسنده مسئول:

sh.mahdavi@malayeru.ac.ir



سولفات یک آنیون مهم در آب‌های طبیعی است که غلظت بیش از حد آن مضر می‌باشد. لذا در این پژوهش کارایی حذف یون سولفات به‌وسیله نانورس مونت موریلونایت (جاذب) از آب با تعیین اثر غلظت نانورس مونت موریلونایت، pH، زمان و دما برای تعیین شرایط بهینه و سپس ایزوترم‌های جذب سولفات بررسی شد. بیش‌ترین میزان حذف سولفات در غلظت ۱ g/l یا ۱ نانورس مونت موریلونایت برابر ۴/۷۴ mg/g یا ۲۳/۷٪، pH ۳ برابر ۲/۷۸ mg/g یا ۲۷/۸٪، زمان ۹۰ min برابر ۲/۱۵ mg/g یا ۲۱/۵٪، دمای ۲۵ °C برابر ۳/۵۴ mg/g یا ۳۵/۴٪ به دست آمد. ثابت‌های ترمودینامیکی نشان دادند ماهیت جذب سولفات بر روی سطوح جاذب گرمازا و خودبه‌خودی است. معادله سینتیکی شیه مرتبه دوم نیز بر داده‌های زمان برازش بهتری داشت که نشان دهنده جذب شیمیایی سولفات بود. در بین معادله‌های ایزوترمی معادله لانگ‌مویر در مقایسه با فروندلیچ بر داده‌ها برازش بهتری پیدا کرد که نشان‌دهنده سطوح جذبی یک‌لایه است. همچنین ظرفیت جذب نانو رس مونت موریلونایت mg/g برای گوگرد (SO₄⁼-S)، ۹/۷ mg/g به دست آمد. تجزیه دستگاهی SEM-EDX نیز جذب سطحی گوگرد و تغییرات سطح را نشان داد. بنابراین این نانورس در حذف سولفات از آب مؤثر بود.

نحوه استناد به این مقاله:

مهدوی، شهریار، طاهری‌نیا، بهناز. & سیاح‌زاده، امیرحسین. (۱۴۰۳). جذب سولفات از آب آلوده با استفاده از نانورس مونت موریلونایت. محیط‌زیست و مهندسی آب. 10(2) 167-180. <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.395275.1859>



۱- مقدمه

تبادل یونی انجام می‌شود. تعداد زیادی از روش‌های ذکر شده دارای محدودیت‌هایی چون: قیمت بالا، زمان ماند و توقف زیاد، تولید فاضلاب و ماده آلی زیاد، نیاز به محیط عمل بزرگ و وسیع، پیچیدگی‌های خاص عملیاتی و اجرایی می‌باشند (Rahman et al. 2021). در بین روش‌های مطرح شده، جذب سطحی به دلیل بازده بالا، سادگی انجام و قیمت کم از مهم‌ترین و مؤثرترین این روش‌ها می‌باشد. تا کنون از جاذب‌های مختلف برای این هدف (جذب سولفات) استفاده شده است؛ از جمله سنگ‌ها، زغال‌های فعال، زئولیت‌ها، خاک‌ها و مواد معدنی خاک (Fernando et al. 2018; Iakovleva et al. 2015; Ma et al. 2019). اخیراً دانشمندان از این جاذب‌های عمومی به جاذب‌های نانو به دلیل کارآمدی و اثربخشی بیشتر آن‌ها گذار کرده‌اند. نانومواد به دلیل سطح ویژه زیاد، اغلب دارای مکان‌های جذب سطحی بالایی هستند. یکی از خصوصیات مشخص‌کننده این مواد این است که رفتاری متفاوت با رفتار مواد درشت‌ساختار و یا میکروساختار دارند. علاوه بر ترکیب و ساختار ماده، ابعاد ماده نیز یکی از عوامل تأثیرگذار بر روی خواص آن خواهد بود لذا زمانی که اندازه ذرات یک ماده از یک اندازه خاص کوچک‌تر می‌شود، غالباً بر روی خواص آن نیز مؤثر خواهد بود (Hong et al. 2017; Shahzadi et al. 2022).

مونت موریلونایت به‌عنوان یک نانوذره رسی است و با ضخامت حدود 10 \AA و با داشتن خواص منحصر به فردی مانند تورم‌پذیری در محیط‌های قطبی، سطح ویژه، خواص الکتریکی سطحی و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا توانسته است کاربردهایی به‌عنوان پایه برای واکنش‌های کاتالیستی، پرکننده و همچنین جاذب داشته باشد. همچنین نانو رس مونت موریلونایت علاوه بر اندازه نانو، دارای پتانسیل بالای جذب آب و بار سطحی خود و در نتیجه انجام عمل تعویض یونی و جذب سطحی می‌تواند کاتیون‌های آلی (مانند آفت‌کش‌ها، رنگبری، مواد فعال سطحی، فنول‌ها، شوینده‌ها) و کاتیون‌های غیر آلی مانند فلزات سنگین (Ag^+ , CO_2^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) را جذب سطحی کند و در مقایسه با سایر کانی‌های رسی و سیلیکاتی شاخص مانند کوارتز، کلسیم کربنات، کائولین و ایلیت این عمل را بهتر انجام می‌دهد (Atigh et al. 2008; Bhattacharyya and Gupta 2021). در مطالعه‌ای (Li et al. 2022) از کربن فعال و اصلاح‌شده از

با رشد روزافزون جوامع بشری، تأمین منابع آبی سالم و باکیفیت عاملی مهم برای رفاه و سلامت انسان‌هاست. آب، فراوان‌ترین ترکیب در تمام موجودات زنده و نیاز اساسی زندگی روی زمین است. تقریباً 0.3% منابع آب قابل استفاده در جهان است. آب برای حفظ فعالیت‌های موجودات زنده ضروری است. به دلیل استفاده بیش از حد، منابع آب به تدریج کاهش یافته‌اند و تقریباً ۱ میلیارد نفر نمی‌توانند آب آشامیدنی تمیز دریافت کنند. پسماندهای آلی، مواد سمی و خطرناک از مناطق شهری و صنایع ساختمانی منابع آلوده‌کننده آب هستند. در بسیاری از مناطق غلظت این آلاینده‌های سمی مانند سولفات‌ها، نیترات‌ها و فسفات‌ها از حدود تعیین شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA)^۱ و سازمان جهانی بهداشت (WHO)^۲ فراتر رفته است. آب در طبیعت بصورت خالص یافت نمی‌گردد، بلکه همواره مقادیر املاح، مواد معلق و گازهای محلول را همراه خود دارد. این موجب می‌شود که آب در مناطق مختلف ویژگی‌های مختلف به خود بگیرد. وجود برخی از املاح در آب برای سلامتی انسان ضروری است و این در حالی است که مقدار بیش از حد مجاز آن‌ها سلامتی انسان را به خطر خواهد انداخت. بنابراین وجود آب آشامیدنی سالم ضامن سلامتی جامعه است و اولین قدم در شناخت آب، بررسی پارامترهای آب شرب است (Demiral and WHO (Gündüzoğlu 2010; Shahzadi et al. 2022). حد مجاز غلظت سولفات در آب آشامیدنی را 250 mg/l گزارش نموده است (Fernando et al. 2018). سولفات می‌تواند بسته به غلظت آن در آب‌های فاضلاب، مشکلات مختلفی ایجاد کند. برخی از مشکلات رایج شامل خوردگی فلزات، اسیدی شدن خاک، مشکلات گوارشی در انسان و حیوانات، و تغییر طعم آب می‌باشند. آب دارای غلظت‌های بالای سولفات (بیش از 500 mg/l) باعث ایجاد بیماری اسهال و ناراحتی‌های گوارشی در انسان می‌شود (Ntuli et al. 2016; Shahzadi et al. 2022). لذا مطالعه و بررسی روش‌های حذف سولفات از آب لازم و ضروری است. فرایند تصفیه آب برای سولفات، توسط روش‌های متعددی همانند: روش‌های الکتروشیمیایی، تجزیه بیولوژیکی، فیلتراسیون غشایی، رسوب، اسمز معکوس، جذب سطحی و

¹United States Environmental Protection Agency²World Health Organization

(Tan 2005). برای بررسی خصوصیات، ماهیت و اندازه نانوذرات آن از SEM، XRD و BET استفاده شد. جهت بررسی نوع عناصر سازنده سطح ذره قبل و بعد از جذب سولفات استفاده از دستگاه EDX (Sirus) شد. برای تعیین ساختار بلوری، خلوص نانو ذرات و اندازه بلور از دستگاه XRD (مدل Unisantix XMD-300) استفاده شد. برای محاسبه اندازه بلوری نانوذرات از الگوهای XRD به وسیله رابطه شرر^۵ (رابطه ۱) استفاده شد (Nagappa and Chandrappa 2007).

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

که D = اندازه بلور بر حسب Å، λ = طول موج اشعه X برخوردی (A) $(\lambda/5)$ ، β = پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن، θ = ضریب شکل، θ = زاویه برخورد اشعه با سطح ذره است. برای تعیین سطح ویژه نانورس مونت موریلونایت از دستگاه BET (Belsorp minil) استفاده شد. متداول ترین روش اندازه گیری مساحت سطح که در مطالعات مربوط به نانوذرات بسیار مورد استفاده قرار می گیرد، روش BET است. در این پژوهش برای اندازه گیری نقطه با بار صفر (ZPC)^۶، ابتدا ۰/۰۱ mol سدیم کلرید با pH های مختلف ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ ایجاد شد. سپس به ۰/۰۲۵ g جذب، ۱۰ ml محلول کلرید سدیم با pH مذکور اضافه شد و به مدت ۱ hr در دمای ۴۸ °C قرار داده شد. در ابتدا و انتهای دوره انکوباسیون ۱ hr بر روی دستگاه تکان دهنده قرار داده شد. همچنین محلول شاهد که بدون نانوذرات بود تهیه شد. pH محلول ها بعد دوره انکوباسیون قرائت و نمودار نقطه با بار صفر که در ستون افقی شامل pH اولیه محلول های شاهد و تیمار شده و ستون عمودی pH تعادلی نهایی رسم شد. نقطه برخورد هر تیمار با خط شاهد نقطه با بار صفر آن ذره محسوب می شود (Gupta and Nayak 2012). به منظور تعیین پتانسیل زتا نمونه، نیز از دستگاه زتا سایزر (مدل microtrac) استفاده شد.

۲-۲-۲- بهینه سازی شرایط جذب

۲-۲-۱- pH

برای بررسی اثر pH در حذف سولفات از آب، ۲۰ ml از محلول جذب شونده که دارای غلظت ۲۰ mg/l گوگرد

بقایای گیاهی قارچ خوراکی برای حذف سولفات استفاده نمودند. نتایج نشان داد جذب سولفات از مدل های ایزوترم لانگمویر و معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند. ظرفیت جذب سولفات هم ۴۰ mg/g به دست آمد. در پژوهشی (Gogoi et al. 2019) از پیت آمینه شده (اصلاح شده) به منظور حذف سولفات در محلول های غیر رقابتی و رقابتی (کلر و نیترات) استفاده کردند. در pH اسیدی بیش-ترین ظرفیت جذب سولفات ۱۸۹/۵ mg/g به دست آمد. همچنین اثر آنیون های رقیب در کاهش جذب سولفات اندک بود. در مطالعه تجربی (Namasivayam and Sangeetha 2008) از پوست نارگیل کربن فعال تهیه و برای حذف سولفات استفاده کردند. نتایج نشان دادند افزایش pH و همچنین حضور آنیون های رقیب (کلر، مولیبدات، فسفات و نیترات) باعث کاهش جذب سولفات شد. با وجود مطالعاتی در خصوص حذف سولفات از آب ها و فاضلاب توسط سازوکار جذب سطحی، اما دامنه بررسی ها در خصوص قابلیت رس ها و نانوذرات در این راستا بسیار اندک است (Salimi et al. 2019; Naghizadeh; Shahzadi et al. 2022 et al. 2017). لذا، هدف اصلی در این پژوهش بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر در جذب چون غلظت نانوجاذب رس، pH، زمان تماس، دما و تغییرات غلظت سولفات (ایزوترم جذب) در محلول آبی، ظرفیت جذب سولفات به وسیله این نانورس در شرایط بهینه تعیین شد. در ضمن، خصوصیات ذرات رس مونت موریلونایت قبل و بعد از جذب سولفات با استفاده از فن های دستگاهی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)^۱، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۲، پراش اشعه ایکس (XRD)^۳، BET^۴ بررسی شد تا ماهیت ذره و جذب دقیق تر مشخص شود.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- خصوصیات جاذب

جاذب نانورس مونت موریلونایت و نمک پتاسیم سولفات به ترتیب از شرکت سیگما - آلد ریچ آمریکا و مرک آلمان خریداری شدند. اندازه گیری سولفات به روش کدورت سنجی با استفاده از باریم سولفات و دستگاه اسپکتروفتومتر (model: Anova 100) در طول موج ۴۸۰ nm انجام شد

¹Energy Dispersive X-ray

²Scanning Electron Microscopy

³X-ray Diffraction

⁴Brunauer-Emmett-Teller

⁵Scherer's equation

⁶Zero point of charge

مثبت باشد واکنش برای انجام به انرژی نیاز دارد و واکنش غیر خودبه‌خودی است و نیاز به محرک خارجی دارد. ΔS° : (kJ/mol) برابر با تغییرات آنتروپی و مثبت بودن آن نشان از افزایش بی‌نظمی و منفی بودن آن کاهش بی‌نظمی را نشان می‌دهد. ΔH° (kJ/mol) برابر با تغییرات آنتالپی می‌باشند و منفی بودن این پارامتر نشان از گرمازا بودن واکنش و مثبت بودن مقدار آن بیانگر گرماگیر بودن واکنش است (Li et al. 2022).

۲-۳- ایزوترم‌های جذب

بعد از انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی جذب بر اساس غلظت بهینه جذب، pH، دما و زمان بهینه، مقادیر بهینه (دما $^\circ\text{C}$ ۲۵، زمان ۹۰ min، $\text{pH} = 3$ و غلظت جذب ۱ g/l) برای انجام ایزوترم‌های جذب استفاده شد. غلظت‌های ایزوترم بین صفر تا ۲۵ mg/l گوگرد، بود. غلظت سولفات تعادلی پس از جذب، در محلول اندازه‌گیری و سپس مقادیر جذب محاسبه شد. در این مطالعه از مدل‌های فروندلیچ^۱، لانگمویر^۲، تمکین^۳ و ردلیچ - پترسون^۴ استفاده شد. به دلیل پایین بودن ضرایب تبیین (R^2)، مدل‌های تمکین و ردلیچ پترسون از توضیح آنها خودداری و برای توصیف داده‌های جذب از مدل‌های خطی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل خطی معادله لانگمویر در رابطه (۴) ارائه شده است (Li et al. 2022):

$$\frac{C_e}{q_e} = \left[\frac{1}{K_{L1}q_m} \right] + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

که، C_e : غلظت تعادلی ماده حل‌شونده در محلول بر حسب mg/l، q_e : ماده جذب شونده بر حسب mg/g جذب و K_{L1} نشان‌دهنده ثابت لانگمویر بر حسب l/g و q_m حداکثر جذب (ظرفیت جذب) است. مدل لانگمویر در جذب همگن استفاده می‌شود، بنابراین هر یک از مولکول‌ها برای جذب به انرژی فعال‌سازی نیاز دارند (Li et al. 2022).

معادله فروندلیچ یک مدل جذب سطحی تجربی می‌باشد. شکل خطی معادله فروندلیچ در رابطه (۵) ارائه شده است که در آن C_e و q_e همانند معادله لانگمویر، n و k_f ثابت‌های فروندلیچ می‌باشند (Moreroa-Monyelo et al. 2022).

(SO_4^{2-} -S)، در pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ تهیه شد. سپس ml ۱۲/۵ از pH ۲ تا ۸ به، g ۰/۰۲۵ نانورس مونت موریلونایت اضافه شد و به مدت ۲۴ hr ۱ اول و آخر شیک) در دمای $^\circ\text{C}$ ۲۵، نمونه‌ها در انکوباتور قرارداده و محلول تعادلی را سانتریفیوژ کرده میزان جذب سولفات برای جذب مورد نظر محاسبه شد (Mahdavi et al. 2018).

۲-۲-۲- زمان تماس

در بررسی اثر زمان تماس، g ۰/۰۲۵ (غلظت ۲ g/l) از نانو رس مونت موریلونایت وزن و در مجاورت ml ۱۲/۵ از محلول اصلی با غلظت ۲۰ mg/l گوگرد (SO_4^{2-} -S)، قرار گرفت. سپس میزان جذب در فواصل زمانی ۱۰ تا ۱۸۰ min و ۲۴ hr در حالت تعادل در دمای $^\circ\text{C}$ ۲۵ مورد بررسی قرار گرفت. سپس و زمان تماس بهینه جذب مشخص شد (Mahdavi et al. 2018).

۲-۲-۳- غلظت نانو ذرات

مقادیر مختلفی از نانورس مونت موریلونایت که شامل غلظت‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ است و با استفاده از حجم ml ۱۲/۵ از محلول ۲۰ mg/l گوگرد (SO_4^{2-} -S)، با pH اصلی محلول به آن اضافه شد. بعد از ۱۸۰ min تعادل در دمای $^\circ\text{C}$ ۲۵ و شیکر نمودن و سپس سانتریفیوژ کردن، غلظت سولفات در آن مورد آنالیز قرار گرفت و مقدار بهینه جذب مشخص شد (Mahdavi et al. 2018).

۲-۲-۴- دما و ثابت‌های ترمودینامیک

مقدار ۰/۰۲۵ g از نانورس مونت موریلونایت وزن و مقدار ml ۱۲/۵ از محلول ۲۰ mg/l سولفات با pH اصلی محلول به آن اضافه شد و به مدت ۱۸۰ min در دمای $^\circ\text{C}$ ۱۵ تا ۴۵ در حالت تعادل قرار گرفت و غلظت سولفات تعادلی اندازه‌گیری شد. برای بررسی ماهیت جذب از معادلات ترمودینامیکی که به‌صورت رابطه (۲) و (۳) در زیر بیان شده است، استفاده و ثابت‌های ترمودینامیکی محاسبه شد (Li et al. 2022)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln kd \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

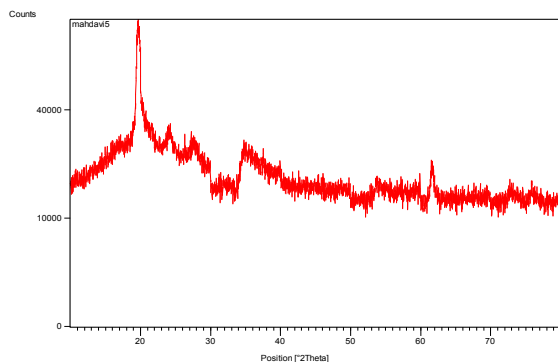
که، R: ثابت گازها و برابر 8.314 (kJ/mol) ، T: دما (K)، Kd: ضریب توزیع (l/g) که وابسته به غلظت است، ΔG° : انرژی آزاد گیبس (kJ/mol) می‌باشد. اگر در این معادله ΔG° منفی باشد واکنش خودبه‌خودی است و اگر

¹Freundlich

²Langmuir

³Temkin

⁴Redlich-Peterson

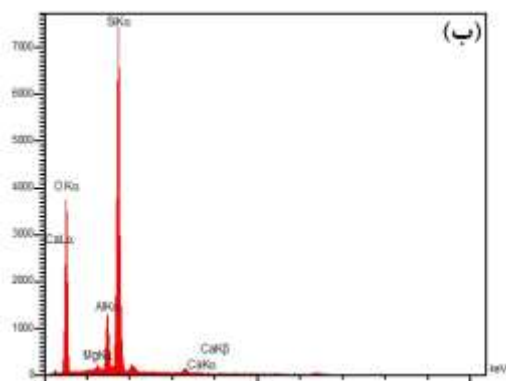
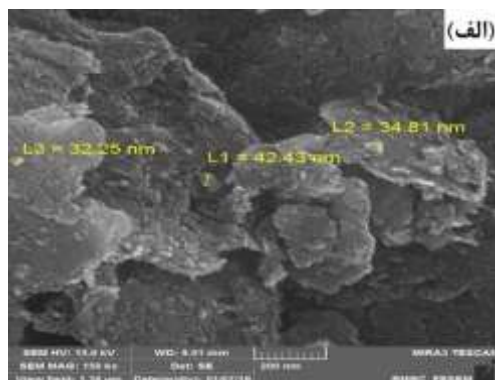


شکل ۱- الگوی XRD نانورس مونت موریلونایت (قبل از جذب سولفات)

Fig. 1 XRD of montmorillonite nanoclay (before sulfate adsorption)

۳-۱-۲- SEM و EDX

برای بررسی شکل ظاهری، اندازه ذرات و نشان دادن تغییر سطح در اثر جذب سطحی در جاذب (نانورس مونت موریلونایت) از SEM استفاده می‌شود. در شکل (۲-الف) نشان داده شده است که ذرات، دارای شکل پولکی می‌باشند. در ضمن در پژوهش حاضر این نتیجه گرفته شد که پولک‌ها دارای متوسط ضخامت بسیار کمی هستند. شکل پولکی باعث می‌شود رس‌ها دارای سطح ویژه و تبادل بالایی باشند.



شکل ۲: الف- SEM و ب- EDX نانورس مونت موریلونایت خالص

Fig. 2: a) SEM image and b) EDX plot of bare montmorillonite nanoclay

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

در مدل فروندلیچ فرض بر جذب چندلایه، با توزیع غیریکنواخت بر روی سطح می‌باشد. ضمناً برهم کنش بین جاذب و جذب شونده نیز وجود دارد. در تمامی غلظت‌های ایزوترم با استفاده از کلسیم کلرید ۰/۰۱ M آزمایش‌های دفع انجام شد که به دلیل جذب اختصاصی و شیمیایی سولفات و دفع بسیار ناچیز، داده‌ای قابل اندازه‌گیری نبود (Mahdavi et al. 2017; Li et al. 2022).

۲-۴- مدل‌های سینتیکی

برای درک دینامیک واکنش‌های حذف می‌توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش‌بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرایند مفید است. به منظور بررسی سینتیک جذب سولفات نانورس مونت موریلونایت از رابطه‌های سینتیکی شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم استفاده شد که به صورت روابط (۶) و (۷) می‌باشند (Rahman et al. 2021):

$$-\left(\frac{k_1}{2.303} t\right) \log(q_e - q_t) = \log q_e \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (8)$$

که، q_e : مقدار یون‌های جذب شده بر روی جاذب بر حسب mg/g در زمان تعادل، q_t : مقدار یون‌های جذب شده بر روی جاذب بر حسب mg/g در زمان مورد نظر، k_1 : ثابت معادله بر حسب min^{-1} و k_2 : ثابت سرعت بر حسب (g/mg min) می‌باشد (Rahman et al. 2021).

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- خصوصیات نانورس مونت موریلونایت

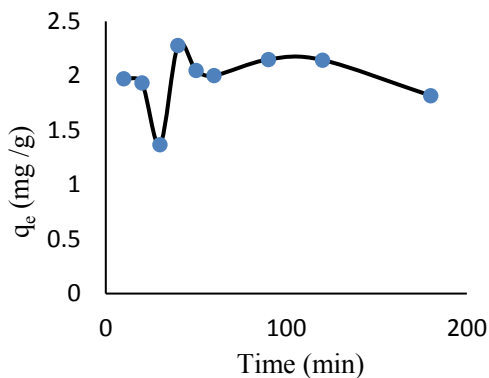
۳-۱-۱- الگوی XRD

برای بررسی ساختار بلوری، ماهیت نانوذرات و اندازه ذرات نانورس مونت موریلونایت از روش XRD استفاده شد. شکل (۱) پراش اشعه ایکس نانورس مونت موریلونایت را نشان می‌دهد. نتیجه محاسبه بر اساس رابطه شرر نشان داد که اندازه بلور نانورس مونت موریلونایت برابر ۲۸/۴ nm بود. در ضمن خصوصیات مکانی پیک‌ها با پژوهش‌های دیگر درباره مونت موریلونایت مطابقت داشت (Oueslati et al. 2011; Atigh et al. 2021).

می‌باشد. این موضوع در pH های پایین بر عکس می‌باشد (Saka and Güler 2006).

۲-۳- اثر پارامترهای مؤثر بر جذب سولفات ۱-۲-۳ اثر زمان تماس

نتیجه حاصل از اثر زمان بر میزان حذف سولفات در نانورس مونت موریلونایت مطابق شکل (۳) می‌باشد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان و رسیدن زمان آزمایش به ۹۰ min میزان جذب افزایش (حداکثر) و برابر 2.15 یا $2.15/2$ حذف به دست آمد. بعد از زمان مذکور روند جذب تقریباً ثابت بود. به نظر می‌رسد زمان مذکور برای انجام فرآیندهای وابسته به زمان و پخشیدگی میان ذره‌ای کافی باشد. همچنین گذشت زمان مکان‌های خالی جهت جذب سطحی را هم با محدودیت مواجه می‌کند (Saka and Güler 2006).



شکل ۳- اثر زمان بر میزان جذب سولفات - نانورس مونت موریلونایت

Fig. 3 Effect of time on sulfate adsorption on montmorillonite nano-clay

سینتیک جذب یکی از مهم‌ترین خصوصیات است که کارایی جذب را نشان می‌دهد. در این مطالعه، مدل‌های سینتیکی برای تحلیل فرایندهای جذب بین جاذب و جذب شونده بررسی شد. معادله‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم بر داده‌های زمان برازش داده شد. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار محاسباتی ظرفیت جذب ($q_{e,cal}$) برای نانورس مونت موریلونایت در مدل شبه مرتبه دوم برابر 2.64 mg/g با $R^2=0.997$ و K_2 برابر با 0.16 $mg^{-1} min^{-1}$ به دست آمد که در شکل (۴) ارائه شده است. ثابت‌های معادله شبه مرتبه اول به دلیل ضریب همبستگی کم ارائه نشد. برازش داده‌ای جذب به معادله شبه مرتبه دوم نشان دهنده این موضوع است که جذب سولفات بر روی نانورس ماهیت شیمیایی دارد که با پژوهش Li et al. (2022) هم‌خوانی دارد.

شکل (۲-ب) آنالیز EDX مربوط به جاذب نانورس مونت موریلونایت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است نانورس مونت موریلونایت به‌عنوان یک رس آلومینوسیلیکاتی عمدتاً از اکسیژن، سیلیسیم و آلومینیوم تشکیل شده است. درصد وزنی عناصر اصلی تشکیل‌دهنده نانورس مونت موریلونایت شامل، اکسیژن، منیزیم، کلسیم، سیلیسیم و آلومینیوم به ترتیب با مقادیر $60/80$ ، $0/45$ ، $5/38$ ، $33/31$ و $5/38$ می‌باشند.

۳-۱-۳ BET و PZC

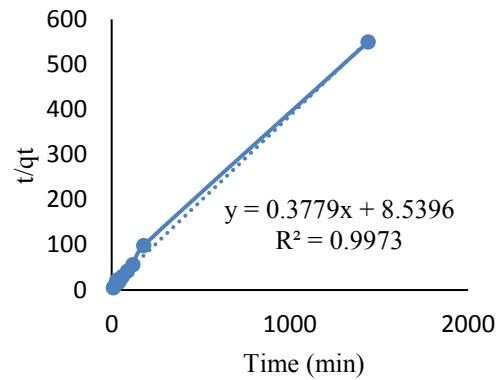
مقدار BET نانورس مونت موریلونایت، 224 m^2/g به دست آمد. همچنین اندازه متوسط قطر خلل و فرج در نانورس مونت موریلونایت $22/31$ nm محاسبه شد. حجم خلل و فرج برای این نانوذرات $0/376$ cm^3/g به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد نانورس مورد مطالعه دارای سطح ویژه بالا و مساحت سطحی زیادی است که می‌تواند ظرفیت جذب بالایی داشته باشد. همچنین مقدار نقطه با بار الکتریکی صفر هم $5/6$ به دست آمد که به خصوصیات اصلی کانی‌های خانواده اسمکتایت نزدیک است (Tombacz and Szekeres 2004).

۳-۱-۴ پتانسیل زتا

بار ذرات اغلب بر حسب پتانسیل زتا گزارش می‌شود. بالا بودن پتانسیل زتای ذرات کلونیدی موجب بالا رفتن نیروی دافعه الکترواستاتیک و در نتیجه افزایش پایداری فیزیکی سیستم می‌شود. عوامل مختلفی از جمله pH، قدرت یونی بر روی میزان بار سطحی و پتانسیل زتا مؤثر است (Tan 2010).

پتانسیل زتای رس مونت موریلونایت به ترتیب در pH های ۲، ۴، ۷ و ۱۰ مقادیر $-80/3$ ، $-111/3$ ، $-131/3$ و $-165/3$ می‌باشد. داده‌ها نشان می‌دهند که پتانسیل زتا در تمامی pH ها منفی می‌باشد و به‌طورکلی به pH وابسته نمی‌باشد. این داده‌ها با پژوهش‌های سایر پژوهش‌گران در این موضوع هم‌خوانی دارد (Saka and Güler 2006). نتایج نشان می‌دهد لبه‌های نانورس نقش تعیین‌کننده‌ای در میزان تغییرات خالص بار ندارند. چگالی بار سطح نیز غیروابسته به pH محلول است. بر عکس بار لبه‌های رس که از شکسته شدن پیوندهای Si-O و Al-O حاصل میشوند به pH محلول وابسته است. پتانسیل زتای منفی تر در pH های بالا نتیجه بر همکنش OH با سطوح و افزایش بار خنثی یا منفی

دما مقدار حذف سولفات در دمای ۲۵ °C برابر با mg/g ۳/۵۴ یا ۳۵/۴٪ که بیشترین مقدار حذف مشاهده شد. بعد از دمای ۲۵ °C، با افزایش دما میزان حذف کاهش پیدا می‌کند. برای درک بهتر اثر دما بر حذف، پارامترهای ترمودینامیکی موردبررسی قرار گرفت. با توجه به ضرایب به-دست‌آمده از جدول (۱) برای نانورس مونت موریلونایت (ΔG°) (مقدار انرژی آزاد گیبس) منفی به‌دست‌آمد که بیانگر خودبه‌خودی واکنش است و واکنش برای انجام به انرژی نیاز ندارد. ΔH° (آنتالپی) همان عرض از مبدأ نمودار می‌باشد، منفی بوده که بیانگر گرماده بودن واکنش است. دمای پایین به فرایند حذف کمک نموده است. شیب نمودار یا تغییرات آنتروپی منفی بود که بیانگر کاهش بی‌نظمی در واکنش می‌باشد و با مطالعه (Li et al. (2022) مطابقت دارد.



شکل ۴ - مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم جذب سولفات
Fig. 4 Pseudo-second-order kinetic model of sulfate adsorption

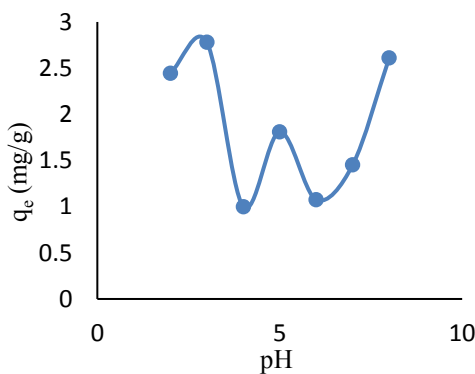
۳-۲-۲- اثر دما و محاسبه ثابت‌های ترمودینامیک

اثر دما در حذف سولفات توسط نانورس مونت موریلونایت تحت تأثیر دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، و ۴۵ °C موردبررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که افزایش دما سبب افزایش راندمان جذب شده است. با افزایش

جدول ۱- تغییرات انرژی آزاد استاندارد، آنتالپی و آنتروپی

Table 1 Changes in standard free energy, enthalpy and entropy

adsorbent	Temperature (°C)	Ln kd	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
Montmorillonite	15	+5.23	-12.5367	-0.016711	-12.08
	20	+5.27	-12.5835		
	25	+5.61	-13.9046		
	30	+4.44	-11.1917		
	35	+4.39	-11.2507		
	40	+4.68	-12.1953		
	45	+5.02	-13.2831		



شکل ۵- اثر pH بر جذب سولفات

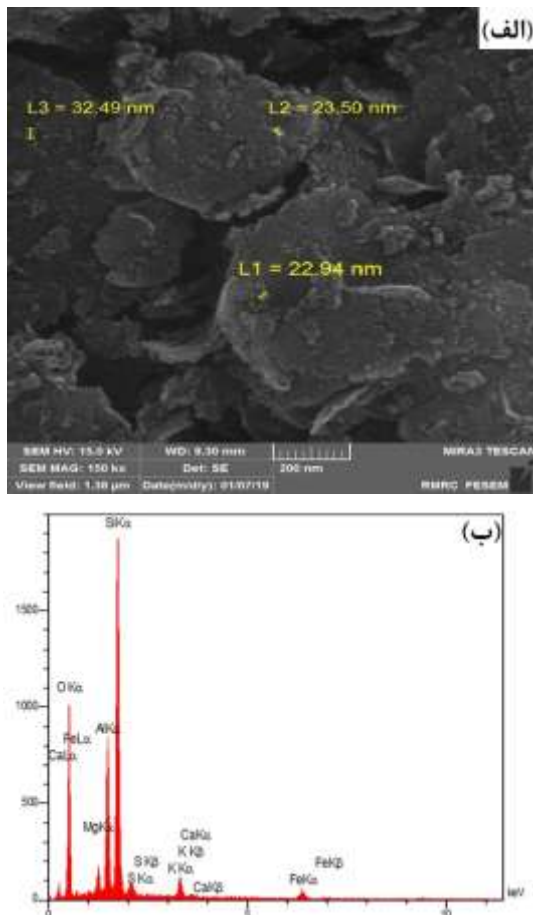
Fig. 5 Effect of pH on sulfate adsorption

همچنین نقطه با بار صفر ۵/۶ نیز بازگو کننده این موضوع است. چراکه هرگاه pH محیط اطراف ذرات کمتر از نقطه با

۳-۲-۳- اثر pH

با توجه به نمودار شکل (۵) اثر pH نانورس مونت‌موریلونایت بر حذف سولفات نشان داده شد که بیشترین حذف در pH=۳، برابر با ۲/۴۴ mg/g یا ۲۴/۴٪ جذب به دست آمد. با افزایش pH میزان حذف سولفات کاهش می‌یابد. در نتیجه حذف سولفات به‌وسیله نانورس مونت موریلونایت در pH اسیدی (pH=۳) بالا بوده و در pH بازی (pH=۷) حذف بسیار ناچیز است. علت افزایش میزان حذف در pH های کم‌تر مساوی ۳ این است که با افزایش یون H^+ در محیط و کاهش یون OH^- و افزایش میزان یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب است که باعث افزایش جذب سولفات می‌شود (Jones Jr 2001; Li et al. 2022).

آهن قبل از جذب به میزان اندکی وجود داشته و بعد از جذب فرازای این عناصر بیشتر شده، که بیانگر جذب سطحی سولفات است.



شکل ۷: الف- تصویر SEM و ب- نمودار EDX نانورس مونت موریلونایت بعد از جذب سولفات (۲۵ mg/l گوگرد)

Fig. 7: a) SEM image and EDX plot of montmorillonite nanoclay after sulfate adsorption (25 mg/l sulfur)

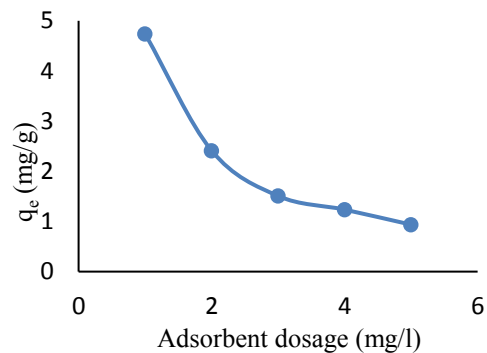
مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب برازش پیدا کردند. معادله لانگمویر با ضریب تعیین ($R^2=0.964$) بهترین توصیف از جذب سطحی سولفات را نسبت به معادله فروندلیچ نشان داد. لذا جذب بر روی سطوح همگن، با انرژی یکسان و تک‌لایه می‌باشد که با پژوهش (Rahmati 2019) et al. همخوانی دارد.

جدول (۲) ثابت‌های معادله‌های ایزوترمی را نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای، (Rahman et al. 2021) از هیدروکسید دولایه آلومینیوم و منیزیم جهت جذب سولفات استفاده شد. واکنش جذب به‌خوبی توسط معادله لانگمویر توجیه گردید و ظرفیت جذب حداکثری آن (q_{max}) طبق معادله لانگمویر $92/6$ mg/g بدست آمد.

بار صفر باشد خالص بار ذره مثبت و بر عکس می‌باشد (Li et al. 2022).

۳-۲-۴- اثر غلظت جاذب

شکل (۶) نتایج به‌دست‌آمده اثر غلظت بر میزان حذف سولفات توسط نانورس مونت موریلونایت می‌باشد. بیش‌ترین مقدار حذف سولفات در غلظت ۱ g که برابر $4/74$ mg/g یا $23/7\%$ جذب، و با افزایش غلظت میزان حذف سولفات کاهش پیدا می‌کند. کمترین مقدار حذف در غلظت ۵ g که برابر $0/93$ mg/g یا $23/4\%$ به‌دست آمد. به‌نظر می‌رسد کلوخه‌شدن نانورس و کاهش سطوح مؤثر جذب عامل اصلی کاهش جذب می‌باشد که با نتایج (Mahdavi 2016) هم‌خوانی دارد.



شکل ۶- اثر غلظت نانورس مونت موریلونایت بر جذب سولفات
Fig. 6 Effect of montmorillonite nanoclay dosage on sulfate adsorption

۳-۴- ایزوترم جذب

ایزوترم جذب نانورس مونت موریلونایت نشان داد که با افزایش غلظت سولفات در شرایط بهینه (pH برابر ۳، غلظت 1 g/l، زمان 90 min و دمای 25 °C) میزان حذف سولفات افزایش پیدا می‌کند. بیشینه ظرفیت جذب سولفات برابر $9/7$ mg/g ($S_04=S$) برآورد گردید. شکل (۷-الف)، SEM نانورس مونت موریلونایت را بعد از جذب سولفات، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است سولفات، روی ذرات نانو جذب شده است و به‌صورت دانه‌های سفید بر روی سطح ذرات قرار گرفته است. متوسط ضخامت مونت موریلونایت برابر $36/2$ nm بود که بعد از جذب سولفات به $36/4$ nm افزایش یافت. شکل (۷-ب) EDX نانورس مونت موریلونایت بعد از جذب سولفات را نشان می‌دهد که علاوه بر اکسیژن، منیزیم، آلومینیوم، سیلیسیم و کلسیم دارای گوگرد، پتاسیم و آهن است با توجه به این که مقدار عناصر گوگرد، پتاسیم و

جدول ۲- ضرایب مربوط به معادلات فروندلیچ و لانگمویر در جذب سولفات توسط نانورس مونت موریلونایت
Table 3 Coefficients related to Freundlich and Langmuir equations on sulfate adsorption by montmorillonite
nanoclay

Adsorbent	Freundlich			Langmuir		
	R ²	K _F	n	R ²	q _{max}	K _L
Montmorillonite	0.895	0.004	0.404	0.964	9.7	0.049

در جدول (۳) ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در مقایسه با پژوهش حاضر آورده شده است. نکته قابل توجه این است که در این مطالعه غلظت سولفات در همه بخش‌ها به صورت

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب سولفات در ذرات و مواد مختلف و مقایسه با مطالعه حاضر

Table 3 Comparison of sulfate adsorption capacity in different particles and materials and comparison with the present study

Adsorbent	Adsorption capacity S-SO ₄ (mg/g)	References
Activated carbon modified with polypyrrole	48	(Hong et al. 2014)
Modified mushroom residues	40	(Li et al. 2022)
Coriander seed carbon activated with zinc chloride	4.9	(Namasivayam and Sangeetha 2008)
Cellulose Nanofibers	24.5	(Muqet et al. 2017)
Al ₂ O ₃	7.7	(Wu et al. 2002)
Montmorillonite Lunaite nanoclay	29.1	Present study

۴- با مقایسه جاذب مورد مطالعه با سایر ترکیبات نشان داده شد این جاذب دارای راندمان مناسبی در جذب سولفات است.

سپاسگزاری

این پژوهش در دانشکده کشاورزی، گروه علوم خاک، آزمایشگاه پژوهشی شیمی خاک دانشگاه ملایر انجام پذیرفت. بدین‌وسیله از دانشگاه ملایر کمال تشکر و امتنان را داریم.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طریق نویسنده مسئول از طریق ایمیل (sh.mahdavi@malayeru.ac.ir) قابل ارسال می‌باشد.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

References

Atigh, Z. B., Sardari, P., Moghiseh, E., Lajayer, B. A., & Hursthouse, A. S. (2021). Purified montmorillonite as a nano-adsorbent of potentially toxic elements from environment:

An overview. *Nanotechnol. Environ, Eng.*, 6(12). DOI: [10.1007/s41204-021-00106-3](https://doi.org/10.1007/s41204-021-00106-3)

- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, 136(1), 1-13. DOI: [10.1016/j.cej.2007.03.005](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.005)
- Demiral, H., & Gunduzoglu, G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresour. Technol. Eng.*, 6(101), 1675-1680. DOI: [10.1016/j.biortech.2009.09.087](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.087)
- Fernando, W. A. M., Ilankoon, I., Syed, T. H., & Yellishetty, M. (2018). Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Mineral. Eng.*, 117, 74-90. DOI: [10.1016/j.mineng.2017.12.004](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004)
- Gogoi, H., Leiviska, T., Ramo, J., & Tanskanen, J. (2019). Production of aminated peat from branched polyethylenimine and glycidyltrimethylammonium chloride for sulphate removal from mining water. *Environ. Res.*, 175, 323-334. DOI: [10.1016/j.envres.2019.05.022](https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.022)
- Gupta, V., & Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 180, 81-90. DOI: [10.1016/j.cej.2011.11.006](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.006)
- Hong, S., Cannon, F. S., Hou, P., Byrne, T., & Nieto-Delgado, C. (2014). Sulfate removal from acid mine drainage using polypyrrole-grafted granular activated carbon. *Carbon. Eng.*, 73(1), 51-60. DOI: [10.1016/j.carbon.2014.02.036](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.036)
- Hong, S., Cannon, F. S., Hou, P., Byrne, T., & Nieto-Delgado, C. (2017). Adsorptive removal of sulfate from acid mine drainage by polypyrrole modified activated carbons: Effects of polypyrrole deposition protocols and activated carbon source. *Chemosphere*, 184, 429-437. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2017.06.019](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.019)
- Iakovleva, E., Makila, E., Salonen, J., Sitarz, M., & Sillanpaa, M. (2015). Industrial products and wastes as adsorbents for sulphate and chloride removal from synthetic alkaline solution and mine process water. *Chem. Eng. J.*, 559, 364-371. DOI: [10.1016/j.cej.2014.07.091](https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.091)
- Jones Jr, B. (2001). Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis. *CRC Press, New York*. 384pp. DOI: [10.1201/9781420025293](https://doi.org/10.1201/9781420025293)
- Li, H., Chal, L., Cui, J., Zhang, F., Wang, F. & Li, S. (2022). Polypyrrole-Modified Mushroom Residue Activated Carbon for Sulfate and Nitrate Removal from Water: Adsorption Performance and Mechanism. *J. Water Process Eng.*, 49, 102916. DOI: [10.2139/ssrn.4011839](https://doi.org/10.2139/ssrn.4011839)
- Ma, H., Wang, M., Zhang, J., & Sun, S. (2019). Preparation mechanism of spherical amorphous ZrO(OH)₂/AlOOH hybrid composite beads for adsorption removal of sulfate radical from water. *Mater. Lett.*, 247, 56-59. DOI: [10.1016/j.matlet.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.033)
- Mahdavi, S., Molodi, P., & Zarabi, M. (2018). Utilization of bare MgO, CeO₂, and ZnO nanoparticles for nitrate removal from aqueous solution. *Environ. Prog. Sustain. Energy. Eng.*, 37(6), 1908-1917. DOI: [10.1002/ep.12865](https://doi.org/10.1002/ep.12865)
- Mahdavi, Sh. (2016). Nano-TiO₂ modified with natural and chemical compounds as efficient adsorbents for the removal of Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ from water. *Clean Technol. Environ. Policy*, 18, 81-94. DOI: [10.1007/s10098-015-0993-y](https://doi.org/10.1007/s10098-015-0993-y)
- Mahdavi, Sh., Amini, N., Merrikhpour, H., & Akhzari, D. (2017). Characterization of bare and modified nano-zirconium oxide (ZrO₂) and their applications as adsorbents for the removal of bivalent heavy metals. *Korean J. Chem. Eng.*, 34, 234-244. DOI: [10.1007/s11814-016-0259-3](https://doi.org/10.1007/s11814-016-0259-3)
- Moreroa-Monyelo, M., Falayi, T., Ntuli, F. & Magwa, N. (2022). Studies towards the adsorption of sulphate ions from acid mine drainage by modified attapulgite clays. *South African J. Chem. Eng.*, 42, 241-254. DOI: [10.1016/j.sajce.2022.08.011](https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.08.011)
- Muqet, M., Malik, H., Mahar, R. B., Ahmed, F., Khatri, Z. & Carlson, K. (2017). Cationization of cellulose nanofibers for the removal of sulfate ions from aqueous solutions. *Indust. Eng. Chem. Res.*, 56, 14078-14088. DOI: [10.1021/acs.iecr.7b03739](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03739)

- Nagappa, B., & Chandrappa, G. (2007). Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 106(1-3), 212-218. DOI: [10.1016/j.micromeso.2007.02.052](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.052).
- Naghizadeh, A., Ghasemi, F., Derakhshani, E., & Shahabi, H. (2017). Thermodynamic, kinetic and isotherm studies of sulfate removal from aqueous solutions by graphene and graphite nanoparticles. *Desal. Water Treat.*, 80, 247-254. DOI: [10.5004/dwt.2017.20891](https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20891)
- Namasivayam, C., & Sangeetha, D. (2008). Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. *Desal.*, 219(1-3), 1-13. DOI: [10.1016/j.desal.2007.03.008](https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.008).
- Ntuli, F., Falayi, T., & Thwanane, U. (2016). Removal of sulphates from acid mine drainage using desilicated fly ash slag. *WIT Transact. Ecol. Environ.*, 202, 383-390. DOI: [10.2495/WM160341](https://doi.org/10.2495/WM160341)
- Oueslati, W., Rhaïem, H. B. & Amara, A. B. H. (2011). XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations. *Desal.*, 271(1-3), 139-149. DOI: [10.1016/j.desal.2010.12.018](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.018).
- Rahman, M. T., Kameda, T., Miura, T., Kumagai, S. & Yoshioka, T. (2021). Removal of sulfate from wastewater via synthetic Mg-Al layered double hydroxide: An adsorption, kinetics, and thermodynamic study. *J. Indian Chem. Soc. Eng.*, 98(4), 100185. DOI: [10.1016/j.jics.2021.100185](https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100185).
- Rahmati, M., Yeganeh, G., & Esmaeili, H. (2019). Sulfate ion removal from water using activated carbon powder prepared by *Ziziphus Spina-Christi Lotus* Leaf. *Acta Chim. Slovenica. Eng.*, 66(4), 888-898. DOI: [10.17344/acsi.2019.5093](https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5093).
- Saka, E., & Guler, C. (2006). The effects of electrolyte concentration, ion species and pH on the zeta potential and electrokinetic charge density of montmorillonite. *Clay Mineral. Eng.*, 41(4), 853-861. DOI: [10.1180/0009855064140224](https://doi.org/10.1180/0009855064140224).
- Salimi, A. H., Mousavi, S. F., & Farzin, S. (2019). Removal of sulfate from Gamasiab river water samples by using natural nano-Clinoptilolite. *J. Appl. Res. Water Wastewater. Eng.*, 6(1), 39-44. DOI: [10.22126/arww.2019.1133](https://doi.org/10.22126/arww.2019.1133)
- Shahzadi, T., Anwaar, A., Riaz, T., & Zaib, M. (2022). Sulfate and phosphate ions removal using novel nano-adsorbents: modeling and optimization, kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Int. J. Phytoremed. Eng.*, 24(14), 1518-1532. DOI: [10.1080/15226514.2022.2040421](https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2040421)
- Tan, K. H. (2005). *Soil sampling, preparation, and analysis*. CRC press. 27pp. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781482274769>
- Tan, K. H. (2010). *Principles of Soil Chemistry*. CRC Press. 392pp. DOI: [10.1201/9781439894606](https://doi.org/10.1201/9781439894606)
- Tombacz, E., & Szekeres, M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.*, 27(1-2), 75-94. DOI: [10.1016/j.clay.2004.01.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.001).
- Wu, C. H., Kuo, C. Y., Lin, C. F., & Lo, S. L. (2002). Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm. *Chemosphere*, 47(3), 283-292. DOI: [10.1016/s0045-6535\(01\)00217-x](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00217-x)