



Effect of Alkaline-acidic Activation of Vermiculite Before its Surface Modification with CTAB on Oil Sorption Capacity

Faezeh Hajizadeh¹, Reza Norouzbeigi^{1*} and Elmira Velayi²

1. Nanomaterials and Surface Technology Research Laboratory, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

DOI:10.22078/pr.2024.5039.3250

Received: October/15/2023

Accepted: May/06/2024

Introduction

Environmental pollution caused by oily wastewater is most dangerous to animals and plants, and it can cause cancer in humans as well [1]. The adsorption process is a common method for removing oil from wastewater [2]. In comparison to other kinds of adsorbents, clay is an inexpensive and readily available adsorbent. Clay is composed of two opposing tetrahedral sheets sandwiched between one octahedral sheet [3]. Acid or alkali treatment usually improves the properties of clay by altering its layer structure and surface charge [4]. Alkaline activation of clay significantly increases the adsorption capacity [5]. The combination of alkaline and acid activation results in an increase in H^+ concentration as well as leakage of structural ions (Al, Fe, Mg, etc.) [6]. Clay minerals, on the other hand, have a high adsorption capacity and are easily functionalized with cationic surfactants. They also change from hydrophilic to hydrophobic surfaces as a result [7]. CTAB is a cationic surfactant with a long chain of positively-charged hydrophilic heads and neutral hydrophobic tails [8]. In this study, vermiculite was activated with potassium hydroxide and sulfuric acid and then modified with CTAB. The effects of base and acid activation on oil adsorption are discussed.

Materials and Methods

In this study, vermiculite's adsorption capacity was compared under several conditions: 1) Raw vermiculite with a grain size of 0.297-0.595mm was used as a control sample. 2) The second sample was CTAB-modified raw vermiculite. 3) The CTAB-modified

alkaline-activated (1.5 M potassium hydroxide) vermiculite is the third type. 4) The fourth type consists of vermiculite that has been alkaline activated with 1.5 M potassium hydroxide, activated with sulfuric acid (0.5 M), and then modified with CTAB.

Adsorption Experiments

To determine their adsorption capacities, 0.2 g of prepared samples were submerged in n-hexane, edible oil, dichloromethane and water for 1 hour at ambient temperature. The adsorbents were then weighed. Adsorption capacity was calculated using the following equation:

$$q(\%) = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

where, q (g/g) is the adsorption capability, m_0 (g) is the weight of adsorbate before adsorption, m_1 (g) is the weight of adsorbate after adsorption [9].

Results and Discussion

Characterization Analysis

Table 1 shows the specific surface area, average pore diameter, and pore volume of raw and prepared samples measured using nitrogen adsorption/desorption isotherms. During alkaline activation, vermiculite's surface area increases due to an increase in interlayer space. Acid activation results in amorphous silica [9]. However, CTAB modification of vermiculite has reduced its specific surface area. This may be due to CTAB molecules covering the surface. The mean pore diameter is another parameter evaluated, as shown in Table 1.

Table 1 Textural properties of optimal samples in different steps of activation and modification.

Sample name	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	PD^c (nm)
Raw vermiculite	2.3669	0.022665	38.304
Base verm.	3.2771	0.038108	46.514
Base-acid verm.	29.605	0.05388	7.2799
Base-acid verm. + CTAB	15.765	0.062189	15.779

b: Total pore volume ($p/p_0=0.99$);

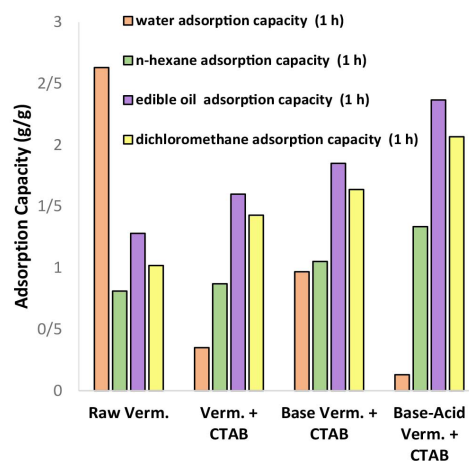
c: Mean pore diameter

After alkaline activation and further CTAB modification, this parameter has increased. Acid activation reduced it significantly, which it can be attributed to pores shrinking.

Adsorption Capacity

To study modified samples' adsorption properties, n-hexane, dichloromethane, and edible oil were used as oil contaminants. N-hexane and dichloromethane were dyed with oil red to facilitate observation. The adsorption capacity of prepared adsorbents is shown in Fig. 1. The water adsorption capacity of vermiculite modified with CTAB decreased seven times as a result of interlayer expansion. The comparison of edible oil adsorption capacity of prepared sample with raw vermiculite reveals that it increased by 32%, dichloromethane adsorption capacity by 40.9%, and n-hexane adsorption capacity by 6% [3]. All three adsorbates exhibited increased adsorption capacity when alkaline-activated samples were modified with CTAB, as confirmed by contact angle analysis. In addition, CTAB-modified alkaline-acidic activated vermiculite showed 76.6% more adsorption capacity for edible oils. There was a 46.5% increase in n-hexane compared to the CTAB-modified sample. In addition, the modified sample has a 21.9% lower water adsorption capacity than the sample modified with CTAB, indicating more hydrophobicity and less selectivity for water adsorption. CTAB creates positive cetyl trimethyl ammonium cations (CTAB) and negative Br anion in the aqueous solution. Adsorption of CTAB on vermiculite occurs in two steps. First, it connects to the surface as a monolayer, and then it forms the bilayer. When adsorbed as a monolayer, the hydrophobic group (hydrocarbon chain) is toward the water phase, making the solid surface less hydrophilic. In contrast, surfactants in bilayer adsorption have hydrophobic groups opposite those in the first layer, with their polar groups facing the water phase. In this way, the surface becomes hydrophilic. The formation of a double layer is achieved by increasing the concentration of surfactant below the critical micelle concentration (CMC). Furthermore, clay's CMC can

be affected by its chemical composition as well as its surface charge.

**Fig. 1** Water and oil adsorption capacity values (edible oil, n-hexane, and dichloromethane) for different vermiculite samples.

Conclusions

In summary, the effect of acid and base activation of vermiculite before modification with CTAB was investigated in terms of oil adsorption capacity and wettability. The specific surface area of vermiculite increases with alkaline and acid activation, which affects its adsorption capacity directly. Additionally, CTAB modification reduces its selectivity for water by increasing its hydrophobicity. Ultimately, based on adsorption capacity measurements, the alkaline-acidic-activated sample modified by CTAB proved to be the most effective adsorbent for oil contamination treatment.

References

1. Ismail, N. H., Salleh, W. N. W., Ismail, A. F., Hasbullah, H., Yusof, N., Aziz, F., & Jaafar, J. (2020). Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 233, 116007. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116007.
2. Okiel, K., El-Sayed, M., & El-Kady, M. Y. (2011). Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian journal of petroleum*, 20(2), 9-15, doi: 10.1016/j.ejpe.2011.06.002.
3. Zandi, A., Akbari Senneh, R., & Rahmani Chiyaneh, F. (2022). The Impact of Clinoptilolite Natural Zeolite on the Photocatalytic Properties and Performance of BiOI Semiconductor in the Photodegradation of Dye Wastewater. *Journal of Petroleum Research*, 32(1401-3), 48-65, doi: 10.22078/pr.2022.4669.3099.
4. Khalifa, A. Z., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Heath, A., Patureau, P., Bernal, S. A., & Marsh, A. T. (2020).

- Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*, 132, 106050, doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050.
5. Stawiński, W., Węgrzyn, A., Dańko, T., Freitas, O., Figueiredo, S., & Chmielarz, L. (2017). Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies. *Chemosphere*, 173, 107-115, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.039.
6. Chen, X., Tong, D., Fang, Z., Gao, Z., & Yu, W. (2022). Acid leaching vermiculite: a multi-functional solid catalyst with a strongly electrostatic field and brönsted acid for depolymerization of cellulose in water. *Molecules*, 27(10), 3149. <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/10/3149>.
7. Lira, C. A., Silva, D. S., Costa Filho, A. P. D., Lucas, E. F., & Santana, S. A. (2017). Smectite clay modified with quaternary ammonium as oil remover. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(2), 208-216, doi.org/10.5935/0103-5053.20160165.
8. Shi, Z., Li, P., & Liu, L. (2023). Interactions between CTAB and montmorillonite by atomic force microscopy and molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 657, 130656, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130656.
9. J Zhao, J., Deng, Y., Dai, M., Wu, Y., Ali, I., & Peng, C. (2022). Preparation of super-hydrophobic/super-oleophilic quartz sand filter for the application in oil-water separation. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102561, doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102561.

تأثیر فعال سازی بازی-اسیدی خاک ورمیکولیت قبل از اصلاح سطح آن با CTAB بر ظرفیت جذب روغن

فائزه حاجی زاده^۱، رضا نوروزبیگی^{۱*} و المیرا ولایی^۲

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد و تکنولوژی سطح، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۷

چکیده

در این پژوهش، تأثیر فعال سازی بازی و بازی-اسیدی بر ظرفیت جذب ورمیکولیت اصلاح شده با سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB) مورد بررسی قرار گرفت و نمونه خاک های اصلاح شده برای جذب روغن خوراکی، نرمال هگزان و دی کلرومتان مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی اثر فعال سازی بر ویژگی های ریخت شناسی، سطح ویژه، ساختار فازی، ترکیب شیمی سطح و همچنین رفتار ترشوندگی نمونه های ساخته شده از آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، آنالیز اندازه گیری سطح ویژه (BET)، آنالیز زتا پتانسیل و آنالیز زاویه تماس استاتیک استفاده گردید. نتایج نشان داد نمونه ساخته شده با فعال سازی بازی-اسیدی خاک ورمیکولیت توسط پتاسیم هیدروکسید (۱/۵ M) و سولفوریک اسید (۰/۵ M) و اصلاح شده با CTAB (۰/۵ mM) بیشترین سطح ویژه و خواص آب گریز با زاویه تماس استاتیک قطره آب ۱۴۵/۶° از افزایش ۱۰۸/۶٪ ظرفیت جذب روغن خوراکی، ۵۲/۵٪ ظرفیت جذب روغن نرمال هگزان و ۱۰۴/۸٪ ظرفیت جذب روغن دی کلرومتان نسبت به نمونه خام برخوردار است. با توجه به استفاده از روش ساده، سهل الوصول بدون بهره گیری از اصلاح کننده های سطحی در ساخت این نمونه و همچنین استفاده از خاک رس ارزان قیمت و سبک به عنوان جاذب، می توان از نتایج به دست آمده به منظور استفاده از خاک ورمیکولیت اصلاح شده با CTAB در پاک سازی نشت نفت خام بهره گرفت.

کلمات کلیدی: ورمیکولیت، فعال سازی بازی-اسیدی، سورفکتانت CTAB، رفتار ترشوندگی، ظرفیت جذب روغن

مقدمه

بودن، حاوی هیدروکربن های نفتی، فنل ها و هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای است که می توانند رشد حیوانات و گیاهان را تحت تأثیر قرار دهند و برای انسان ها نیز، خطراتی همچون سرطان را به همراه خواهند داشت [۱].

پساب های روغنی دسته ای از آلاینده های محیط زیست به شمار می آیند که علاوه بر سمی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

norouzbeigi@iust.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5039.3250)

برای تصفیه این پساب‌ها روش‌های مختلفی از جمله جداسازی گرانشی، فیلتراسیون، اسمز معکوس، فرآیندهای بیولوژیکی، فرآیند فلوئاسیون، بیوراکتور غشایی، انعقاد شیمیایی، انعقاد الکتریکی و غیره وجود دارد. در کنار موارد ذکرشده، یکی از روش‌های متداول حذف روغن موجود در آب با استفاده از فرآیند جذب سطحی است [۲]. بدین منظور طیف وسیعی از جاذب‌ها به کار گرفته شده است که شامل مواد آلی طبیعی (کاه، الیاف پنبه، پیت ماس، خاک اره و ...)، مواد معدنی طبیعی (خاک رس، ماسه و ...) و مواد سنتزی (پلیمرها، پلی استایرن، سیلیکاژل، کربن فعال، ارگانورس و ...) می‌شود. برخی از ویژگی‌های مهم این جاذب‌ها عبارت است از ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری، قابلیت بازسازی، سینتیک و هزینه [۳].

از بین مواد ذکرشده به‌عنوان جاذب ترکیبات روغنی، استفاده از خاک رس به‌عنوان جاذب ارزان قیمت و در دسترس از اهمیت گسترده‌ای در مقایسه با انواع دیگر جاذب‌ها برخوردار است [۴ و ۵]. این ماده معدنی غنی از آلومیناسیلیکات به‌دلیل فعالیت شیمیایی مناسب، مساحت سطح بالا، پایداری شیمیایی بالا و منابع گسترده مورد توجه محققان قرار گرفته است [۶-۸]. ورمیکولیت نوعی خاک رس است که از تغییر هیدروترمال میکا ایجاد می‌شود و ساختار لایه‌ای ۲:۱ آن از یک ورقه هشت وجهی تشکیل شده است که بین دو صفحه چهار وجهی قرار گرفته است. ورمیکولیت بسیار فراوان است و در مقایسه با سایر خاک‌های رس ارزان‌تر است. این خاک رس معدنی دارای ویژگی‌های معمولی مانند ساختار لایه‌ای، ظرفیت تبادل یونی بالا و ترکیب شیمیایی شناخته شده است که امکان برهم‌کنش با مواد آلی را فراهم می‌کند [۸]. با این حال، به‌دلیل پیچیدگی ترشوندگی این ماده که ناشی از تفاوت در ترکیب شیمیایی، ویژگی‌های ریخت‌شناسی و ساختار فیزیکی آن است، عملکرد این ماده در کاربردهای عملی با محدودیت مواجه

است. از این رو در سال‌های اخیر، محققان بر اصلاح خاک‌های رس جهت افزایش کارایی جذب آن‌ها در حذف انواع آلاینده‌ها از جمله آلاینده‌های رنگی موجود در انواع پساب‌های صنعتی تمرکز کرده‌اند [۹ و ۱۰]. اصلاح شیمیایی سطح خاک رس به‌وسیله شستشوی اسیدی و بازی یکی از روش‌هایی است که از طریق انحلال جزئی منجر به تغییر شکل ساختار لایه و بار سطحی آن و در نتیجه بهبود خواص این کانی شده است [۷]. به‌عنوان مثال وانگ و همکاران [۱۱]، اثرات فعال‌سازی بازی خاک رس در جهت حذف داروی کاتیونی افلوکساسین^۱ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده، افزایش ظرفیت جذب و طولانی‌تر شدن زمان رهاسازی داروی جذب‌شده توسط خاک رس مورد استفاده را نشان می‌داد. سیلوا و همکاران [۱۲] نیز عملکرد خاک ورمیکولیت در سه حالت منبسط‌شده، اصلاح بازی و اصلاح اسیدی-بازی با استفاده از نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید را در حذف ماده دارویی ونلافاکسین^۲ بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که خاک رس خام، منبسط‌شده و اصلاح‌شده بازی ظرفیت جذب کمتری نسبت به اصلاح اسیدی-بازی از خود نشان می‌دهد. همچنین، استاوینسکی و همکاران [۱۳ و ۱۴]، برای اصلاح اسیدی ورمیکولیت از نیتریک اسید و سیتریک اسید، برای اصلاح بازی از سدیم هیدروکسید و برای اصلاح اسیدی-بازی از ترکیب دو مرحله قبل در جهت حذف همزمان آلاینده‌های رنگی و کاتیون‌های فلزی استفاده کردند. از طرفی کانی‌های رسی به‌دلیل ظرفیت جذب بالا به سهولت با سورفکتانت‌های کاتیونی عامل‌دار شده و ترشوندگی سطحی آنها از آب‌دوستی به‌سمت آب‌گریزی تغییر پیدا می‌کند. البته لازم به ذکر است که عامل‌دار شدن سطح کانی‌های رسی با سورفکتانت‌های غیر یونی منجر به افزایش پایداری شیمیایی آنها می‌گردد [۱۵ و ۱۶].

1. Ofloxacin

2. Venlafaxine

و همچنین تغییر ترکیب شیمی سطح از آنالیزهای مشخصه‌یابی بهره گرفته شده است.

مواد مورد استفاده و فعالیت‌های تجربی:

مواد مورد استفاده

جاذب ورمیکولیت مورد استفاده در این پژوهش از شرکت لیدوما (ایران) تهیه شد؛ پتاسیم هیدروکسید (۸۵٪) و سولفوریک اسید (۹۸٪) به ترتیب از شرکت‌های لوبا کمی (هند) و قطران شیمی (ایران) خریداری شدند؛ سورفکتانت CTAB (۹۹/۵٪) توسط شرکت مرک (آلمان) عرضه شد. نرمال هگزان و کلروفرم با کیفیت تجاری توسط شرکت‌های ایرانی خریداری شدند. همچنین برای تسهیل مشاهده جاذب سطحی آب و روغن، از رنگ‌های متیلن بلو^۲ و اوایل رد^۳ استفاده شد.

کارهای تجربی انجام شده

آماده‌سازی جاذب

فعال‌سازی بازی: در ابتدا ورمیکولیت خام تهیه‌شده با استفاده از الک استاندارد با شماره مش ۳۰-۵۰ (۵۹۵-۰/۲۹۷ mm) دانه‌بندی شد، سپس با آب مقطر چندین بار شستشو گردید تا هر گونه گرد و خاک و آلودگی‌های اولیه از سطح جدا گردد؛ در ادامه میزان ۵ g ورمیکولیت در محلول آبی با نسبت جامد به مایع ۵۰:۱ به مدت ۳ h با پتاسیم هیدروکسید ۱/۵ M در دمای ۹۰ °C در تماس قرار داده شد. نهایتاً ورمیکولیت بازی، تحت فیلتراسیون خلاء از محلول بازی جدا شده، بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر و رسیدن به حالت خنثی در دمای ۹۰ °C به مدت ۱۲ h داخل آون خشک گردید. لازم به ذکر است که انتخاب سطح ۱/۵ M برای غلظت پتاسیم هیدروکسید بر مبنای آزمایش‌های اولیه و مطالعات انجام‌شده [۲۳] در تحقیقات قبلی انجام شده است.

سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)^۱ یک سورفکتانت کاتیونی با زنجیره بلند آلکیل است که می‌تواند منجر به افزایش آب‌گریزی گردد. به عبارت دیگر با حل شدن CTAB در آب و یونیزه شدن آن، ترکیب CTA⁺ با بار الکتریکی مثبت ایجاد می‌گردد که این سر آب‌دوست بر روی خاک رس فعال‌سازی شده بازی-اسیدی با بار منفی جذب شده و بخش آب‌گریز آن به سمت خارج از سطح قرار می‌گیرد که سبب کاهش دافعه الکترواستاتیک بین ذرات، افزایش خواص آب‌گریزی و تقویت گزینش‌پذیری نسبت به جذب فاز روغنی می‌گردد [۱۷-۱۹]. لازم به ذکر است که شکل مایسل‌های تشکیل‌شده از CTAB بر خواص آب‌گریزی تأثیرگذار است؛ زمانی که غلظت CTAB از یک مقدار مشخص بیشتر گردد، ممکن است کاتیون‌های CTA⁺ به دلیل غلظت زیاد مجدداً به هم چسبیده، باعث افزایش دافعه الکترواستاتیک بین ذرات خاک رس و تضعیف خواص آب‌گریزی گردند [۲۰]. ماده حاصل قابلیت استفاده در جذب بین لایه‌ای بسیاری از گونه‌های آلی مانند ۱-پنتانول و دیگر آلاینده‌ها مانند یون‌های فلزات سنگین، رنگ‌ها و داروها را دارد [۸ و ۱۵]. بنابراین رس‌های اصلاح‌شده آلی (اورگانوس‌ها) عملکرد بهتری در جذب سطحی دارند و روغن و گریس را از آب با سرعت هفت برابر کربن فعال حذف می‌کنند [۲۱]. با این حال یکی از چالش‌ها این است که سطوح مختلف ذرات رس (به عنوان مثال، سطح پایه و سطح لبه) ترشوندگی متفاوتی را نشان می‌دهند [۲۲]. در این پژوهش، تأثیر فعال‌سازی بازی و بازی-اسیدی خاک رس ورمیکولیت قبل از اصلاح آن با سورفکتانت CTAB بر ظرفیت جذب روغن، جذب آب و نسبت جذب روغن به آب توسط این خاک مورد بررسی قرار گرفته است. در همین راستا به منظور بررسی تغییر ویژگی‌های ریخت‌شناسی، تغییر بار سطحی، تغییر خواص سطحی از قبیل سطح ویژه و حجم منافذ

1. Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide
2. Methylene Blue
3. Oil Red

شرکت مرک آلمان استفاده شد. همچنین، به منظور اندازه گیری وزن مواد متفاوت از ترازوی الکتریکی مدل Sartorius با دقت ۰/۰۰۱ ساخت کشور آلمان استفاده شد. برای همزدن نمونه ها و انجام عملیات اصلاح، همزن مغناطیسی و برای خشک کردن نمونه ها، دستگاه آون ساخت شرکت شیمی فن به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN مدل MIRA3 در ۱۵ kV برای ریخت شناسی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. از آنالیز زتاپتانسیل اندازه گیری شده توسط دستگاه پراکندگی دینامیکی نور مدل SZ 100 ساخت شرکت هوربیا (ژاپن) برای ارزیابی بار الکتریکی جاذب های ساخته شده استفاده شد. طیف سنج FTIR ساخت شرکت Shimadzu ژاپن برای تجزیه و تحلیل گروه های عاملی نمونه ها به کار گرفته شد. در نهایت به منظور اندازه گیری سطح ویژه جاذب ها و حجم و میانگین قطر حفرات از آنالیز BET توسط دستگاه BELSORP MINI II ساخت کشور ژاپن استفاده شد.

اندازه گیری زاویه تماس قطره آب در هوا^۱ (WCA)

برای اندازه گیری زاویه تماس استاتیک از روش قطره آویزان با تزریق قطره های آب استفاده شد [۲۵]. تصویربرداری از مرز مشترک قطره و سطح با میکروسکوپ نوری انجام پذیرفت. سپس با به کارگیری روش LBADSA با نرم افزار ImageJ^۱ زاویه تماس ها اندازه گیری شدند. زاویه تماس استاتیک برای هر نمونه در سه نقطه مختلف از سطح اندازه گیری شده و میانگین نتایج گزارش شده است. به منظور اندازه گیری پسماند زاویه تماس، روش نوسان حجم قطره آب^۲ [۲۶] به کار برده شده است. لازم به ذکر است که به دلیل حالت پودری نمونه ها، ابتدا مقدار تقریبی ۰/۲ g از هر نمونه به صورت یک لایه بر یک لام شیشه ای در ابعاد ۱ cm × ۱ cm تثبیت و در ادامه پس از تزریق قطره آب بر روی هر نمونه، عکس برداری انجام شد [۲۷].

اصلاح ورمیکولیت بازی با CTAB: به منظور اصلاح سطح با سورفکتانت CTAB، ۰/۸ g از ماده حاصل در تماس با محلول ۰/۵ mM سورفکتانت CTAB در دمای ۵۰ °C به مدت ۱۲ h قرار داده شد و در نهایت نمونه اصلاح شده از محلول جدا شده و به مدت ۸ h داخل آون الکتریکی خشک گردید. انتخاب غلظت CTAB براساس مطالعات انجام شده و تأثیر غلظت آن بر شکل مایسل های تشکیل شده و به تبع آن رفتار ترشوندگی سطح خاک رس صورت گرفته است [۲۰]. همچنین این غلظت بعد از انجام یکسری آزمایش های مقدماتی در محدوده غلظت های نزدیک به غلظت CMC انتخاب شده است.

فعال سازی بازی-اسیدی: فعال سازی بازی خاک رس مانند مرحله قبل صورت گرفت و ماده حاصل مجدداً با سولفوریک اسید ۰/۵ M به مدت ۰/۵ h و با همان دمای ۹۰ °C شستشو داده شد و در ادامه به مدت ۱۲ h در آون خشک گردید. بایستی توجه کرد که فعال سازی اسیدی در حضور غلظت بیشتر اسید ممکن است منجر به تخریب ساختار خاک رس ورمیکولیت و شسته شدن غالب ترکیبات کاتیونی موجود در ساختار آن گردد. در این مطالعه انتخاب غلظت اسید بر مبنای نتایج پیش آزمون های اولیه و بررسی های انجام شده در مطالعات قبلی صورت گرفته است [۲۴].

اصلاح ورمیکولیت بازی-اسیدی با CTAB: در مرحله آخر نیز، اصلاح خاک رس شستشو داده شده بازی-اسیدی با CTAB مانند نمونه قبل صورت گرفت. آزمایش ها در فلاسک های درپوش دار یا کندانسور رفلکس در مواردی که دمای بالا استفاده می شد، انجام شد. سطوح انتخاب شده برای فاکتورهای دما، غلظت و زمان، با توجه به انجام پیش آزمون های مختلف و اطلاعات موجود در مقالات چاپ شده در این زمینه انتخاب شده است.

دستگاه ها و تجهیزات آزمایشگاهی

برای اندازه گیری و تنظیم pH ورمیکولیت شستشو داده شده، از کاغذ های pH یا کاغذ تورنسل ساخت

1. Static Water-Contact Angle

2. Oscillation Method

آزمایش‌های جذب سطحی

برای تعیین ظرفیت جذب هر یک از نمونه‌ها، 0.2 g از هر جاذب **جدول ۱** به مدت 1 h در دمای محیط به‌طور جداگانه در نرمال هگزان، روغن خوراکی و آب غوطه‌ور شد؛ سپس جاذب‌ها برای توزین خارج شده و ظرفیت جذب آنها طبق رابطه زیر محاسبه شد:

$$q(\%) = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

که در آن q (g/g) ظرفیت جذب، m_0 (g) وزن ماده جاذب قبل از جذب و m_1 (g) وزن ماده جاذب پس از جذب است [۲۸].

نتایج و بحث

به‌منظور بررسی فعال‌سازی بازی و بازی-اسیدی نمونه‌های اصلاح شده با CTAB بر ظرفیت جذب روغن توسط نمونه‌های آماده شده، از آنالیزهای مشخصه‌یابی مختلف استفاده گردید که در ادامه نتایج به‌دست آمده به تفصیل مورد تحلیل قرار می‌گیرد.

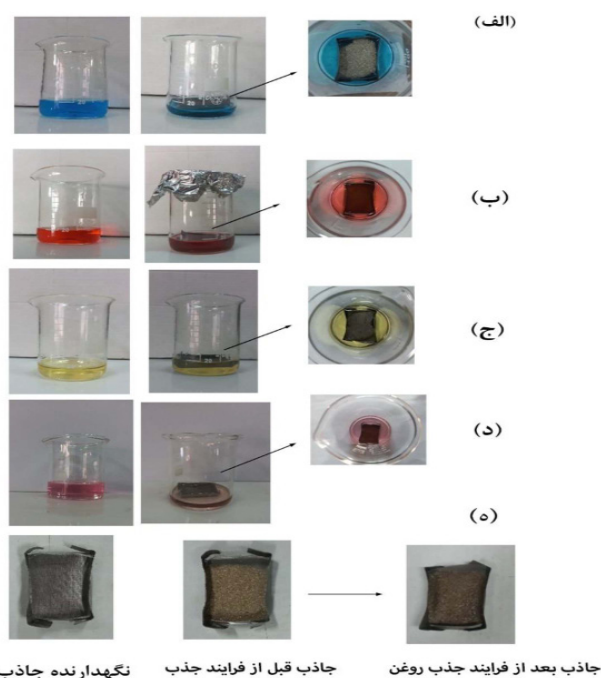
ظرفیت جذب

برای بررسی ظرفیت جذب روغن توسط نمونه‌های آماده شده از نرمال هگزان و روغن خوراکی استفاده گردید. همان‌طور که در **شکل ۱** نشان داده شده است، به‌منظور مشاهده بهتر از اوایل رد جهت

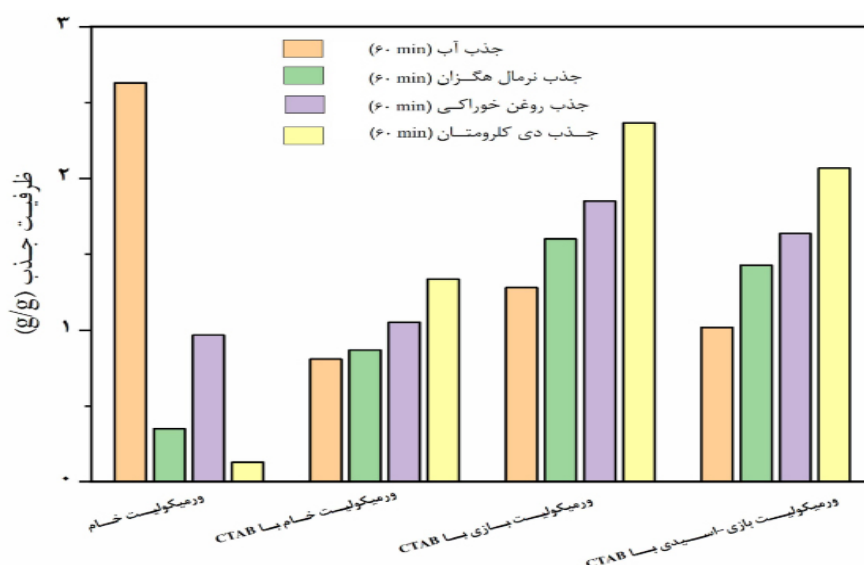
رنگی کردن فاز روغنی (نرمال هگزان به رنگ قرمز و دی‌کلرومتان به‌رنگ صورتی) و از متیلن بلو برای مشخص کردن فاز آبی بهره گرفته شده است. نتایج ظرفیت جذب فاز آبی و فاز روغنی برای نمونه‌های خام و اصلاح شده در **شکل ۲** ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل شده، ظرفیت جذب آب توسط ورمیکولیت اصلاح‌شده با CTAB در نتیجه افزایش انبساط بین لایه‌ای^۱ و اصلاح ترشوندگی سطح و تقویت خواص روغن دوستی، بیش از ۷ برابر کاهش و ظرفیت جذب روغن خوراکی، نرمال هگزان و دی‌کلرومتان توسط این نمونه در مقایسه با ورمیکولیت خام به‌ترتیب 0.32% ، 0.6% و 40.9% افزایش داشته است [۵]. مقادیر به‌دست آمده برای ظرفیت جذب نمونه بازی اصلاح شده با CTAB نشان داد که ظرفیت جذب هم برای فاز آبی و هم فاز روغنی افزایش داشته است که نتایج آنالیز زاویه تماس که در ادامه به آن پرداخته می‌شود نیز مؤید آن است. علاوه‌بر این، نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب روغن خوراکی برای ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح‌شده با CTAB، 76.6% افزایش نسبت به نمونه اصلاح‌شده با CTAB داشته است. این مقدار افزایش برای نرمال هگزان نسبت به نمونه اصلاح‌شده با CTAB، 46.5% و برای دی‌کلرومتان نسبت به نمونه اصلاح‌شده با CTAB، 63.9% بوده است.

جدول ۱ مقادیر زاویه تماس استاتیک قطره آب و پسماند زاویه تماس با نمونه‌های مختلف

شماره نمونه	نام نمونه	غلظت باز (M)	غلظت اسید (M)	غلظت CTAB (Mm)	زاویه تماس استاتیک قطره آب روی سطح جاذب (°)	پسماند زاویه تماس قطره آب روی سطح جاذب (°)
۱	ورمیکولیت خام	-	-	-	< 10	> 175
۲	ورمیکولیت با CTAB	-	-	0.5	114.1 ± 1.1	14 ± 5
۳	ورمیکولیت بازی با CTAB	$1/5$	-	0.5	135.2 ± 1.1	18 ± 3
۴	ورمیکولیت بازی-اسیدی با CTAB	$1/5$	0.5	0.5	145.6 ± 2.7	9 ± 2



شکل ۱ فرآیند جذب آب (الف)، نرمال هگزان (ب)، روغن خوراکی (ج) و دی کلرومتان (د) توسط نمونه بهینه اصلاح شده، تصویر نگهدارنده جاذب، جاذب قبل و بعد از فرآیند جذب روغن (ه)



شکل ۲ مقادیر ظرفیت جذب آب و روغن (روغن خوراکی، نرمال هگزان و دی کلرومتان) برای نمونه‌های مختلف ورمیکولیت خام و اصلاح شده

نسبت به روغن خوراکی (بیش از ۱۸ برابر نسبت به آب)، نرمال هگزان (بیش از ۱۰ برابر نسبت به آب) و دی کلرومتان (بیش از ۱۵ برابر نسبت به آب) بیش از نمونه‌های دیگر است و از این رو به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید. لازم به ذکر است که سورفکتانت CTAB در محلول‌های آبی به دو جزء ستیل تری متیل آمونیوم (CTA^+) با بار مثبت و

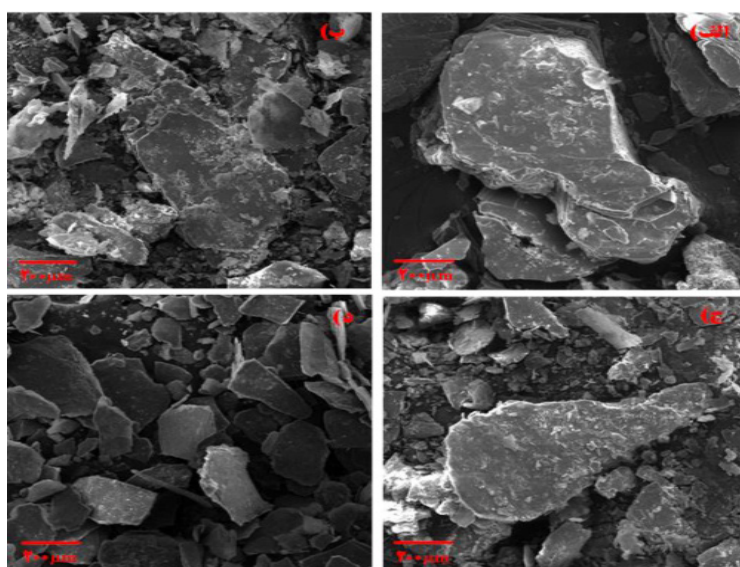
لازم به ذکر است مطابق با نتایج به دست آمده، ظرفیت جذب آب، ۲۱/۹٪ کاهش نسبت به نمونه اصلاح شده با CTAB داشته است که نشان دهنده آب‌گریزی بیشتر و به تبع آن گزینش‌پذیری کمتر نمونه مذکور نسبت به جذب آب است. نتایج مشابه توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۲۹]. به عبارتی گزینش‌پذیری این جاذب

ورمیکولیت خام، اصلاح شده با CTAB و نیز در شرایط فعال سازی بازی و بازی-اسیدی را نشان می دهد که در همه نمونه ها ساختار زیر با توزیع اندازه غیریکنواخت مشاهده می شود [۳۱]. لبه های صاف و ساختار لایه ای ورمیکولیت خام به وضوح دیده می شود **شکل ۳-الف [۳۲]**. فعال سازی با محلول پتاسیم هیدروکسید منجر به کاهش زبری ذرات می گردد [۱۴] اما تغییر محسوسی در مورفولوژی ذرات ورمیکولیت ایجاد نمی شود. با فعال سازی اسیدی نمونه مذکور، سطح ذرات صاف تر شده و با تبدیل جزئی لایه های منظم به ساختار لایه های نامنظم، ذرات خردتر و کوچک تر می گردند که با نتایج آنالیز تعیین اندازه و توزیع ذرات^۱ در **شکل ۴** مطابقت دارد [۳۳ و ۳۴]. به عبارتی با اصلاح اسیدی ورمیکولیت بازی، آرایش لایه های دوبعدی ورمیکولیت به ساختار سه بعدی نزدیک تر می شود [۳۵]. لازم به ذکر است که اصلاح سطح ورمیکولیت توسط CTAB، به علت افزایش تشکیل ذرات نامنظم با توزیع پراکنده اندازه ذرات، مکان های فعال برای جذب مواد آلی بر روی سطح ورمیکولیت افزایش می یابد [۳۲].

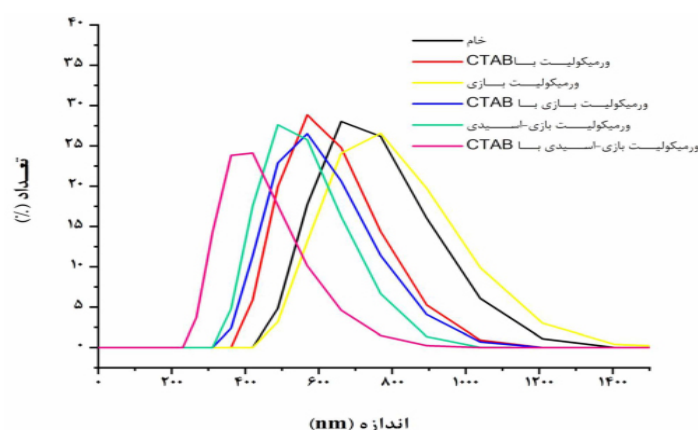
یون Br^- با بار سطحی منفی تفکیک می شود. جذب کاتیون CTA^+ بر روی خاک ورمیکولیت آب دوست با بار منفی طی دو مرحله صورت می گیرد. در مرحله اول جذب تک لایه اتفاق می افتد سپس در مرحله دوم جذب به صورت دولایه صورت می گیرد. در واقع سطح خاک رس پس از شستشوی اولیه از لحاظ ترشوندگی سطحی آب دوست بوده و بعد از جذب CTAB به صورت تک لایه (چه به صورت فشرده و چه به صورت لایه منبسط) از لحاظ بار سطحی خنثی شده و زاویه تماس افزایش پیدا می کند. سپس با جذب آن به صورت دولایه زاویه تماس نسبت به حالت قبل کاهش پیدا کرده است؛ با این حال آب دوستی سطح نسبت به حالت اول کمتر است. ترشوندگی سطح یا به عبارت بهتر زاویه تماس استاتیک قطره آب بر روی سطح خاک رس متأثر از تعداد لایه های جذب شده و ضخامت آن ها بر روی سطح است. بنابراین طبق نتایج به دست آمده، بار سطحی خاک رس و همچنین غلظت CTAB بر روی ترشوندگی سطح و به تبع آن گزینش پذیری سطح نسبت به جذب روغن تأثیر گذار است [۳۰].

آنالیز FE-SEM

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از



شکل ۳ تصاویر FE-SEM مربوط به ورمیکولیت خام (الف)، ورمیکولیت اصلاح شده با CTAB (ب)، ورمیکولیت بازی اصلاح شده با CTAB (ج)، ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB با بزرگنمایی های مختلف (د)



شکل ۴ مقادیر مربوط به تعیین اندازه ذرات ورمیکولیت خام، ورمیکولیت اصلاح شده با CTAB، ورمیکولیت بازی، ورمیکولیت بازی اصلاح شده با CTAB، ورمیکولیت بازی-اسیدی، ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB

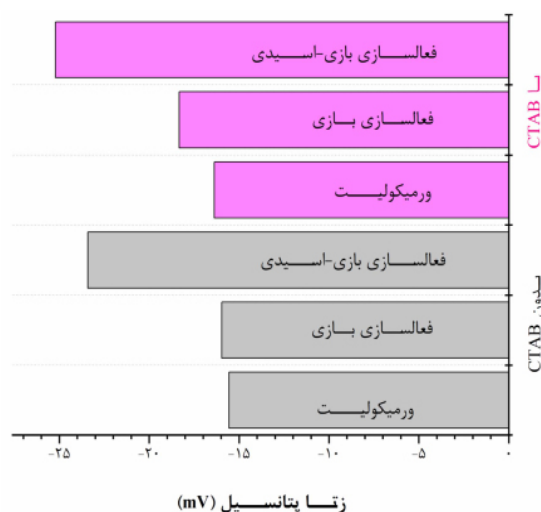
در حالت کلی بررسی نتایج آنالیز FE-SEM می‌دهد تغییر قابل توجهی در مورفولوژی نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه خام قابل مشاهده نیست. بنابراین به منظور بررسی بیشتر در مورد علت افزایش ظرفیت جذب نمونه‌های اصلاح شده، آزمون‌های تکمیلی مربوط به شیمی سطح صورت گرفت که در ادامه به آن‌ها پرداخته شده است.

آنالیز زتاپتانسیل

برای درک بار سطحی ورمیکولیت پس از اصلاحات صورت گرفته، باید به خوبی با ساختار آن آشنا شد [۳۶]. با توجه به نتایج آنالیز زتاپتانسیل، این خاک رس به دلیل جایگزینی ایزومورف در ورقه‌های هشت وجهی و چهاروجهی خود سطحی با بار منفی ($-16/38$ mV) دارد [۳۷]. افزودن KOH به ورمیکولیت منجر به منفی‌تر شدن سطح آن به مقدار ($-18/33$ mV) می‌شود چرا که گروه OH^- مربوط به باز، باعث پروتون زدایی گونه‌هایی همچون $Si-OH$ در صفحات ورمیکولیت می‌شود [۲۳]. در مرحله بعد نیز، اصلاح اسیدی ورمیکولیت بازی منجر به افزایش این تغییرات به سمت زتاپتانسیل منفی می‌شود که نشان می‌دهد بخشی از کاتیون‌های هشت وجهی حل می‌شوند و برخی کاتیون‌های قابل تعویض (یا فلزات واسطه) با پروتون‌ها جایگزین می‌شوند [۳۵]؛ در نهایت افزودن CTAB با غلظت 5 mM

(کمتر از غلظت بحرانی مایسل^۱ (CMC) [۳۷ و ۳۸]) به نمونه‌های مختلف ورمیکولیت منجر به مثبت‌تر شدن پتانسیل زتا می‌شود. با توجه به شکل ۵، جذب CTAB در جاذب‌های فعال‌سازی شده، به دلیل بار منفی بیشتر نسبت به ورمیکولیت خام، افزایش یافته است. روند تغییرات پتانسیل زتا نشانگر این است که در غلظت‌های کمتر از CMC، مونومرها از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین CTAB و سطح سیلوکسان ورمیکولیت جذب می‌شوند؛ به عبارتی دم آب‌گریز CTAB به سمت فاز آبی و سر آب‌دوست با بار مثبت به سمت سطح ورمیکولیت جهت‌گیری می‌کنند [۳۷]. همان‌طور که در قسمت قبل نیز اشاره گردید، جذب CTAB در این مرحله به صورت تک لایه است که به علت جهت‌گیری مولکول‌های سورفکتانت، زاویه تماس استاتیک افزایش و آب‌دوستی سطح خاک رس کاهش پیدا می‌کند. با افزایش غلظت CTAB، زاویه تماس افزایش پیدا کرده، سپس به محض تشکیل دولایه الکتریکی، زاویه تماس کاهش می‌کند. در واقع هنگام تشکیل دو لایه الکتریکی جهت‌گیری مولکول‌های سورفکتانت در جهت مخالف تک لایه الکتریکی قرار می‌گیرد و سر قطبی این مولکول‌ها به سمت محیط آبی قرار گرفته و آب‌دوستی بیشتر شده و به تبع آن زاویه تماس کاهش پیدا می‌کند.

1. Critical Micelle Concentration



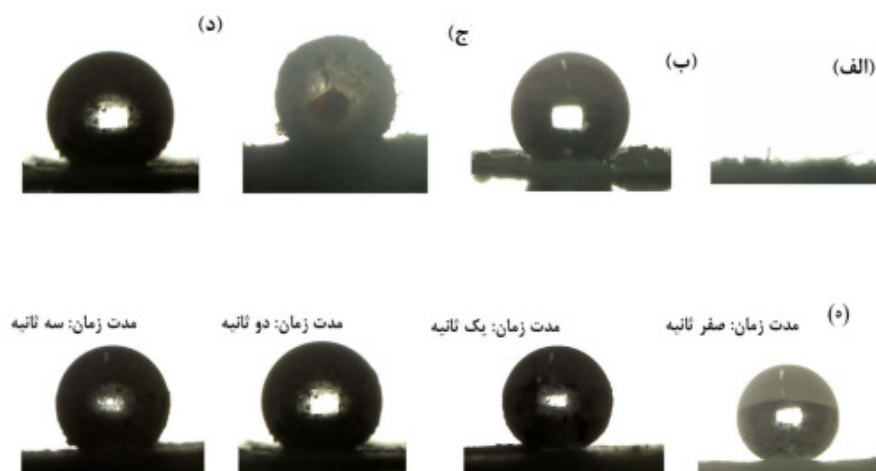
شکل ۵ مقادیر زتاپتانسیل نمونه‌های ورمیکولیت خام، اصلاح شده بازی و بازی-اسیدی قبل و بعد از اصلاح با CTAB

شده با CTAB کمی بیشتر از نمونه اصلاح شده با CTAB و آن هم کمی بیشتر از ورمیکولیت بازی اصلاح شده با CTAB است که با مقادیر جذب آب نمونه‌ها مطابقت دارد. البته همان‌طور که ژانگ و همکاران [۲۲] بیان کردند، میزان ترشوندگی در همه نقاط نمونه‌های ورمیکولیت ممکن است میزان ثابت و یکسانی نداشته باشد. جدول ۱ نتایج زاویه تماس استاتیک قطره آب و پسماند زاویه تماس را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. نکته قابل توجه، مقادیر پسماند زاویه تماس قطره آب گزارش شده برای نمونه‌های مختلف است که نمونه بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB نسبت به سایر نمونه‌ها دارای پسماند زاویه تماس کمتر است. این مشاهده، چسبندگی کمتر قطره آب به سطح خاک رس را نشان می‌دهد. طبق تئوری کسی-باکستر [۴۲]، چنان‌چه زاویه تماس استاتیک قطره آب بالاتر از 150° و پسماند زاویه تماس کمتر از 10° باشد، سطح دارای ترشوندگی فوق آب‌گریز است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، می‌توان بیان کرد که نمونه بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB با زاویه تماس استاتیک بالای 145° و پسماند زاویه تماس کمتر از 10° از آب‌گریزی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار است. در ادامه به منظور مشخص شدن نحوه تغییرات ترشوندگی سطح نمونه بازی-اسیدی

با این‌حال تغییر شکل لایه جذب شده از حالت تک لایه به دولایه در غلظت مشخص از سورفکتانت که کمتر از غلظت بحرانی مایسلی است، اتفاق می‌افتد که این غلظت بحرانی مایسلی تابع ترکیب شیمیایی و بار سطحی خاک است [۳۹ و ۴۰].

آنالیز زاویه تماس

زاویه تماس استاتیک، تمایل قطره آب به چسبیدن بر روی سطح خاک رس را در حضور سیالات غیرقابل امتزاج دیگر نشان می‌دهد که مقادیر آن بین 0° تا 180° متغیر است [۳۶]. زوایای تماس قطره آب بر روی کانی رسی تحت تأثیر عوامل بسیاری از جمله زبری سطح، دما، ناهمگنی سطح، تورم و وجود یون‌ها قرار می‌گیرد [۴۱]. همان‌طور که در شکل ۶ الف-د نشان داده شده است، ورمیکولیت خام آب‌دوست است و به محض تماس قطره آب با سطح آن، جذب می‌شود؛ اما مشاهدات در دیگر نمونه‌ها حاکی از آن است که ورمیکولیت اصلاح شده با CTAB، ورمیکولیت بازی اصلاح شده با CTAB و ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB تفاوت محسوسی در آب‌گریزی با یکدیگر ندارند و با توجه به زاویه تماس اندازه‌گیری شده، می‌توان هر سه مورد را با زاویه تماس بالای 90° آب‌گریز دانست؛ با این حال با توجه به نتایج زاویه تماس استاتیک، میزان آب‌گریزی ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح



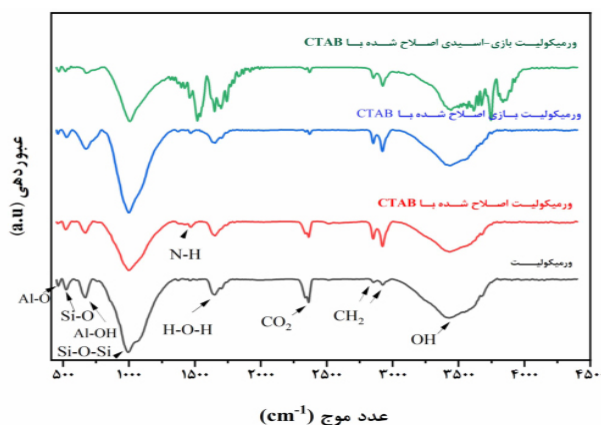
شکل ۶ الف) ورمیکولیت خام ب) ورمیکولیت اصلاح شده با CTAB ج) ورمیکولیت بازی اصلاح شده با CTAB د) ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB ه) تصاویر قطره آب قرار گرفته بر روی سطح ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB با گذشت زمان

که در حالت اصلاح ورمیکولیت با CTAB و نمونه بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB شدت تغییرات آن کمتر بوده و نشانگر خاصیت آب‌گریزی بهتر آن در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌باشد [۴۴ و ۴۵]. از طرفی برخی نویسندگان این نوار جذبی را مربوط به کاتیون‌های سه ظرفیتی (Al^{3+} یا Fe^{3+}) در لایه هشت‌وجهی می‌دانند [۴۶]. در نمونه بازی-اسیدی شدت پیک‌های این ناحیه نسبت به دیگر نمونه‌ها بیشتر است که بسته به اینکه فعال‌سازی اسیدی به‌خوبی انجام شده باشد، این تغییرات کمتر خواهد بود. ارتعاشات کششی مربوط به عدد موج 2922 و 2849 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند C-H است که شدت کمی در ورمیکولیت خام دارد و با افزودن CTAB در نمودار شدت می‌باید و از گروه‌های CH_2 و CH_3 موجود در زنجیره‌های آمین ناشی می‌شود؛ از این پیک‌ها می‌توان به‌آلی‌دوست شدن ورمیکولیت پی برد و شدت آن نشانگر میزان جذب سورفکتانت است [۴۷-۴۹]. پیک‌های مربوط به عدد موج cm^{-1} 2890 و 2850 نشان‌دهنده کشش نامتقارن و متقارن CH_2 می‌باشد. وجود CO_2 در هوا منجر به ایجاد پیک‌هایی در محدوده 2360 تا 2300 cm^{-1} شده است [۴۷].

اصلاح شده با CTAB با گذشت زمان، تصاویر قطره آب قرار گرفته بر روی سطح ذرات در بازه زمانی صفر تا ۴ S نیز تهیه گردید که نتایج آن در شکل ۶-ه ارائه شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود با گذشت زمان تغییر قابل توجهی در شکل قطره قرار گرفته بر روی سطح، به تبع آن ترشوندگی مشاهده نمی‌گردد که نشان‌دهنده پایداری رفتار ترشوندگی نمونه مورد نظر و عدم چسبندگی بیشتر قطره آب به سطح با گذشت زمان است.

آنالیز FTIR

به‌منظور بررسی ترشوندگی سطح نمونه‌های سنتز شده و تشخیص گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در آن‌ها در حضور CTAB، آنالیز FTIR از پودر حاصل صورت گرفته است که در شکل ۷ مقادیر آن براساس جذب تابش IR در بازه 4400 cm^{-1} تا 450 cm^{-1} نشان داده شده است. برای مولکول‌های آب سه حالت ارتعاش اساسی مشخص شده است که عبارت است از ارتعاش کششی متقارن، ارتعاش کششی نامتقارن و ارتعاش خمشی $H-O-H$ [۴۳]. پیک‌های مشاهده شده در منطقه 3800 تا 3400 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی $-OH$ در گروه‌های هیدروکسیل ساختاری و مولکول‌های آب می‌باشد



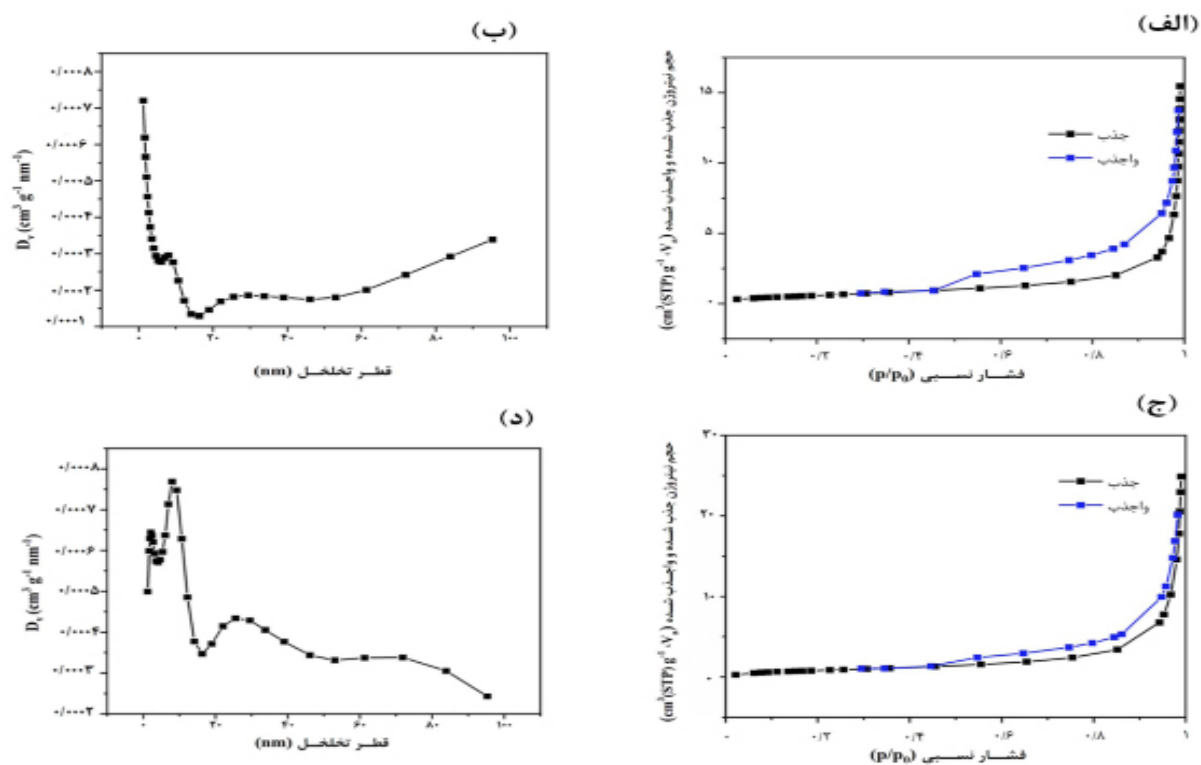
شکل ۷ طیف FTIR ورمیکولیت خام، اصلاح شده با CTAB، ورمیکولیت بازی اصلاح شده با CTAB و ورمیکولیت بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB

آنالیز BET

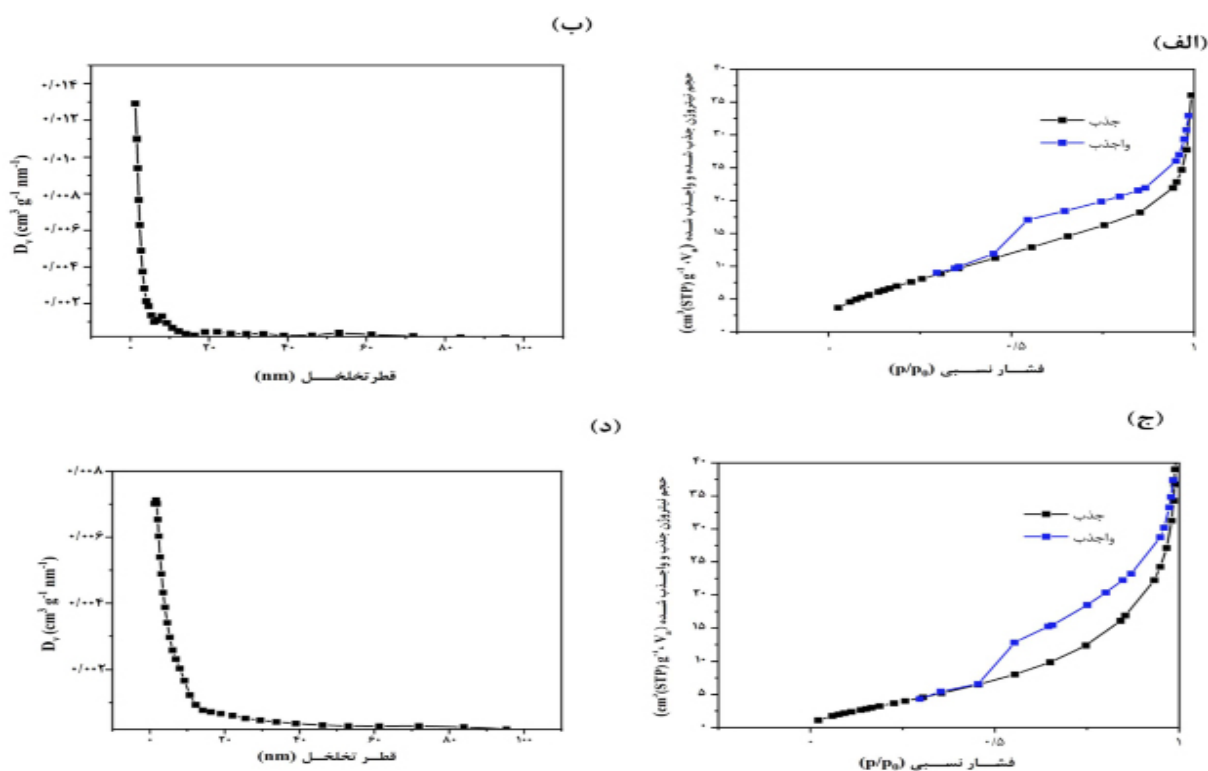
به منظور بررسی سطح ویژه و ویژگی‌های تخلخل سطحی نمونه‌های خام و نمونه‌های فعال‌شده بازی، بازی-اسیدی و بازی-اسیدی اصلاح شده با CTAB از آنالیز BET استفاده گردید. شکل‌های ۸ و ۹ ایزوترم‌های جذب/واجذب N_2 و توزیع اندازه منافذ BJH برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمام ایزوترم‌های جذب/واجذب نیتروژن نمونه‌های بررسی‌شده از نوع IV هستند که طبق طبقه‌بندی IUPAC نشان‌دهنده وجود حفرات با اندازه مزو (۲-۵۰ nm) در جاذب است [۵۲]؛ از طرفی حلقه پسماند تشکیل‌شده که نشان می‌دهد اغلب منافذ جاذب از نوع ذکر شده هستند، اطلاعات دقیق‌تری از ویژگی‌های ساختاری این نوع منافذ در اختیار قرار می‌دهد [۵۳]؛ ویژگی ریختی حلقه پسماند که حاکی از فاصله کم منحنی جذب و واجذب است، نشانگر منافذ بین دانه‌ای مرتبط با مواد معدنی است که طبق طبقه‌بندی سینگ^۲ [۵۴] از نوع H_3 می‌باشد. همچنین این حلقه‌های پسماند ویژگی عدم رسیدن به جذب اشباع در مناطق پرفشار را نشان می‌دهد که در منافذ لایه‌ای^۳ دیده می‌شود [۵۵].

پیک‌های موجود در محدوده $400-1600\text{ cm}^{-1}$ در تشخیص گروه‌های فعال سطحی کمک می‌کند [۵۰]. پیک مربوط به عدد موج 1646 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش خمشی H-O-H می‌باشد که حضور آب را تأیید می‌کند [۴۵ و ۴۸]. لازم به ذکر است که افزایش شدت پیک در نمونه بازی-اسیدی در این عدد موج به دلیل تشکیل سیلیس آزاد پس از فعال‌سازی اسیدی است [۵۱]. پیک در عدد موج 1460 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های CH_2-N^+ ناشی از سورفکتانت CTAB است که در نمونه فعال‌سازی شده بازی-اسیدی بعد از اصلاح با CTAB نسبت به نمونه‌های دیگر از شدت بیشتری برخوردار است که مؤید جذب بیشتر این سورفکتانت بر روی سطح این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر است [۵۰]. پیک با شدت بالا مشاهده شده در محدوده عدد موج 1000 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Si-O-Si می‌باشد که به دلیل مقادیر زیاد SiO_2 در ماده پایه، قابل ملاحظه است [۱۰]. همچنین ارتعاشات تغییر شکل Al-OH در 665 cm^{-1} ، ارتعاشات خمشی Si-O و نشانگر وجود کوارتز در 518 cm^{-1} و ارتعاشات کششی Al-O در عدد موج 467 cm^{-1} قابل مشاهده است [۴۸] که شدت تغییرات این اکسیدهای فلزی با فعال‌سازی اسیدی ورمیکولیت بازی، کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده تخریب ساختار با افزودن سولفوریک اسید است.

1. Mesoporous
2. Sing
3. Layered Pores



شکل ۸ ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن و توزیع اندازه منافذ BJH نمونه بهینه در مرحله خام (الف و ب) فعال‌سازی شده بازی (ج و د)



شکل ۹ ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن و توزیع اندازه منافذ BJH نمونه بهینه در مرحله فعال‌سازی شده بازی-اسیدی (الف و ب) فعال‌سازی شده بازی-اسیدی با CTAB (ج و د)

ذکر است که سطح ویژه محاسبه شده توسط روش جذب/واجذب نیتروژن به دلیل محدودیت جذب نیتروژن در لایه های سیلیکات، روش دقیقی نبوده و تنها می توان از یافته ها جهت مقایسه نمونه ها استفاده کرد [۱۴]. یکی دیگر از پارامترهای بررسی شده، میانگین قطر حفرات است که ارتباط مستقیمی با مقدار مولکول های جذب شونده منتقل شده از سطح خارجی جاذب به داخل آن دارد [۵۹]. همان طور که در جدول نشان داده شده است، میانگین قطر حفرات در دو مرحله فعال سازی بازی و اصلاح با CTAB افزایش پیدا کرده است اما در مرحله اسیدی به شدت کاهش پیدا کرده است که با توجه به نتایج حجم کل حفرات و روند افزایشی آن، می توان آن را ناشی از انقباض حفرات با اصلاح اسیدی دانست.

مقایسه عملکرد جاذب اصلاح شده در این پژوهش با جاذب های دیگر

جدول ۳ ظرفیت جذب روغن برای نمونه های خاک رس اصلاح شده با روش های دیگر که توسط محققان مختلف مورد بررسی قرار گرفته است و عملکرد جاذب ورمیکولیت بررسی شده در این پژوهش را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می گردد، فعال سازی بازی-اسیدی خاک ورمیکولیت، سپس اصلاح آن با CTAB، می تواند به عنوان روش مؤثر برای ارتقای عملکرد جذب سطحی خاک رس نسبت به فاز روغنی معرفی گردد.

علاوه بر موارد ذکر شده مقایسه توزیع اندازه منافذ نمودار BJH در نمونه های مختلف مشاهده می شود که با اصلاح بازی ورمیکولیت خام، توزیع حفرات مزو با قطر بزرگ تر افزایش می یابد اما در مراحل بعدی یعنی شستشوی اسیدی و اصلاح با CTAB نمونه بازی، این روند توزیع حتی در مقایسه با ورمیکولیت خام کاهش می یابد که با نتایج آنالیز FESEM مطابقت دارد. جدول ۲ حاصل از نمودار BET، خواص بافتی^۱ نمونه بهینه را در هر یک از مراحل شستشو و اصلاح نشان می دهد؛ با توجه به مقادیر به دست آمده، فعال سازی ورمیکولیت منجر به افزایش سطح ویژه آن می شود که علت این مشاهده در شستشوی بازی به دلیل افزایش فضای بین لایه های به صورت جزئی و در شستشوی اسیدی ناشی از تشکیل فاز سیلیس آمورف است [۲۳]؛ اما با اصلاح سطح ورمیکولیت با CTAB، سطح ویژه کاهش پیدا کرده است که می تواند مربوط به پوشش سطح با مولکول های CTAB باشد؛ با مقایسه این نتایج با یافته های ظرفیت جذب می توان ادعا کرد که سازوکار غالب در فرآیند جذب متفاوت از جذب فیزیکی است [۵۶ و ۵۷]. درحالتی که آب گریزی سطح با سورفکتانت تضمین شده باشد، فعال سازی بازی و بازی-اسیدی منجر به افزایش سطح ویژه و در نتیجه افزایش جذب روغن می شود [۵۸] و در حالت اصلاح با CTAB هر چند سطح ویژه کاهش می یابد اما جهت گیری سر آب دوست آن به سمت جاذب و دم آلی دوست آن به سمت فاز آبی، عامل افزایش جذب روغن می شود. لازم به

جدول ۲ اطلاعات ساختاری حفرات نمونه ورمیکولیت خام و نمونه اصلاح شده در شرایط بهینه طی مراحل مختلف

شماره نمونه	نام نمونه	سطح ویژه ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	حجم کل حفرات ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	میانگین قطر حفرات (nm)
۱	ورمیکولیت خام	۲/۳۶۶۹	۰/۰۲۲۶۶۵	۳۸/۳۰۴
۲	ورمیکولیت بازی	۳/۲۷۷۱	۰/۰۳۸۱۰۸	۴۶/۵۱۴
۳	ورمیکولیت بازی-اسیدی	۲۹/۶۰۵	۰/۰۵۳۸۸	۷/۲۷۹۹
۴	ورمیکولیت بازی-اسیدی با CTAB	۱۵/۷۶۵	۰/۰۶۲۱۸۹	۱۵/۷۷۹

جدول ۳ مقایسه عملکرد ورمیکولیت اصلاح شده در این پژوهش با نمونه خاک رس اصلاح شده در پژوهش های دیگر نسبت به جذب فاز روغنی

جاذب	جذب شونده	ظرفیت جذب (g/g)	مرجع
ورمیکولیت منبسط شده (بی آب)	نفت خام	۰/۸±۰/۱	[۵۸]
ورمیکولیت آب گریز شده با موم کارناوبا	نفت خام	۱/۱±۰/۱	[۵۸]
خاک رس اسمکتیت	نفت خام	۰/۹۳۵	[۵]
خاک رس کائولن کلسینه شده	روغن	۰/۹۳	[۶۰]
خاک رس اصلاح شده با (HDTMA)	نفت سفید	۵ (در ۲۴ h)	[۶۱]
خاک رس اصلاح شده با (HDTMA)	بنزین	۷ (در ۲۴ h)	[۶۱]
بنتونیت سدیم دار	روغن معدنی استاندارد (SMO)	۰/۹۶	[۶۲]
جاذب این پژوهش (ورمیکولیت بازی-اسیدی با CTAB)	روغن خوراکی	۲/۳۶	
جاذب این پژوهش (ورمیکولیت بازی-اسیدی با CTAB)	نرمال هگزان	۱/۳۵	
جاذب این پژوهش (ورمیکولیت بازی-اسیدی با CTAB)	دی کلرومتان	۲/۰۷	

مقایسه ظرفیت جذب روغن نمونه اصلاح شده در شرایط بهینه در این پژوهش با نمونه خاک رس کائولن کلسینه شده نشان می دهد که ظرفیت جذب روغن بیش از دو برابر افزایش یافته است (از ۰/۹۳ g/g به ۲/۳۶ g/g). لازم به ذکر است نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان می دهد ظرفیت جذب نمونه اصلاح شده در شرایط بهینه برای روغن سبک خوراکی و روغن سنگین دی کلرومتان بیش از ۲ g/g است. این نتایج نیز عملکرد بهتر نمونه اصلاح شده در این پژوهش را نسبت به مطالعات انجام شده در تحقیقات قبلی تأیید می کند.

نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر فعال سازی بازی و اسیدی قبل از اصلاح سطح خاک ورمیکولیت با CTAB بر رفتار ترشوندگی و به تبع آن ظرفیت جذب روغن توسط جاذب اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت؛ مشخص شد که با فعال سازی بازی و اسیدی ورمیکولیت، سطح ویژه آن افزایش می یابد که تأثیر

مستقیم بر ظرفیت جذب خواهد داشت و افزودن CTAB با اصلاح ترشوندگی سطح و ایجاد خواص آب گریزی بیشتر نمونه، گزینش پذیری آن را نسبت به آب کاهش می دهد. نتایج بررسی پتانسیل زتا نمونه های تهیه شده نشان داد که فعال سازی خاک قبل از اصلاح با سورفکتانت، ترکیب شیمیایی و بار سطحی خاک رس را تحت تأثیر قرار داده و با تأثیر گذاری بر غلظت بحرانی مایسلی CTAB، جذب به صورت تک لایه یا دو لایه آن بر روی سطح خاک رس را کنترل کرده و بر ترشوندگی سطح تأثیر می گذارد. نتایج ظرفیت جذب اندازه گیری شده برای فاز روغنی و فاز آبی نشان داد که نمونه فعال سازی شده بازی-اسیدی با اصلاح توسط CTAB به دلیل جذب بهتر روغن و گزینش پذیری کمتر نسبت به آب در مقایسه با دیگر نمونه ها، می تواند به عنوان جاذب بهینه در حذف آلاینده های روغنی و پاک سازی لکه های نفتی ناشی از نفت به طور موثر مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

- [1]. Ismail, N. H., Salleh, W. N. W., Ismail, A. F., Hasbullah, H., Yusof, N., Aziz, F., & Jaafar, J. (2020). Hydrophilic polymer-based membrane for oily wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 233, 116007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116007>
- [2]. Okiel, K., El-Sayed, M., & El-Kady, M. Y. (2011). Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 9-15. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.002>.
- [3]. Faisal, M. (2015). Produced Water Treatment by Organoclay Adsorption and Dissolved Air Floatation (Doctoral dissertation, Faculty of Graduate Studies and Research, University of Regina), URI <https://hdl.handle.net/10294/5811>.
- [۴]. زندی، ا، اکبری سنه، ر. و رحمانی چیان، ف. (۲۰۲۲). تأثیر زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بر خواص و عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای BiOI در تخریب نوری پساب رنگی. *پژوهش نفت* ۴۸:۳۲-۴۵. doi: 10.22078/pr.2022.4669.3099
- [5]. Lira, C. A., Silva, D. S., Costa Filho, A. P. D., Lucas, E. F., & Santana, S. A. (2017). Smectite clay modified with quaternary ammonium as oil remover, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(2), 208-216, doi: [10.5935/0103-5053.20160165](https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160165).
- [۶]. اکبری سنه، ر، رحمانی، ف، مرادی، غ، و شریف‌نیا، ش. (۲۰۲۰). تثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فراوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فراوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند. *پژوهش نفت* 30:14-30. doi: 10.22078/pr.2020.3827.2743
- [7]. Khalifa, A. Z., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Heath, A., Patureau, P., Bernal, S. A., & Marsh, A. T. (2020). Advances in alkali-activation of clay minerals, *Cement and Concrete Research*, 132, 106050, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106050>.
- [8]. de Queiroga, L. N. F., Soares, P. K., Fonseca, M. G., & de Oliveira, F. J. V. E. (2016). Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal. *Applied Clay Science*, 126, 113-121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.031>.
- [9]. Patanjali, P., Chopra, I., Patanjali, N., & Singh, R. (2020). A compendious review on clay modification techniques for wastewater remediation. *The Indian Journal of Agricultural Sciences*, 90(12), 2262-2274, doi: [10.56093/ijas.v90i12.110309](https://doi.org/10.56093/ijas.v90i12.110309).
- [10]. Rahmani, F., Haghighi, M., & Amini, M. (2015). The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO_2 -oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 142-155. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.018>
- [11]. Wang, Q., Zhang, J., & Wang, A. (2013). Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin. *Applied Surface Science*, 287, 54-61. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.057>.
- [12]. Silva, A., Martinho, S., Stawiński, W., Węgrzyn, A., Figueiredo, S., Santos, L. H., & Freitas, O. (2018). Application of vermiculite-derived sustainable adsorbents for removal of venlafaxine. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 17066-17076. doi: 10.1007/s11356-018-1869-6.
- [13]. Stawiński, W., Węgrzyn, A., Freitas, O., Chmielarz, L., Mordarski, G., & Figueiredo, S. (2017). Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid, acid-base and base modified vermiculite as a sustainable and recyclable adsorbent. *Science of the Total Environment*, 576, 398-408, doi: [10.1016/j.scitotenv.2016.10.120](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.120).
- [14]. Stawiński, W., Węgrzyn, A., Dańko, T., Freitas, O., Figueiredo, S., & Chmielarz, L. (2017). Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies. *Chemosphere*, 173, 107-115, doi: [10.1016/j.chemosphere.2017.01.039](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.039).
- [15]. da Silva Jr, U. G., Melo, M. A. D. F., da Silva, A. F., & de Farias, R. F. (2003). Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(2), 302-304. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00160-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00160-1).
- [16]. Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A., Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & Ayucitra, A. (2015). Modification of clay minerals for adsorption purpose. *Clay Materials for Environmental Remediation*, 39-56.
- [17]. Zhang, R., Zhu, X., & Cai, Y. (2019). The Phase Transformation Mechanism of Bentonite-Stabilized and Cetyltrimethylammonium Bromide-Stabilized Emulsions and Application in Reversible Emulsification Oil-Based Drilling Fluids. *Journal of Surfactants and Detergents*, 22(3), 525-534, doi: [10.1002/jsde.12231](https://doi.org/10.1002/jsde.12231).
- [18]. Zhang, J., Li, L., Xu, J., & Sun, D. (2014). Effect of cetyltrimethylammonium bromide addition on the emulsions stabilized by montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, 292, 441-447.
- [19]. Shi, Z., Li, P., & Liu, L. (2023). Interactions between CTAB and montmorillonite by atomic force microscopy and molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 657, 130656, doi: [10.1016/j.colsurfa.2022.130656](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130656).

- [20]. Jiménez-Castañeda, M. E., & Medina, D. I. (2017). Use of surfactant-modified zeolites and clays for the removal of heavy metals from water. *Water*, 9(4), 235. doi.org/10.3390/w9040235.
- [21]. Patrício, A. C. L., da Silva, M. M., de Sousa, A. K. F., Mota, M. F., & Freire Rodrigues, M. G. (2012, November). SEM, XRF, XRD, Nitrogen Adsorption, Fosters Swelling and Capacity Adsorption Characterization of Cloisite 30 B. In *Materials Science Forum* (Vol. 727, pp. 1591-1595). Trans Tech Publications Ltd, doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1591.
- [22]. Zhang, L., Lu, X., Liu, X., Yang, K., & Zhou, H. (2016). Surface wettability of basal surfaces of clay minerals: Insights from molecular dynamics simulation. *Energy & Fuels*, 30(1), 149-160. doi: 10.1021/acs.energy-fuels.5b02142
- [23]. Pishdadi-Aghdarreh, F., Norouzbeigi, R., & Velayi, E. (2023). Acid-base treatment of lightweight expanded clay aggregate (LECA) for removal of paraquat from aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110405. doi.org/10.1016/j.jece.2023.110405.
- [24]. Temuujin, J., Senna, M., Jadambaa, T., Burmaa, D., Erdenechimeg, S., & MacKenzie, K. J. (2006). Characterization and bleaching properties of acid-leached montmorillonite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(4), 688-693, doi.org/10.1002/jctb.1469.
- [25]. Velayi, E., & Norouzbeigi, R. (2018). Synthesis of hierarchical superhydrophobic zinc oxide nano-structures for oil/water separation. *Ceramics International*, 44(12), 14202-14208, doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.023.
- [26]. Senez, V., Thomy, V., & Dufour, R. (2014). Nanotechnologies for synthetic super non-wetting surfaces. *Nanotechnologies for Synthetic Super Non-Wetting Surfaces*, 1-12, doi.org/10.1002/9781119015093.ch1.
- [27]. Shayesteh, H., Norouzbeigi, R., & Rahbar-Kelishami, A. (2021). Hydrothermal facile fabrication of superhydrophobic magnetic nanospiky nickel wires: Optimization via statistical design. *Surfaces and Interfaces*, 26, 101315, doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101315.
- [28]. Zhao, J., Deng, Y., Dai, M., Wu, Y., Ali, I., & Peng, C. (2022). Preparation of super-hydrophobic/super-oleophilic quartz sand filter for the application in oil-water separation. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102561, doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102561.
- [29]. Chen, X., Tong, D., Fang, Z., Gao, Z., & Yu, W. (2022). Acid leaching vermiculite: a multi-functional solid catalyst with a strongly electrostatic field and brønsted acid for depolymerization of cellulose in water. *Molecules*, 27(10), 3149. doi.org/10.3390/molecules27103149.
- [30]. Bi, Z., Liao, W., & Qi, L. (2004). Wettability alteration by CTAB adsorption at surfaces of SiO₂ film or silica gel powder and mimic oil recovery. *Applied Surface Science*, 221(1-4), 25-31, doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00948-6.
- [31]. Widjonarko, D. M., Mayasari, O. D., Wahyuningsih, S., & Nugrahaningtyas, K. D. (2018, March). Modification of Montmorillonite with Cetyl Trimethylammonium Bromide and Tetra Ethyl Ortho Silicate. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 333, 1, 012048. IOP Publishing, doi: 10.1088/1757-899X/333/1/012048.
- [32]. Basaleh, A. A., Al-Malack, M. H., & Saleh, T. A. (2019). Methylene Blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103107. doi.org/10.1016/j.jece.2019.103107.
- [33]. Hashem, F. S., Amin, M. S., & El-Gamal, S. M. A. (2015). Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal. *Applied Clay Science*, 115, 189-200. doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.042.
- [34]. Kabdrakhmanova, S., Aryp, K., Shaimardan, E., Kanat, E., Selenova, B., Nurgamit, K., Kerimkulova, A., Amitova, A. and Maussumbayeva, A. (2023). Acid modification of clays from the Kalzhat, Orta Tentek deposits and study their physical-chemical properties. *Materials Today: Proceedings*. doi: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.427.
- [35]. Zhou, Y., Cheng, H., Wei, C., & Zhang, Y. (2021). Effect of acid activation on structural evolution and surface charge of different derived kaolinites. *Applied Clay Science*, 203, 105997. doi.org/10.1016/j.clay.2021.105997.
- [36]. Mohammed, I., Al Shehri, D., Mahmoud, M., Kamal, M. S., Alade, O., Arif, M., & Patil, S. (2022). Effect of Native Reservoir State and Oilfield Operations on Clay Mineral Surface Chemistry. *Molecules*, 27(5), 1739. doi.org/10.3390/molecules27051739.
- [37]. Moslemizadeh, A., Aghdam, S. K. Y., Shahbazi, K., Aghdam, H. K. Y., & Alboghobeish, F. (2016). Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase. *Applied Clay Science*, 127, 111-122, doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.014.
- [38]. Jiménez-Castañeda, M. E., & Medina, D. I. (2017). Use of surfactant-modified zeolites and clays for the removal of heavy metals from water. *Water*, 9(4), 235. doi.org/10.3390/w9040235.
- [39]. Bergström, L. M. (2016). Second CMC in surfactant micellar systems. *Current Opinion in Colloid & Inter-*

- face Science, 22, 46-50. doi.org/10.1016/j.cocis.2016.02.008.
- [40]. Lin, C., Fan, B., Zhang, J., Yang, X. & Zhang, H. (2015). Study on lead ion wastewater treatment of self-assembled film. *Desalination and Water Treatment* 57:1-7. doi: 10.1080/19443994.2015.1121839.
- [41]. Shi, K.Y., Chen, J.Q., Pang, X.Q., Jiang, F.J., Hui, S.S., Zhao, Z.C., Chen, D., Cong, Q., Wang, T., Xiao, H.Y. and Yang, X.B. (2023). Wettability of different clay mineral surfaces in shale: Implications from molecular dynamics simulations. *Petroleum Science*, 20(2), pp.689-704. doi.org/10.1016/j.petsci.2023.02.001.
- [42]. Cassie, A. and Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* 40:546-551.
- [43]. Xu, W., Johnston, C. T., Parker, P., & Agnew, S. F. (2000). Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite. *Clays and Clay minerals*, 48(1), 120-131. doi: 10.1346/CCMN.2000.0480115.
- [44]. Zhang, F., Yuan, C., Lu, X., Zhang, L., Che, Q., & Zhang, X. (2012). Facile growth of mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 203, 250-256. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.001.
- [45]. Bhattacharya, S., & Aadhar, M. (2014). Studies on preparation and analysis of organoclay nano particles. *Resareach Journal Engineering Sciences*, 2278, 9472. ISSN 2278 – 9472.
- [46]. Maletaškić, J., Stanković, N., Daneu, N., Babić, B., Stojković, M., Yoshida, K., & Matović, B. (2018). Acid leaching of natural chrysotile asbestos to mesoporous silica fibers. *Physics and Chemistry of Minerals*, 45, 343-351. doi: 10.1007/s00269-017-0924-z.
- [47]. Siddiqui H, Qureshi MS and Haque FZ (2016) Hexamine (HMT) assisted wet chemically synthesized CuO nanostructures with controlled morphology and adjustable optical behavior. *Optical and Quantum Electronics* 48:349. doi: 10.1007/s11082-016-0618-7.
- [48]. Lira, C. A., Silva, D. S., Costa Filho, A. P. D., Lucas, E. F., & Santana, S. A. (2017). Smectite clay modified with quaternary ammonium as oil remover. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(2), 208-216. doi.org/10.5935/0103-5053.20160165 .
- [49]. Xue, W., He, H., Zhu, J., & Yuan, P. (2007). FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3-4), 1030-1036. doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.024.
- [50]. Natural, O. (2012). Adsorption from aqueous solution onto natural and acid activated bentonite. *American Journal of Environmental Science*, 8(5), 510-522. doi: 10.3844/ajessp.2012.510.522.
- [51]. Soni, V. K., Roy, T., Dhara, S., Choudhary, G., Sharma, P. R., & Sharma, R. K. (2018). On the investigation of acid and surfactant modification of natural clay for photocatalytic water remediation. *Journal of Materials Science*, 53, 10095-10110. doi: 10.1007/s10853-018-2308-2.
- [52]. Pinto Brito, M. J., Veloso, C. M., Santos, L. S., Ferreira Bonomo, R. C., & Ilheu Fontan, R. D. C. (2018). Adsorption of the textile dye Dianix (R) royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H_3PO_4 : kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technology*, 339, 334-343. doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.017.
- [53]. Wang, J., & Guo, S. (2019). The whole-aperture pore-structure characteristics of marine-continental transitional shale facies of the Taiyuan and Shanxi Formations in the Qinshui Basin, North China. *Interpretation*, 7(2), T547-T563. doi.org/10.1190/INT-2018-0157.1.
- [54]. Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
- [55]. Zhang, M., Hu, M., Wei, S., Cai, Q., Fu, W., Shi, F., Zhang, L. and Ding, H. (2023). Factors Controlling the Pore Development of Low-Mature Marine–Continental Transitional Shale: A Case Study of the Upper Permian Longtan Shale, Western Guizhou, South China. *Journal of Marine Science and Engineering*, 11(10), 1862. doi.org/10.3390/jmse11101862.
- [56]. Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 204-211. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.024.
- [57]. Shah, K. J., Mishra, M. K., Shukla, A. D., Imae, T., & Shah, D. O. (2013). Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 493-499. doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.050.
- [58]. da Silva Jr, U. G., Melo, M. A. D. F., da Silva, A. F., & de Farias, R. F. (2003). Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(2), 302-304. doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00160-1.
- [59]. Chaari, I., Medhioub, M., Jamoussi, F., & Hamzaoui, A. H. (2021). Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism. *Journal of Molecular Structure*, 1223, 128944. doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944.

- [60]. Sun, T., Chen, J., Zhou, C., & Lei, X. (2013). Specific surface area and oil adsorption of calcinated kaolin clay. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(5), 685-690. doi.org/10.7521/j.issn.0454-5648.2013.05.17.
- [61]. El-Zahhar, A. A., & Al-Hazmi, G. A. (2015). Organically modified clay for adsorption of petroleum hydrocarbon. *Eur Chem Bull*, 4(2), 87-91.
- [62]. Viraraghavan, T., & Mathavan, G. N. (1990). Treatment of oily waters using peat. *Water Quality Research Journal*, 25(1), 73-90. doi.org/10.2166/wqrj.1990.005.