

مونت موریلونیت و کاربردهای آن در صنایع دارویی و غذایی

سارا عرب مفرد^۱، سید مهدی جعفری^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۲ استاد گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

Email: jafarism@hotmail.com

چکیده

مونت موریلونیت، نانوذره‌ای رسی می‌باشد که عمده ترین فاز موجود در بنتونیت را تشکیل می‌دهد. این ماده، ارزان، در دسترس، بی‌خطر، غیرسمی و دوست‌دار محیط زیست می‌باشد. همچنین دارای ویژگی‌هایی نظیر سطح مخصوص زیاد، توانایی جذب بالا، قدرت تورم زیاد و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد است و بخاطر همین ویژگی‌های بی‌نظیری که دارد، مورد توجه صنایع و تحقیقات گوناگون قرار گرفته است. تحقیقات زیادی برای استفاده از مونت موریلونیت به عنوان جاذب در پساب‌های صنعتی و در ترکیب با پلیمرها برای تولید نانوکامپوزیت برای فیلم‌ها و بسته بندی‌های مواد غذایی صورت گرفته است. همچنین استفاده از این نانوذرات به عنوان حامل دارو و بیوملکول‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. هدف از این مقاله، بررسی ساختار، ویژگی‌ها و کاربردهای مونت موریلونیت می‌باشد و به بررسی مقالات مختلف در این زمینه پرداخته می‌شود.

واژگان کلیدی: مونت موریلونیت، نانوذره، کانی رسی، جاذب، حامل دارو

مقدمه

کانی رسی، جسمی جامد، هموزن و با ترکیب شیمیایی مشخصی است که بطور طبیعی یافت شده و آرایش اتمی منظمی دارد و اغلب در اثر فرایندهای معدنی به وجود می‌آید [۱]. بطور کلی کانی رسی، آلومینوسیلیکات‌های آبدار با ذرات خیلی ریز هستند که منیزیم و آهن با درجات مختلف، جایگزین آلومینیوم می‌شوند و هیدروژن بصورت هیدروکسیل در ساختار و به شکل آب در ساختار و سطح آن وجود دارد [۲]. کانی‌های رسی انواع مختلفی دارند: نروسیلیکات‌ها، سوروسیلیکات‌ها، سیکلوسیلیکات‌ها، اینوسیلیکات‌ها (تک زنجیری)، اینوسیلیکات‌ها (دو زنجیری) و سیلیکات‌های ورقه‌ای. کانی‌های اسمکتیت در گروه سیلیکات‌های ورقه‌ای قرار دارند [۱]. مونت موریلونیت^۱ (MMT) از مجموعه کانی‌های متعلق به گروه اسمکتیت به عنوان یک نانوذره‌ی رسی، عمده ترین فاز موجود در بنتونیت را تشکیل می‌دهد که ابعاد آن حدود ۱۰ آنگستروم می‌باشد [۳ و ۴]. MMT، نامی برگرفته از شهری به نام مونت موریلون در منطقه پویتوی کشور فرانسه می‌باشد که در آن مواد معدنی فراوانی از نوع اسمکتیت‌ها وجود دارد و بیش از ۵۰ درصد از آنها بنتونیت است [۲].

۱- بار الکتریکی MMT

بطور کلی بار الکتریکی در شبکه سیلیکات‌ها به گونه‌ای توزیع شده‌است که تعداد بارهای مثبت و منفی با هم برابر و ساختمان کانی از لحاظ الکتریکی خنثی باشد. نسبت حاصل از تقسیم ظرفیت کاتیون به تعداد آنیون‌های اطراف، نشان‌دهنده نقش این کاتیون برای خنثی نمودن بار منفی هر آنیون است. بار منفی باقیمانده و یا خنثی نشده توسط کاتیون‌های چندوجهی دیگر خنثی می‌شود [۱].

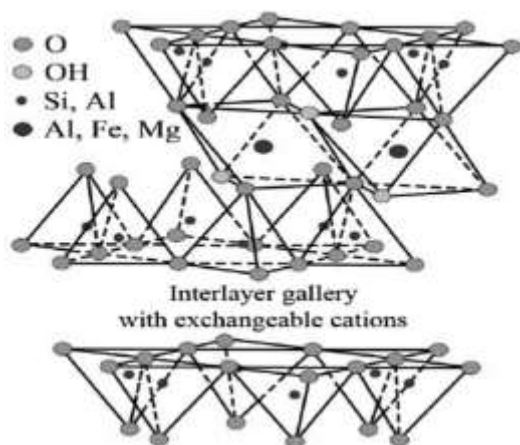
کانی‌های رسی بر اساس نوع بار به دو دسته تقسیم می‌شوند: (۱) رس‌های کاتیونی که دارای لایه‌های آلومینیوم سیلیکات با بار منفی هستند که کاتیون‌های فضای داخلی لایه‌ها، بار را به تعادل می‌رسانند. این دسته از رس‌ها در طبیعت گسترده هستند و MMT در این گروه قرار دارد.

(۲) رس‌های آنیونیک در طبیعت کمیاب می‌باشند و دارای لایه‌های هیدروکسید فلزی از نوع بروسیت با بار مثبت هستند که با آنیون‌ها و ملکول‌های آب داخلی به تعادل رسیده‌اند. رس‌های کاتیونی اساساً از مواد معدنی به دست می‌آیند و رس‌های آنیونی سنتز می‌شوند [۲].

۲- ساختار MMT

ورقه تتراهدرال شامل چهاروجهی‌های SiO_4 است که سه اکسیژن هر چهاروجهی با نزدیک‌ترین چهاروجهی همسایه به اشتراک گذاشته می‌شود. بطوریکه همگی در یک صفحه قرار دارند و یون اکسیژن چهارم آزاد است و می‌تواند با عناصر چندوجهی‌های دیگر پیوند دهد. این آرایش ورقه‌ای SiO_4 که در آن پلیمریزاسیون در دو بعد صورت می‌گیرد، مختص سیلیکات‌های ورقه‌ای می‌باشد. به این ترتیب تشکیل تتراهدرال می‌دهد (شکل ۱) [۱].

اگر یون Al^{+3} در داخل مکان‌های اکتاهدرال قرار گیرد، تشکیل دی‌اکتاهدرال می‌دهد. در ساختار ورقه‌ای دی-اکتاهدرال هر یون OH^- بین دو یون Al^{+3} قرار گرفته و بنابراین بار منفی آن بین دو یون Al^{+3} مجاور تقسیم می‌شود. بنابراین برای خنثی کردن بار الکتریکی یون Al^{+3} ، ۶ یون OH^- آن را احاطه می‌کنند و به این ترتیب ورقه دی-اکتاهدرال از لحاظ الکتریکی خنثی می‌شود [۱]. وقتی دو صفحه تتراهدرال یک صفحه اکتاهدرال را احاطه می‌کنند، سیلیکات ورقه ای ۲:۱ تشکیل می‌شود (شکل ۱) [۲].



^۱ Montmorillonite

شکل ۱- ساختار MMT [۳]

۳- مکان‌های فعال سطحی MMT

روی سطح MMT، مکان‌های فعالی وجود دارد که تعیین-کننده‌ی واکنش‌هایی است که باعث کاربردی شدن رس‌ها می‌شود. این نقاط فعال یا گروه‌های عملگرای سطحی بوسیله آرایش هندسی سطحی اتم‌های روی رس‌ها و ترکیبات شیمیایی آنها تعیین می‌شود. آنها بر اساس وضعیت قرارگیری (سطح یا لبه)، آرایش هندسی سطحی اتم‌ها، ترکیب شیمیایی و قابلیت دسترسی شرح داده می‌شوند [۲]. در بین این نقاط فعال چهار مورد اهمیت دارد:

۳-۱- جانشینی هم‌شکل

جانشینی یک کاتیون توسط کاتیون‌های دیگر با باری متفاوت را جانشینی هم‌شکل می‌گویند. از پیامدهای اصلی و مستقیم این فرایند ایجاد بار الکتریکی در ساختار MMT است. جایگزینی یک کاتیون توسط یک کاتیون با بار کمتر سبب ایجاد بار منفی اضافی می‌شود. عکس این حالت سبب ایجاد بار مثبت اضافی خواهد شد. این بار الکتریکی اضافی، توسط نزدیک‌ترین بار مخالف خنثی خواهد شد [۱].

جانشینی هم‌شکل با صفحات تتراهدرال و اکتاهدرال می‌تواند باعث ایجاد بار منفی سطحی شود که بوسیله کاتیون‌های تبادلی کننده هیدراته (اغلب Ca^{+2} ، Na^{+} ، Mg^{+2}) به تعادل می‌رسد. همچنین برای جذب مواد آلی باردار و قطبی، مکان جانشینی هم‌شکل در سیلیکات‌های ۲:۱ برای مثال روی تتراهدرال یا اکتاهدرال یک تأثیر مهم خواهد داشت [۲].

۳-۲- نقاط آب‌گریز

یکی از مکان‌های فعال، نقاط آب‌گریز است. جذب ملکول‌های آلی بر روی سطح MMT ناشی از آب‌گریز بودن سطح MMT می‌باشد. مهم‌ترین مثال از این گروه، تبادلی یونی کاتیون‌های آلی نظیر کاتیون‌های آمونیوم آلکیل روی MMT می‌باشد. حضور کاتیون‌های آلی بین لایه‌ها می‌تواند باعث جذب محلول آلی شود. ویژگی آب‌گریز بودن سطح MMT اصلاح شده (m-MMT) باعث جذب ترکیبات آلی

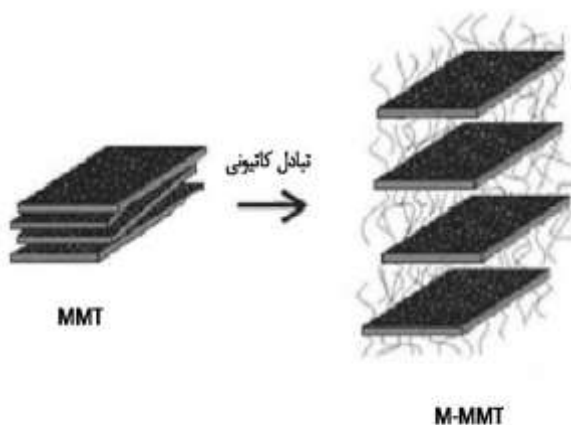
غیرقطبی می‌شود [۲]. یون‌های آلکیل آمونیوم انرژی سطحی MMT را کاهش می‌دهند در نتیجه مواد آلی با قطبیت‌های مختلف می‌توانند بین لایه‌های MMT جا داده شوند [۵].

۳-۳- لبه‌های ذرات

این نقاط، هیدروکسیل‌هایی مثل $SiOH$ ، $AlOH$ دارند که نقاط فعال برای جذب و وابسته به میزان pH هستند. بطوریکه بر اساس pH، محلول پروتونه و دیپروتونه می‌شود. در pH کم، این نقاط به دلیل جذب پروتون‌ها، بار مثبت ایجاد می‌کنند بطوریکه اسیدهای آلی و اکسی آنیون‌ها می‌توانند با نقاط باردار مثبت واکنش بدهند. با افزایش pH، این نقاط بار خنثی ایجاد می‌کنند و سرانجام در pH های خیلی بالا بار منفی ایجاد می‌شود. میزان مشارکت لبه‌ها در ظرفیت تبادل یونی بستگی به اندازه و شکل ذرات رس دارد. اگر ذرات، بزرگ باشد، ظرفیت تبادل یونی ذرات حداقل است و وقتی ذرات کوچک باشد مشارکت آنها زیاد می‌شود [۲].

۴- کاربرد MMT و m-MMT به عنوان جاذب:

برخی از MMT ها بوسیله سورفاکتانت‌های کاتیونی مثل آمونیوم چهارجزیبی اصلاح می‌شوند. فاصله لایه‌های رسی که اصلاح نشده‌اند، کم است و محیط داخل لایه ای آب‌گریز است. واکنش سورفاکتانت‌های آلی نه تنها محیط آب‌دوست را به آب‌گریز تغییر می‌دهد بلکه فاصله بین لایه‌ها را افزایش می‌دهد (شکل ۲) [۶].



شکل ۲- شماتیک تبادل کاتیونی در MMT و اصلاح آن [۶]

جاننشینی کاتیون‌های غیر آلی به جای کاتیون‌های آلی که در اثر تبادل کاتیونی اتفاق می‌افتد، منجر به حذف آلودگی‌های غیر آلی از آب می‌شود. چهار نوع از ترکیباتی که توسط رس‌های اصلاح شده حذف می‌شوند؛ ترکیبات آروماتیک، اسیدهای آلی، تری کلرواتیلن، علف کش، آفت کش و آلودگی‌های آنیونی است [۲]. مزایای MMT به عنوان جاذب، شامل ارزان، در دسترس بودن، بی‌خطر بودن برای محیط زیست، امکان استفاده مستقیم از آن به عنوان جاذب برای آلودگی‌های کاتیونی مختلف، راحتی اصلاح شدن آن، کاربردش برای محدوده وسیعی از آلودگی‌ها و ظرفیت جذب بهتر جاذب‌های بر پایه MMT می‌باشد [۷]. از MMT برای حذف محدوده وسیعی از آلوده‌کننده‌ها از جمله آلوده‌کننده‌های آلی هیدروفوب، رنگ‌های کاتیونی/آنیونی، کاتیون‌های فلزات سنگین، اکسی آنیون‌ها و نوکلئیدهای رادیواکتیو استفاده می‌شود [۷].

موسوی و همکاران (۲۰۰۶) از بنتونیت برای جذب ترکیبات فنلی از پساب زیتون به منظور کاهش غلظت آلوده‌کننده‌های فنلی استفاده کردند. برای افزایش قابلیت جذب بنتونیت، آن را با کاتیون‌های آمونیوم چهارجزیی اصلاح کردند که منجر به کاهش ۸۰ درصدی آلوده‌کننده‌ها شد [۸]. جاننشینی کاتیون‌های غیر آلی به جای کاتیون‌های آلی که در اثر تبادل کاتیونی اتفاق می‌افتد، منجر به حذف آلودگی‌های غیر آلی از آب می‌شود [۲]. کیم و همکاران (۲۰۰۶)، برای جذب فنل‌های آلی از am-MMT از هگزا دستیل تری‌متیل‌آمونیم استفاده کردند و از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ-پترسون برای آنالیز تک‌جزیی و از مدل‌های IAST و CLM برای آنالیز چندجزیی جذب استفاده نمودند [۹]. جانگ و همکاران (۲۰۰۴) با استفاده از MMT اصلاح شده با سورفاکتانت ستیل تری‌متیل‌آمونیم، جذب فنل از آب را در یک ستون بررسی کردند [۱۰].

۵- کاربرد MMT به عنوان حامل دارو

برای درمان موفقیت آمیز، یک دارو باید در مکان‌های مناسب در یک بازه زمانی طولانی تحویل داده شود، بطوریکه

فعالیت دارویی حداکثر باشد. توجه خاصی به بررسی کنترل سرعت رهاسازی دارو توسط حامل‌هایی که دارو داخل یک ماتریکس خنثی قرار گرفته شده است. یک گروه از حامل‌های دارو که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، مواد لایه‌دار است که ترکیبات درمانی را بین لایه‌هایش جا می‌دهد. تداخل دارو با مواد لایه‌دار، ترکیب آلی- غیر آلی ایجاد می‌کند که هر دو ویژگی غیر آلی میزبان و آلی مهمان را در یک ماتریکس حامل دارو دارا می‌باشد. یک ماده غیر آلی به عنوان میزبان MMT است که ساختار لایه‌ای دارند [۱۱].

گسترش مداوم سیستم تحویل دارو به خاطر نیاز به افزایش فعالیت درمانی و کاهش تأثیرات منفی است. یک گروه از حامل‌های دارو که در سال‌های اخیر به آن توجه شده است، مواد لایه‌دار است که پذیرنده ترکیبات آلی قطبی بین لایه‌هایشان هستند. به دلیل اینکه آزادسازی دارو در مواد لایه‌ای حاوی دارو قابل کنترل هستند، این مواد پتانسیل خوبی به عنوان میزبان تحویل دارو در رشته داروسازی دارند [۶].

اطلاعات حاصل از اثبات ایمن بودن MMT نشان می‌دهد که استفاده از آن در داروهای خوراکی، بدون خطر می‌باشد. همچنین برای رهاسازی کنترل شده بر پایه MMT، یکی از بهترین راه‌ها، استفاده از مولکول‌های آلی در داخل لایه‌های MMT می‌باشد [۱۲]. مونت موریلونیت کلسیم در درمان درد، زخم‌های باز، کولیت، اسهال، بواسیر، زخم معده، مشکلات روده ای، جوش صورت و پوست، کم‌خونی و مسائل دیگر استفاده می‌شود [۶]. از دیگر مزایای MMT این است بوسیله بدن جذب نمی‌شود و در طی فرایند هضم تأثیرات جانبی روی عملکرد روده، هضم و جذب غذاها ندارد. به دلیل ویژگی‌های برتر MMT از آن به عنوان حامل دارو، ویتامین، اسید آمینه استفاده می‌شود. مطالعات نشان داده است که ترکیب برخی داروها با MMT می‌تواند باعث

۶- کاربرد MMT در بسته بندی مواد غذایی

با توجه به گسترش استفاده از پلاستیک ها و مشکلات ناشی از آنها از جمله بازیافت، مطالعات زیادی به منظور تولید بسته بندی هایی که در زمان کوتاهی تجزیه می شوند، صورت گرفته است [۱۶].

به منظور افزایش رضایت مصرف کنندگان مواد غذایی، غذای تولید شده باید سالم، دارای کیفیت و ویژگی های حسی بالا، ارزان و با طول عمر نگهداری بالا باشد. بسته بندی که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است، نانوکامپوزیت های رس- پلیمر می باشد. ویژگی هایی نظیر قدرت مکانیکی بالا، کاهش وزن، افزایش مقاومت به گرما و بازدارندگی از آتش، و ویژگی های خوب دیواره در برابر اکسیژن، کربن دی اکسید، اشعه فرابنفش، رطوبت و بخارها و حفظ طعم در نوشیدنی ها با این نوع بسته بندی، دست یافتنی شده است [۱۷].

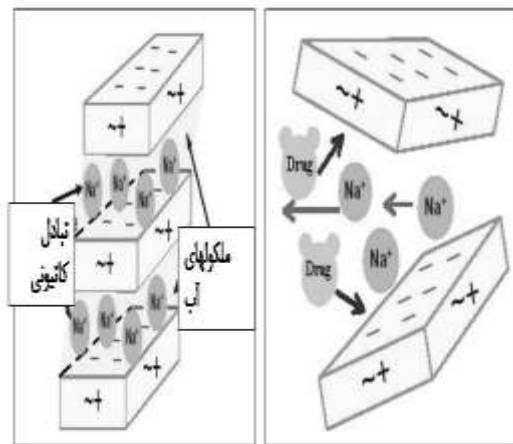
برای تولید نانوکامپوزیت های رس- پلیمر از کانی های رسی چند لایه استفاده می شود که برای این منظور اغلب محققان از MMT استفاده کرده اند. ضخامت لایه ها حدود ۱ نانومتر می باشد و نسبت طول به ضخامت در آنها بیش از ۱۰۰۰ بار است. در ترکیب MMT با پلیمر، معمولاً سه مدل آرایش برای MMT وجود دارد؛ الف) در حالت اول، پلیمر بین لایه های MMT قرار نمی گیرد. ب) در حالت دوم، لایه های داخلی MMT از هم فاصله می گیرد. پ) و حالت سوم به این صورت است که صفحات MMT بصورت تصادفی، کاملاً از هم جدا می شود. مورد آخر ایده آل است و دستیابی به آن در طی فرایند و سنتز سخت تر می باشد [۱۷] (شکل ۴).

پیشرفت روش تحویل دارو^۲، رهاسازی کنترل شده و مقاومت در برابر نور شود [۱۳].

مکانیسم های جذب MMT با بیوملکول ها از طریق واکنش های آب گریز، پیوند هیدروژنی، پروتونه کردن، تبادل لیگاند، تبادل یونی، پل کاتیونی و پل آبی است. برپایه این مکانیسم ها، بار داخلی MMT ها نقش مهمی در جذب و دفع بیوملکولها ایفا می کند. در بین واکنش ها، پل کاتیونی یکی از مهم ترین مکانیسم های جذب بیوملکول ها به MMT است (شکل ۳). برای مثال جذب DNA و RNA که بار منفی دارند و دافعه الکترواستاتیک بین سطوح MMT و DNA اتفاق می افتد، جذب بر پایه پل کاتیونی می باشد [۱۳]

گلباشی و همکاران (۲۰۱۶) از MMT به عنوان حامل ترکیبات فنلی استفاده نمودند بطوریکه ترکیبات فنلی موجود در عصاره پوسته انار را با استفاده از MMT جذب کرده و نانوکامپوزیت تولید کردند [۱۴].

جوشی و همکاران نیز (۲۰۰۹) از MMT به عنوان حامل ویتامین B₆ استفاده کردند و اثر زمان، دما، pH و غلظت اولیه را بررسی کردند. این ویتامین با موفقیت جذب سطحی MMT شد و به لایه های داخلی نیز نفوذ کرد [۱۵].

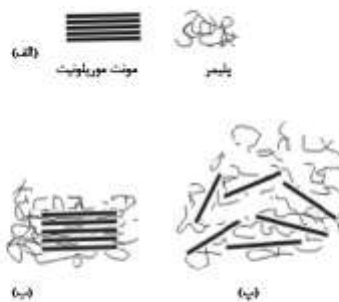


شکل ۳- تبادل یونی MMT با دارو [۲]

^۲ delivery

فاضلاب‌ها و حذف ترکیباتی نظیر فنل، رنگ‌ها، ترکیبات آروماتیک و غیره صورت گرفته است.

از عوامل دیگر آلوده کننده محیط زیست، ضایعات حاصل از بسته بندی های پلاستیکی می‌باشد. استفاده از رس هایی نظیر MMT، برای تولید نانوکامپوزیت فیلم‌ها و بسته بندی های مواد غذایی، نقش مهم آن‌ها را در صنعت غذا و کاهش آلودگی محیط زیست نشان می‌دهد. استفاده از این ترکیبات، به خاطر قیمت ارزان، در دسترس بودن و قابلیت اصلاح آسان به صرفه می‌باشد. همچنین علاوه بر ساختار آن، غیر سمی و بی خطر بودن آن، استفاده از آن را در صنایع دارویی به عنوان حامل دارو و بیومولکول‌ها ممکن ساخته است.



شکل ۴- شماتیک آرایش MMT در ترکیب با پلیمر [۱۷]

سسور و همکاران در سال ۲۰۱۷ با استفاده از رس اصلاح یافته، پلی کاپرولاکتون و کیتوزان، فیلم‌های بسته بندی ضد میکروبی و زیست تجزیه پذیر تهیه کردند [۱۸]. آولا و همکاران در سال ۲۰۰۵ ویژگی‌های ساختاری و مکانیکی بسته بندی‌های نشاسته- رس برای مواد غذایی را بررسی کردند. نتایج نشان داد نشاسته به خوبی در لایه های رس نفوذ کرده و همچنین نانوکامپوزیت تولید شده مقاومت مکانیکی خوبی دارد [۱۶].

پیریا و همکاران در سال ۲۰۱۴ از پلی لاکتیک اسید و m-MMT، نانوکامپوزیت‌هایی برای بسته بندی مواد غذایی تولید کردند که مقاومت مکانیکی خوبی از خود نشان داد. همچنین توسط آزمون های تماس نانوکامپوزیت با مواد غذایی، نشان دادند که قابلیت استفاده برای آنها را دارا می‌باشد [۱۹].

۸- نتیجه گیری کلی

علت اصلی کاربردی بودن MMT، ساختار لایه ای آن می‌باشد که آن را قادر به جذب ترکیبات مختلف می‌سازد. کاربرد آن به عنوان جاذب در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حائز اهمیت است چرا که فاضلاب‌های صنعتی یکی از عوامل مهم آلوده کننده محیط زیست به حساب می‌آیند. همچنین با اصلاح آن کارایی اش برای جذب ترکیبات خاص از یک محیط افزایش پیدا می‌کند. مطالعات زیادی برای تصفیه

منابع

[۱] خرمالی، ف.، تازیکه، ح.، ابطی، س. ع. و محمودی، ش.، کانی های رسی (ویژگی ها و شناسایی) ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، چاپ اول. ۱۳۹۱.

[۲] Xi Y., Synthesis, characterisation and application of organoclays, (Doctoral dissertation, Queensland University of Technology). ۲۰۰۶.

[۳] Almasri DA., Rhadfi T., Atieh M A., McKay G., Ahzi S., High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal, *Chemical Engineering Journal*. ۲۰۱۸, ۳۳۵, ۱-۱۲.

[۴] شادمان پ.، طوطی ف.، برقی م. ع.، بدیعی ع.، تغییر فاز مونت موریلونیت به زئولیت های سدیم دار در شرایط قلیایی هیدروترمال، دومین همایش ملی زمین شناسی و اکتشاف منابع شیراز. ۱۳۹۲.

[۵] حبیب نژاد، م.، نانو مواد (تعاریف، روش های تولید، خواص و کاربردها) ، انتشارات علمی شرکت پرس سانکو. ۱۳۸۶.

[۶] Patel HA., Somani RS, Bajaj HC, and Jasra RV., Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations,

from montmorillonite-vitamin B₁ hybrid, *Colloid and Polymer Science*. ۲۰۰۹, ۲۸۷(۹), ۱۰۷۱-۱۰۷۶.

[۱۶] Avella M., De Vlieger JJ., Errico ME., Fischer S., Vacca P., Volpe MG. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications, *Food chemistry*. ۲۰۰۵, ۹۳(۳), ۴۶۷-۴۷۴.

[۱۷] Ray S., Quek SY., Eastal A., Chen XD., The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging, *International Journal of Food Engineering*. ۲۰۰۶, ۲(۴).

[۱۸] Cesur S., Koroğlu C., Yalçın HT., Antimicrobial and biodegradable food packaging applications of polycaprolactone/organo nanoclay/chitosan polymeric composite films, *Journal of Vinyl and Additive Technology*. ۲۰۱۷.

[۱۹] Pereira M., Abreu AS., Oliveira M., Nobrega JM., Machado AV., Biodegradable nanocomposite for food packaging application, *XIV SLAP-Simpósio Latino Americano de Polímeros*. ۲۰۱۴, ۱-۴.

drug delivery vehicle and waste water treatment, *Bulletin of Materials Science*. ۲۰۰۶, ۲۹(۲), ۱۳۳-۱۴۵.

[۱۷] Zhu R., Chen Q., Zhou Q., Xi Y., Zhu J-x., He H., Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review, *Applied Clay Science*. ۲۰۱۶, ۱۲۳, ۲۳۹-۲۵۸.

[۱۸] Mousavi SM., Alemzadeh I., Vossoughi M., Use of modification bentonite for phenolic adsorption in treatment of olive oil mill wastewater, *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B, Engineering*. ۲۰۰۶, ۳۰, ۶۱۳-۶۱۹.

[۱۹] HUH J K., SONG D I., JEON YW., Sorption of phenol and alkylphenols from aqueous solution onto organically modified montmorillonite and applications of dual-mode sorption model, *Separation science and technology*. ۲۰۰۰, ۳۰(۲), ۲۴۳-۲۵۹.

[۱۰] Juang RS., Lin S. H., Tsao KH., Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of colloid and interface science*. ۲۰۰۴, ۲۶۹(۱), ۴۶-۵۲.

[۱۱] Kevadiya BD, Joshi GV., Patel HA., Ingole PG., Mody HM., Bajaj HC., Montmorillonite-alginate nanocomposites as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of vitamin B₁ and vitamin B₁₂, *Journal of biomaterials applications*. ۲۰۱۰, ۲۰(۲), ۱۶۱-۱۷۷.

[۱۲] Kevadiya, BD., Bajaj, HC., The layered silicate, montmorillonite (MMT) as a drug delivery carrier, *In Key Engineering Materials*. ۲۰۱۳, ۵۷۱, ۱۱۱-۱۳۲.

[۱۳] Alavijeh MA., Sarvi MN., Afarani ZR., Properties of adsorption of vitamin B₁₂ on nanoclay as a versatile carrier, *Food chemistry*. ۲۰۱۷, ۲۱۹, ۲۰۷-۲۱۴.

[۱۴] Golbashy M., Sabahi H., Allahdadi I., Nazokdast H., Hosseini M., Synthesis the Montmorillonite-pomegranate (Punicagranatum L.) peel polyphenols nanostructure as a drug delivery vehicle, *Biomedical and Pharmacology Journal*. ۲۰۱۶, ۹(۱), ۳۸۵-۳۹۲.

[۱۵] Joshi GV., Patel HA., Bajaj HC., Jasra RV., Intercalation and controlled release of vitamin B₁