



Semnan University



Research Article

Fast and Effective Removal of Iron (III) Ions from Aqueous Solutions Using Bentonite/Nanochitosan Nanocomposite

Somayeh Heydari*

Department of Chemistry, University of Torbat-e Jam, Torbat-e Jam, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 29/May/2023

Revised: 26/Aug/2023

Accepted: 28/Aug/2023

Keywords:

Bentonite, Nanochitosan, Iron (III), Adsorption Isotherm, Kinetic

ABSTRACT

In this research, bentonite/nanochitosan nanocomposite was synthesized and used as an adsorbent to remove iron (III) ions from aqueous solutions. The structural features and morphology of the nanocomposite surface were evaluated using FT-IR, XRD, and SEM methods. The effect of important parameters on the removal of iron (III) ions, including the effect of pH, contact time, and the amount of adsorbent was investigated, and the highest removal efficiency of 99% was obtained in the amount of adsorbent of 0.003 g, pH = 4, and contact time of 20 min. investigation of adsorption isotherms showed that the Langmuir model had the best agreement with the equilibrium data and the maximum adsorption capacity was determined to be 333.33 mg g⁻¹ of the adsorbent. According to kinetic studies, the removal process of iron (III) ions by nanocomposite follows the pseudo-second order kinetic model and the removal rate is high. Based on the findings, bentonite/nanochitosan nanocomposite with advantages such as high absorption capacity, short reaction time and compatibility with the environment, is an effective and strong adsorbent in removal of iron (III) ions from aqueous solutions.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.30718.2179>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: s.heydari@tjamcaas.ac.ir

How to cite this article: Heydari, S. (2024). Fast and effective removal of iron (III) ions from aqueous solutions using bentonite/nanochitosan nanocomposite. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 275-292. (in Persian)

حذف سریع و موثر یون‌های آهن (III) از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت

بنتونیت / نانوکیتوسان

سمیه حیدری*

گروه شیمی، مجتمع آموزش عالی تربت جام، تربت جام، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۳/۰۸	در این تحقیق نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان تهیه شد و به عنوان جاذب برای حذف یون‌های آهن (III) از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی سطح نانوکامپوزیت با استفاده از روش‌های XRD، FT-IR و SEM ارزیابی شد. تاثیر پارامترهای مهم بر حذف یون‌های آهن (III) از جمله اثر pH، اثر زمان تماس و اثر مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین راندمان حذف در مقدار جاذب ۰/۰۳ گرم بر گرم جاذب تعیین شد. pH= ۴ و زمان تماس ۲۰ دقیقه برابر ۹۹ درصد بدست آمد. بررسی همدم‌های جذب نشان داد که مدل لانگمیر بهترین تطابق را با داده‌های تعادلی داشته و بیشترین ظرفیت جذب، ۳۳۳/۲۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب تعیین شد. طبق مطالعات سینتیک، فرآیند حذف یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت از مدل سینتیک شبه مرتبه دو تبعیت کرده و سرعت حذف بالا است. بر اساس یافته‌ها، نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان با مزایایی از قبیل ظرفیت جذب بالا، زمان واکنش کوتاه و سازگاری با محیط زیست، یک جاذب کارآمد و قوی در حذف یون‌های آهن (III) از محلول‌های آبی است.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۰۴	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۰۶	
کلمات کلیدی: بنتونیت، نانوکیتوسان، آهن (III)، ایزوترم جذب، سینتیک.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.30718.2179>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

با افزایش جمعیت و تشدید فعالیت‌های صنعتی، شهری و کشاورزی، آلودگی محیط زیست یکی از بزرگترین نگرانی‌های جوامع بشری شده است. در این میان فلزات سنگین از متداول‌ترین منابع آلودگی هستند که از طریق پساب‌های صنعتی وارد محیط زیست شده و سلامت انسان و سایر موجودات زنده را به خطر می‌اندازند [۱]. این فلزات اثراتی مهلک بر حیات داشته و از طریق دفع پسماندها در کانال‌های آب، وارد زنجیره غذایی می‌شوند. تجمع فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن سبب افزایش غلظت در بدن شده که منجر به اثرات جهش زا و زیان بار فیزیولوژیک می‌گردد [۲]. آهن یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین است که به دلیل قیمت کم و سختی بالا به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شود. این فلز در مقادیر کم، یکی از عناصر ضروری برای بدن محسوب می‌گردد، اما مقادیر زیاد آن در انسان باعث ناراحتی و زخم معده، عقب ماندگی ذهنی، آسیب کبدی و مغزی می‌شود [۳]. مقادیر بیش از حد یون آهن (III) در منابع آبی باعث بروز مشکلاتی در طعم و بو شده و سبب ایجاد بستر مناسب جهت رشد باکتری‌ها می‌گردد [۴]. همچنین این یون با افزایش در سختی آب، منجر به

کاهش فشار در پمپ‌ها و گرفتگی لوله‌ها شده و باعث خوردگی و رسوب در سیستم توزیع آب می‌شود. برای جلوگیری از چنین مشکلاتی، سازمان بهداشت جهانی مقادیر کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر را به عنوان مقادیر مجاز این یون اعلام کرده است [۵]. در صورتی که فاضلاب حاصل از صنعت آهن/ فولاد، معدن و فرآوری فلزات در صنایع به ترتیب دارای غلظت یون آهن ۸۰۰، ۹۵۰۰۰-۵ (III) و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر است [۶]. بنابراین مهم است که این یون از فاضلاب‌های صنعتی حذف شده و یا غلظت آن در حد مجاز کاهش یابد. فرآیند جذب از بهترین روش‌ها در حذف فلزات سنگین است که به دلیل بازده بالا، هزینه کم، کاربرد ساده و مؤثر، سرعت فرآیند و انعطاف‌پذیری طراحی، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و امکان بازیافت جاذب، به طور گسترده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۷-۱۰]. در میان انواع جاذب‌های مورد استفاده در این روش، بنتونیت به دلیل هزینه کم و سازگاری با محیط زیست کاربرد بسیار یافته است. بنتونیت یک سیلیکات طبیعی است که عمده‌ترین کانی تشکیل دهنده آن مونتموریلونیت است که خواص آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این جاذب با ظرفیت قابل توجه تبادل یون، پایداری مکانیکی مناسب، ضریب تخلخل و مساحت سطح ویژه بالا و اندازه کوچک ذرات از موثرترین جاذب‌ها در حذف یون‌های فلزات سنگین به شمار می‌رود [۱۱]. از طرفی اصلاح بنتونیت با مواد مختلف، ظرفیت و سرعت جذب آن را افزایش داده است. مطالعات زیادی در زمینه کاربرد بنتونیت اصلاح شده در حذف فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های محیطی انجام شده است [۱۲-۱۴]. به عنوان مثال برخی پلیمرهای زیستی با گروه‌های عاملی فراوان به دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین، برای اصلاح بنتونیت استفاده شده‌اند [۱۵-۱۷].

کیتوسان به عنوان فراوان‌ترین آمینوپلی‌ساکارید در طبیعت، به دلیل داشتن تعداد زیادی گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل، زیست تخریب‌پذیری، توانایی جذب بالا، عدم سمیت، قیمت مناسب، واکنش‌پذیری شیمیایی خوب و زیست‌سازگاری به عنوان یک بیوپلیمر مناسب در حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی بکار گرفته شده است [۱۸]. با کاهش اندازه ذرات کیتوسان تا ابعاد نانو و افزایش در مساحت سطح، مکان‌های فعال زیاد شده و ظرفیت جذب فلزات و سینتیک حذف افزایش می‌یابد. نانوذرات حاصل با ساختار منظم و واکنش‌پذیری بالا، قابلیت زیادی در حذف یون‌های فلزات سنگین دارند [۱۹].

هدف تحقیق حاضر، بررسی جذب یون‌های آهن (III) از محلول‌های آبی توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان می‌باشد. در این مطالعه ابتدا نانوکامپوزیت تهیه شد و سپس ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی سطح آن با استفاده از روش‌های ^۱ FT-IR، ^۲ XRD و ^۳ SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از آن اثر پارامترهای موثر در جذب یون آهن (III) توسط

^۱ Fourier Transform Infrared

^۲ X-Ray Diffraction

^۳ Scanning Electron Microscopen

نانوکامپوزیت بررسی و بهینه سازی شدند. در نهایت، ایزوترم‌های مهم جذب سطحی و سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- معرفی‌ها و مواد شیمیایی

کیتوسان و سدیم تری پلی فسفات (TPP)^۱ از شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند. بنتونیت از شرکت زرین خاک قاین تهیه شد. محلول استاندارد یون‌های آهن (III) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از شرکت کم لب بلژیک خریداری شد و با رقیق کردن محلول اولیه با حجم‌های مناسب از آب دو بار تقطیر، محلول‌های با غلظت مورد نیاز بدست آمد. تنظیم pH محلول‌ها با استفاده از NaOH و HNO₃ یک دهم مولار انجام شد.

۲-۲- تجهیزات و دستگاه‌ها

به منظور بررسی ساختار سطحی بنتونیت و نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN, MIRA3 ساخت کشور چک استفاده شد. فاز کریستالی نمونه‌ها با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips X-ray diffractometer, Siemens D-5000 ساخت کشور آلمان تعیین شد. گروه‌های عاملی نمونه‌ها با استفاده از طیف سنج مادون قرمز (FT-IR) مدل AVATAR 370 ساخت کشور آمریکا تعیین گردید. برای تعیین غلظت یون‌های آهن (III) از طیف سنج جذب اتمی^۲ (AAS) مدل SavantAA استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از یک pH متر مدل 827 ساخت کمپانی Metrohm سوئیس استفاده شد. مخلوط‌ها بر روی یک همزن مغناطیسی مدل C-MAG HS 10 ساخت کمپانی IKA آلمان به هم زده شدند.

۲-۳- تهیه نانوکیتوسان

در این تحقیق از روش ژل شدن یونی^۳ برای تهیه نانوذرات کیتوسان استفاده شد [۲۰]. بدین منظور ۱ گرم کیتوسان در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید استیک ۲ درصد (حجمی / حجمی) توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. سپس محلولی شامل ۰/۸ گرم سدیم تری پلی فسفات در آب مقطر به صورت قطره قطره و آهسته به محلول در حال هم خوردن کیتوسان اضافه شد و به مدت دو ساعت در دمای محیط هم خورد. امولسیون شیری حاصل به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. نانوذرات حاصل چندین مرتبه با آب دو بار تقطیر شستشو داده شده و در نهایت در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند.

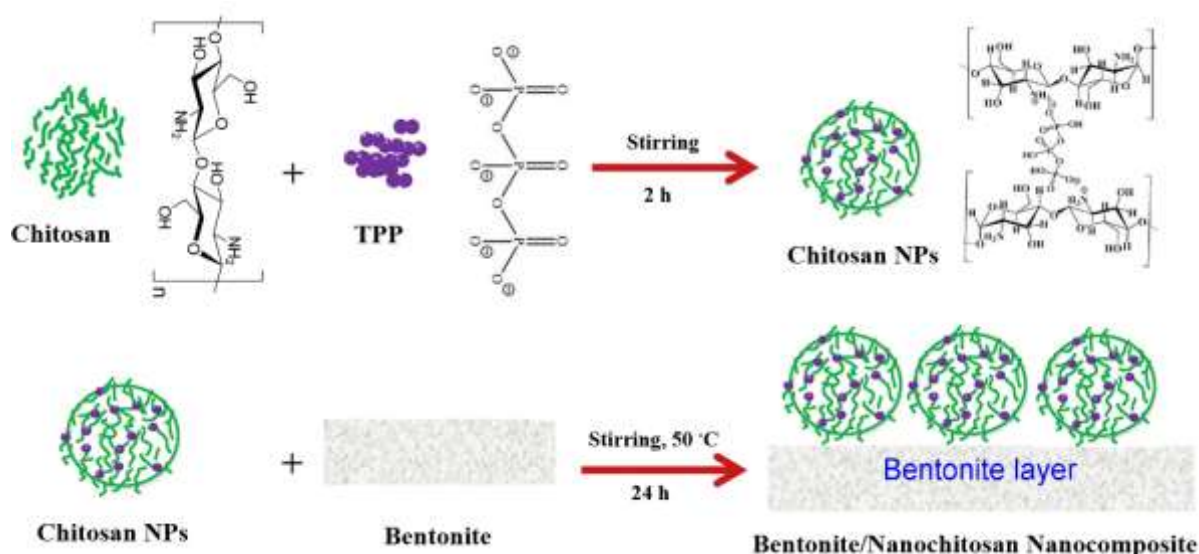
¹ Sodium tripolyphosphate

² Atomic Absorption Spectrophotometry

³ Ionotropic Gelation

۲-۴- تهیه نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان

۱ گرم بنتونیت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شده و به مدت ۱۲ ساعت همزده شد. سپس ۲/۵ گرم نانوکیتوسان در ۲۵۰ میلی لیتر محلول اسید استیک ۱ درصد (حجمی/حجمی) به صورت قطره قطره و آهسته به آن اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به طور مداوم با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از آن بنتونیت پوشش داده شده با نانوکیتوسان توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا و چندین مرتبه با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. در نهایت نانوکامپوزیت تهیه شده در دمای محیط به مدت ۳ روز خشک شد. مراحل سنتز نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان در شماتیک ۱ نشان داده شده است.



شماتیک ۱. سنتز نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان

۲-۵- آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته

در این تحقیق، میزان جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان در سیستم ناپیوسته بررسی شد. بدین منظور ۰/۰۰۳ گرم جاذب به ۱۰ میلی لیتر محلول یون‌های آهن (III) با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۴ اضافه شده و در دمای محیط و تاریکی به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. در نهایت به منظور جداسازی ذرات جاذب، نمونه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و فاز محلول عاری از ذرات جاذب با طیف سنج جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفت. میزان یون‌های آهن (III) جذب شده و ظرفیت جذب تعادلی طبق معادلات زیر تعیین شدند:

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

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

که در این روابط، q_e میزان یون‌های آهن (III) جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل برحسب میلی گرم یون جذب شده بر گرم جاذب، R (%) برابر درصد حذف یون فلزی توسط جاذب، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی یون موجود در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، V برابر حجم محلول بر حسب لیتر و W جرم جاذب بر حسب گرم است.

۲-۶- همدمای جذب

در این مطالعه به منظور درک مکانیسم فرآیند جذب، همدمای لانگمیر و فروندلیچ بررسی شدند [۲۱ و ۲۲]. رابطه جذب لانگمیر به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m \quad (3)$$

که در این رابطه، q_m حداکثر یون فلزی جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل برحسب میلی گرم یون جذب شده بر گرم جاذب و b ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی گرم است. مدل لانگمیر نشان‌دهنده جذب تک لایه در سطح جاذب است. همدمای فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (4)$$

که در این معادله، k_f ثابت فروندلیچ بر حسب میلی گرم یون فلزی جذب شده در واحد گرم جاذب (ظرفیت جذب) و $1/n$ شدت جذب است. مدل فروندلیچ برای بیان سیستم‌های ناهمگن استفاده شده و نشانگر جذب چندلایه در سطح جاذب می‌باشد. مطالعه همدمای جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیتوسان تحت شرایط $pH=4$ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد. ۰/۰۰۳ گرم جاذب به ۱۰ میلی لیتر محلول یون‌های آهن (III) با غلظت‌های متفاوت اضافه شد و نمونه‌ها در تاریکی به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شدند. پس از سانتریفیوژ و جدا شدن جاذب، غلظت تعادلی یون‌های آهن (III) در مایع رویی^۱ توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

۲-۷- سینتیک جذب

به منظور پیش‌بینی پارامترهای سینتیک جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیتوسان، مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بکار برده شد [۲۳ و ۲۴]. این مدل‌ها به ترتیب با معادلات زیر نشان داده می‌شوند:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (6)$$

¹ Supernatant

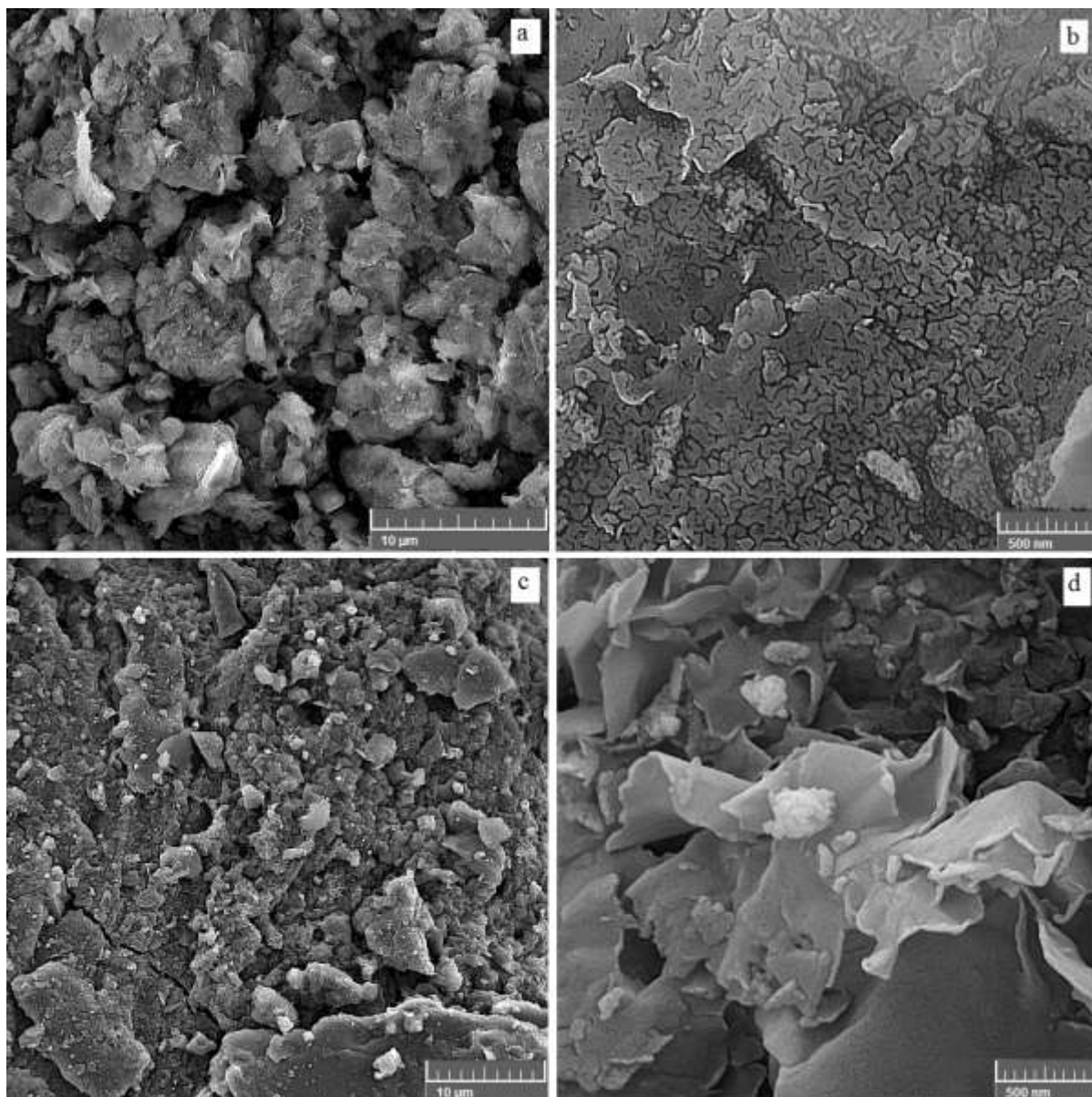
که در این روابط، q_e و q_t میزان یون فلزی جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم در حالت تعادل و در زمان t ، t زمان بر حسب دقیقه، k_1 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول بر حسب یک بر دقیقه و k_2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی گرم بر دقیقه است.

جهت بررسی سینتیک واکنش، جذب یون‌های آهن (III) توسط جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و در فواصل زمانی ۳۰-۵ دقیقه مطالعه شد. بدین منظور ۰/۰۰۳ گرم جاذب به ۱۰ میلی لیتر محلول یون‌های آهن (III) با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر و $pH=4$ اضافه شد و نمونه‌ها در تاریکی هم زده شدند. پس از سپری شدن زمان مورد نظر، نمونه‌ها سانتریفیوژ شده و غلظت تعادلی یون‌های آهن (III) در مایع رویی توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

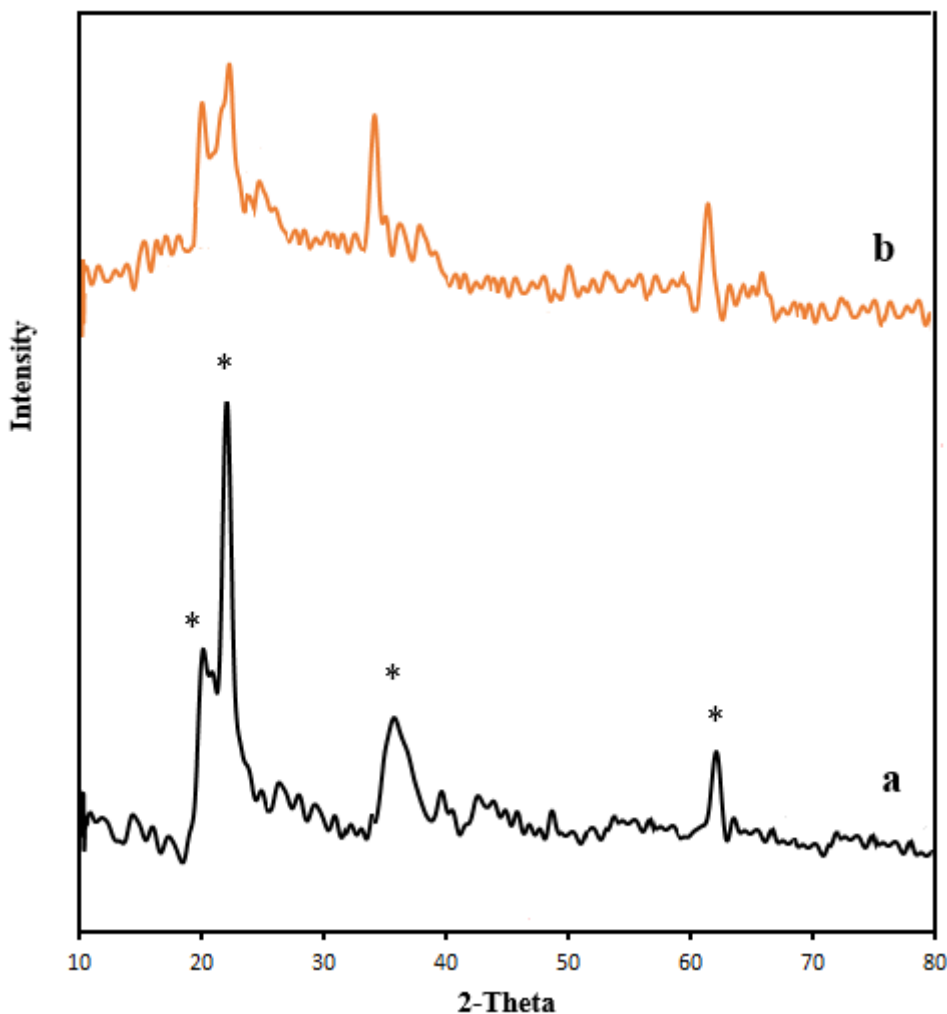
۳-۱- شناسایی جاذب

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بنتونیت و نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیتوسان در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل (a-۱) و (b-۱) ملاحظه می‌شود بنتونیت دارای ساختاری لایه‌ای با طبیعت متخلخل می‌باشد. شکل (c-۱) و (d) تصویر SEM مربوط به بنتونیت/نانوکیتوسان را نشان می‌دهد که نانوذرات کیتوسان در سطح و بین لایه‌های بنتونیت قرار گرفته و سبب تغییر در ساختار آن شده است. نتایج نشان می‌دهد که حضور نانوکیتوسان، تخلخل و سطح موثر بنتونیت را تا حد قابل ملاحظه‌ای افزایش داده است.



شکل ۱. تصاویر SEM بنتونیت (a, b) و بنتونیت/نانوکیٹوسان (c, d)

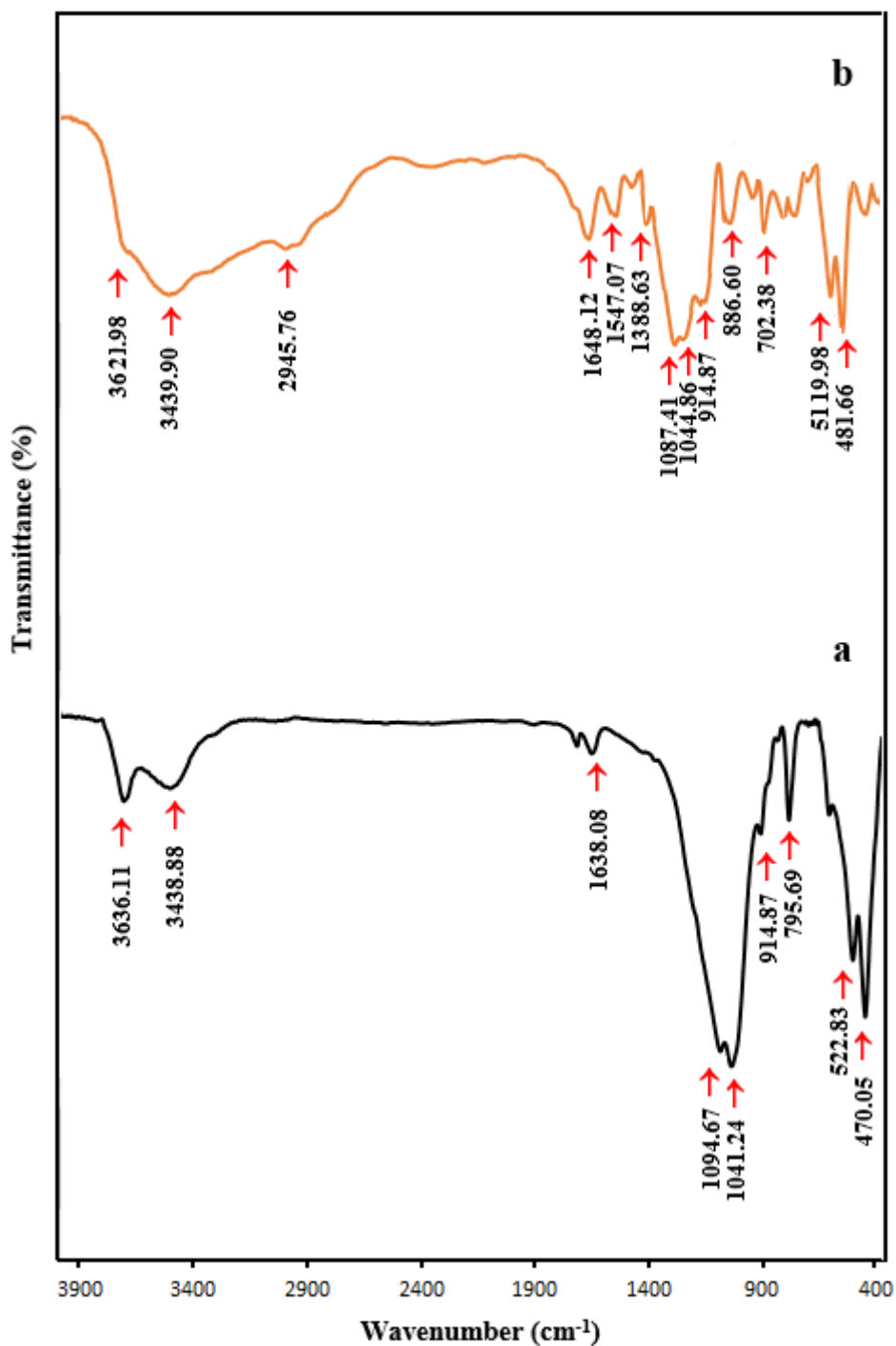
در شکل ۲ الگوی تفرق اشعه ایکس بنتونیت و بنتونیت/نانوکیٹوسان نشان داده شده است. برای نمونه بنتونیت در شکل (۲-۲) (a)، پیک‌های قوی در ۲θ برابر با ۱۹/۸، ۲۱/۸، ۳۶/۰ و ۶۲/۵ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۰) و (۳۰۰) می‌باشند [۲۵]. بر طبق نتایج طیف مربوط به بنتونیت/نانوکیٹوسان در شکل (۲-۲b)، طی فرایند اصلاح بنتونیت با نانوکیٹوسان، تغییری در ساختار بنتونیت ایجاد نشده و در طیف هر دو جاذب، پیک‌های مشابه دیده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که ضمن پوشش بنتونیت با نانوکیٹوسان، فاز بنتونیت تغییر نکرده است. قابل توجه است که با مقایسه طیف پراش اشعه ایکس بنتونیت/نانوکیٹوسان با بنتونیت مشخص می‌شود که شدت برخی نقاط اوج در طیف پراش اشعه ایکس بنتونیت/نانوکیٹوسان در مقایسه با بنتونیت کاهش یافته که نشان دهنده حضور نانوکیٹوسان در ساختار بنتونیت می‌باشد.



شکل ۲. الگوی XRD بنتونیت (a) و بنتونیت / نانوکیتوسان (b)

شکل ۳ طیف IR مربوط به بنتونیت و بنتونیت/نانوکیتوسان را نشان می‌دهد. در طیف بنتونیت (شکل ۳-ا)، باند جذبی مشاهده شده در $3436/11$ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی $Al-OH$ و $Si-OH$ است. نوسان کششی مربوط به OH -آب موجود در بنتونیت در $3438/88$ بر سانتی‌متر ظاهر می‌شود، در حالی که نوسان خمشی $H-OH$ مربوط به آب در موقعیت $1638/08$ بر سانتی‌متر واقع شده است. باندهای جذبی در $1094/67$ و $1041/24$ بر سانتی‌متر به ترتیب نشان‌دهنده نوسانات کششی و کشوردیناسیون $Si-O$ در گروه‌های $Si-O-Si$ می‌باشد. ارتعاشات خمشی $Si-O-Si$ و $Si-O-Al$ به ترتیب در موقعیت $522/83$ و $470/05$ بر سانتی‌متر قرار گرفته است. باند جذبی در $914/87$ بر سانتی‌متر به ارتعاش خمشی OH در $Al-Al-OH$ مربوط بوده و نوار جذبی $795/69$ بر سانتی‌متر را می‌توان به نوسان کششی $Si-O$ نسبت داد. در طیف نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیتوسان (شکل ۳-ب)، نوار جذبی پهن در $3439/90$ بر سانتی‌متر به نوسانات کششی گروه‌های OH و NH_2 نسبت داده می‌شود، در صورتی که نوار جذبی در $2945/76$ بر سانتی‌متر مربوط به نوسان کششی متقارن $C-H$ است. نوارهای مشاهده شده در $1648/12$ و $1547/07$ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به گروه‌های $CONH_2$ و NH_2 است که نشان‌دهنده اندرکنش بین گروه‌های NH_3^+

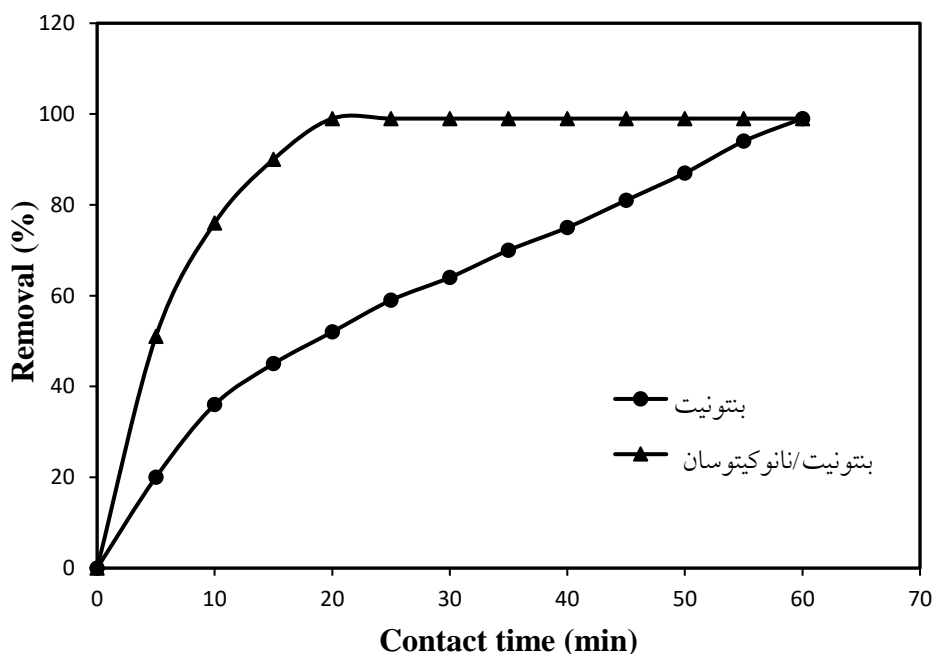
کیتوسان و گروه‌های فسفات در TPP می‌باشد [۲۶]. نتایج حاصل از طیف نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان مؤید حضور نانوذرات کیتوسان در بستر بنتونیت می‌باشد.



شکل ۳. طیف IR بنتونیت (a) و بنتونیت/ نانوکیتوسان (b)

۳-۲- بررسی کارایی جاذب

در این مرحله از آزمایش به منظور بررسی کارایی جاذب، میزان حذف یون‌های آهن (III) توسط بنتونیت و نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایشات با افزایش 0.003 گرم جاذب به 10 میلی لیتر محلول یون‌های آهن (III) با غلظت 50 میلی گرم بر لیتر با $pH=4$ انجام گرفت. همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود، در مدت زمان 20 دقیقه 99 درصد یون‌های آهن توسط کامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان حذف می‌شوند، در صورتی که در این مدت راندمان حذف توسط بنتونیت 52 درصد است. اگرچه بنتونیت می‌تواند 99 درصد یون‌های آهن (III) را در مدت زمان 60 دقیقه حذف کند، اما سرعت حذف یون‌ها در نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان سریعتر از بنتونیت بوده و فرایند جذب در زمان کوتاهتری به تعادل می‌رسد. این امر به دلیل افزایش سطح موثر جاذب و نیز برهمکنش‌های قوی بین گروه‌های عاملی سطح و یون‌های آهن می‌باشد.

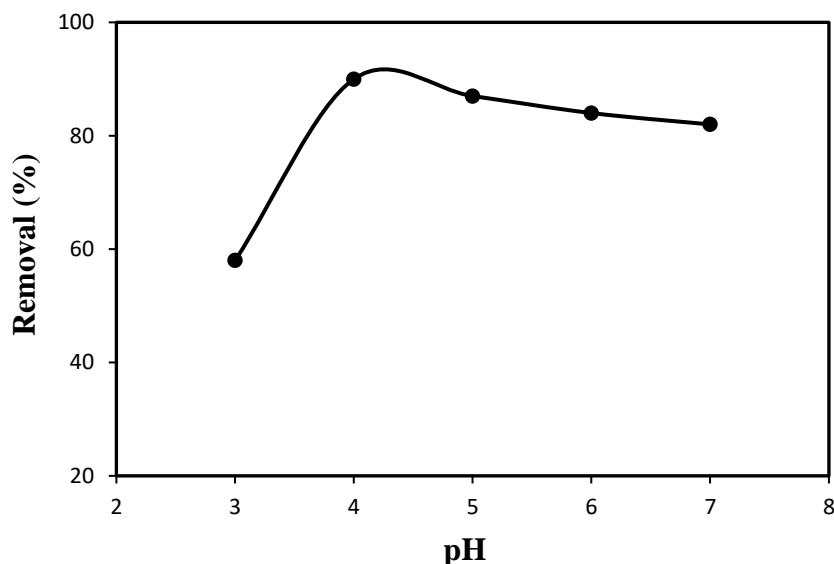


شکل ۴. تاثیر نوع جاذب بر میزان حذف یون‌های آهن (III) (مقدار جاذب 0.003 گرم، غلظت اولیه 50 میلی‌گرم بر لیتر و $pH=4$)

۳-۳- تعیین شرایط بهینه حذف توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان

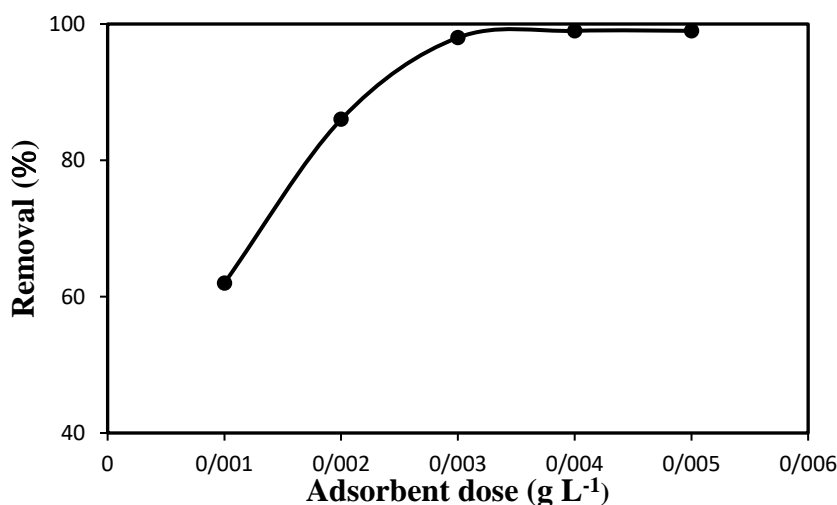
pH یکی از مهم‌ترین پارامترها در حذف فلزات سنگین است که روی میزان و نوع بار سطحی جاذب و آلاینده تاثیر گذاشته و باعث تغییر در راندمان جذب می‌شود. در این مطالعه تاثیر pH بر درصد حذف یون‌های آهن (III) در محدوده pH ۳ تا ۷ بررسی شد. آزمایش‌ها در مدت زمان 20 دقیقه، مقدار جاذب 0.002 گرم، و غلظت یون‌های آهن (III) 50 میلی گرم بر لیتر انجام شدند. همانطور که از شکل ۵ پیداست با افزایش pH محلول از 3 به 4 راندمان حذف افزایش یافته و با افزایش بیشتر pH از 4 تا 7 درصد حذف کاسته می‌شود. در محیط‌های به شدت اسیدی، گروه‌های عاملی در سطح جاذب مثل گروه‌های آمین و

هیدروکسی پروتون دار شده و میزان جذب یون‌های آهن کاهش می‌یابد. با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کاهش یافته و با کمتر شدن رقابت بین یون‌های هیدروژن و یون‌های آهن برای مکان‌های فعال جذبی، یون‌های آهن بیشتری در سطح جاذب جذب می‌شوند. در pH بیشتر از ۴، یون‌های آهن شروع به رسوب دادن به صورت هیدروکسید نموده و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد. بنابراین pH= ۴ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۵. تاثیر pH بر میزان حذف یون‌های آهن (III) (مقدار جاذب ۰/۰۰۲ گرم، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۰ دقیقه)

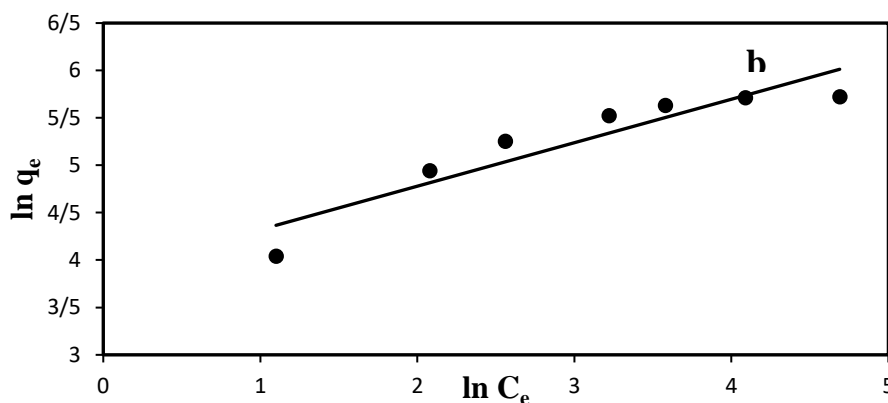
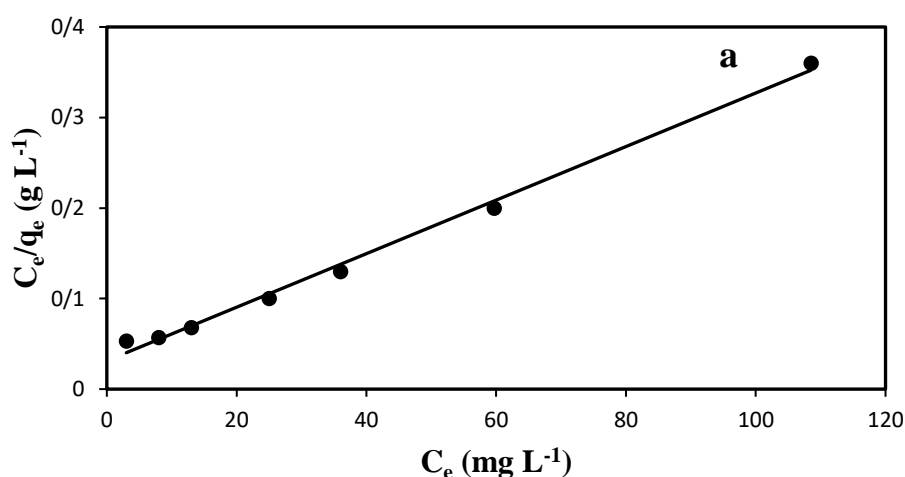
شکل ۶ تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف یون‌های آهن (III) را نشان می‌دهد. بر طبق نتایج، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۳ گرم راندمان حذف از ۶۲ درصد به ۹۹ درصد افزایش یافته و بعد از آن ثابت مانده است. با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۰۰۳ گرم، مکان‌های فعال بیشتری در اختیار یون‌های آهن قرار گرفته و درصد حذف افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر مقدار جاذب از ۰/۰۰۳ گرم، به دلیل اشباع شدن سطح جاذب، راندمان حذف ثابت می‌ماند.



شکل ۶. تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف یون‌های آهن (III) (غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH= ۴ و زمان تماس ۲۰ دقیقه)

۳-۴- مطالعه همدمای جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیتوسان

مطالعه در زمینه همدمای جذب نحوه تعامل بین سطح جاذب و گونه جذب شونده را توصیف کرده و روشی موثر در بررسی ارتباط بین مقدار گونه جذب شده در فاز مایع بر سطح جاذب در حالت تعادل و در دمای ثابت است. در واقع همدمای جذب، مشخصات سطح و وابستگی جاذب و ظرفیت جذب گونه جذب شونده را مشخص کرده و اطلاعات مهمی برای طراحی هر چه بهتر یک سیستم جاذب در اختیار می‌گذارد. در این تحقیق از دو همدمای لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد که نتایج آن در شکل ۷ و جدول ۱ آورده شده است. بر طبق نمودار و مقادیر ضریب همبستگی R^2 در جدول، جذب تعادلی یون‌های آهن (III) در سطح نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیتوسان از مدل تک‌لایه لانگمیر پیروی کرده و گروه‌های عاملی در ساختار جاذب به صورت یکنواخت و همگن روی سطح آن توزیع شده‌اند. مقدار ثابت لانگمیر بدست آمده کمتر از واحد است که جذب موثر یون‌های آهن توسط جاذب را نشان می‌دهد. برای همدمای فروندلیچ، مقدار n برابر $2/18$ لیتر بر گرم بدست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب است. بر طبق نتایج بدست آمده بیشترین ظرفیت جذب برابر $333/33$ میلی‌گرم بر گرم جاذب است که نشان‌دهنده کارایی بالای جاذب می‌باشد.



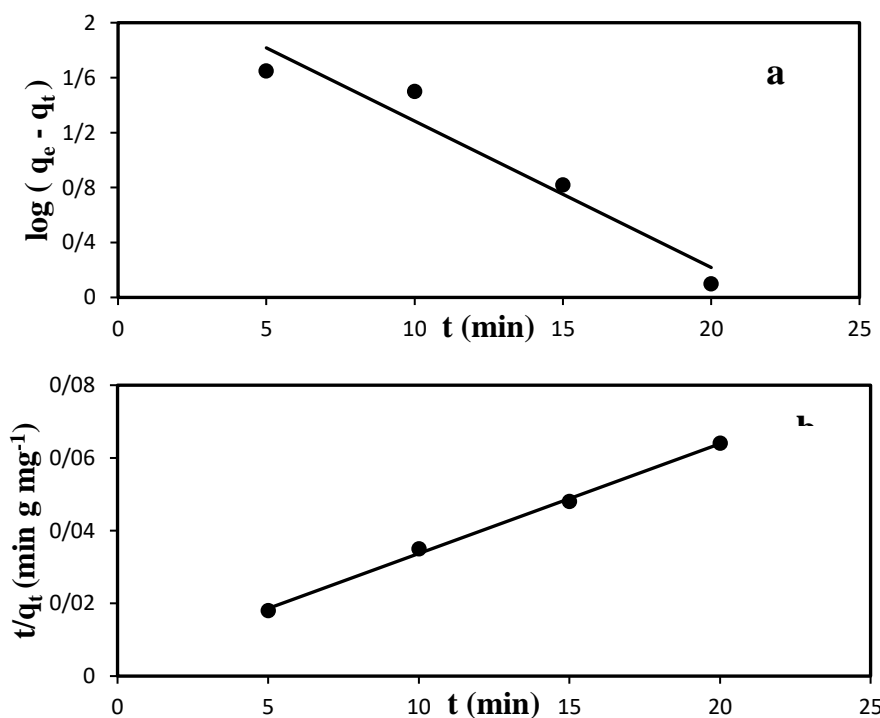
شکل ۷. همدمای لانگمیر (a) و فروندلیچ (b) برای جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیتوسان (مقدار جاذب $0/003$ گرم، 4 pH=، زمان تماس 20 دقیقه و دما 25 درجه سلسیوس)

جدول ۱: پارامترهای ایزوترهای جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n (L/g)	R^2
۳۳۳/۳۳	۰/۰۹۶	۰/۹۹۵	۴۷/۵۵	۲/۱۸	۰/۸۶۳

۳-۵- مطالعه سینتیک جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان

یکی از مهم‌ترین عوامل در طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت فرایند جذب است که توسط سینتیک واکنش کنترل می‌شود. سینتیک واکنش مکانیسم آن را تحت تاثیر قرار داده و به خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب بستگی دارد. نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان در شکل ۸ و پارامترهای سینتیک بدست آمده از برازش این دو مدل در جدول ۲ آورده شده است. ضریب همبستگی سینتیک جذب یون‌های آهن (III) با استفاده از مدل شبه مرتبه اول کمتر از مدل شبه مرتبه دوم می‌باشد. همچنین در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، اختلاف بزرگی در ظرفیت جذب تعادلی بین مقدار آزمایشی و مقدار محاسبه شده وجود دارد. اما در مدل شبه مرتبه دوم، مقدار ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده به مقدار تجربی نزدیک‌تر است. بنابراین مدل شبه مرتبه دوم در تشریح سینتیک جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان در نظر گرفته می‌شود. بر طبق نتایج، جذب یون‌های آهن در سطح جاذب ممکن است از نوع جذب شیمیایی باشد که شامل نیروهای والانس از طریق تبادل یا به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها بین جاذب و جذب شونده می‌باشد [۲۷].



شکل ۸. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (a) و شبه مرتبه دوم (b) برای جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/نانوکیوسان (مقدار جاذب ۰/۰۳ گرم، pH=۴، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما ۲۵ درجه سلسیوس)

جدول ۲. پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های آهن (III) توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان

Experimental data		Pseudo-first order model		Pseudo-second order model		
$q_{e,exp}$ (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 ($\times 10^{+2}$ g/mg min)	R^2
۳۳۰/۱۲	۲۲۳/۸۷	۰/۲۴۵۵	۰/۹۳۸۴	۳۳۱/۵۲	۰/۲۶۰۰	۰/۹۹۷۸

۳-۶- مقایسه عملکرد جذب تهیه شده با سایر جاذب‌ها

به منظور مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان، میزان حذف یون‌های آهن (III) در شرایط بهینه با سایر جاذب‌ها مقایسه شد. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت تهیه شده نسبت به سایر جاذب‌ها توانایی بسیار بالا در حذف یون‌های آهن (III) دارد که این ظرفیت بالا به دلیل تخلخل و سطح موثر زیاد و نیز حضور مقادیر فراوان گروه‌های آمین و هیدروکسی در ساختار نانوکامپوزیت طراحی شده می‌باشد [۳۲-۲۸].

جدول ۳. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در حذف یون‌های آهن (III)

مرجع	q_m (mg/g)	جاذب
۲۸	۱۶/۶۵	بنتونیت
۲۹	۶۶/۲۰	کیتوسان اصلاح شده با پیریدین
۳۰	۹۸	زئولیت
۳۱	۱۰۴	چارچوب فلزی- آلی مبتنی بر آلومینیوم
۳۲	۲۰۰	خاک اره اصلاح شده با دی اتیلن تریامین
مطالعه حاضر	۳۳۳/۳۳	نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان تهیه و به عنوان یک جاذب کارآمد و قوی برای حذف یون‌های آهن (III) از محلول‌های آبی به کار گرفته شد. ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی سطح نانوکامپوزیت با استفاده از روش‌های FT-IR، XRD، و SEM ارزیابی گردید. نتایج بدست آمده از بهینه سازی عوامل موثر در فرایند جذب نشان داد که ۹۹ درصد یون‌های آهن در شرایط بهینه از محلول آبی حذف شدند. بررسی همدماهای جذب نشان داد که جذب تعادلی یون‌های آهن (III) در سطح نانوکامپوزیت بنتونیت/ نانوکیتوسان از مدل تک‌لایه لانگمیر پیروی کرده و گروه‌های عاملی در ساختار جاذب به صورت یکنواخت و همگن روی سطح آن توزیع شده‌اند. بر طبق نتایج بدست آمده بیشترین ظرفیت جذب برابر ۳۳۳/۳۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب بدست آمد که نسبت به سایر جاذب‌ها توانایی بسیار بالا در حذف یون‌های آهن (III) دارد. نتایج بدست آمده از سینتیک جذب نشان داد که فرایند حذف از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت کرده و سرعت حذف بالاست. با توجه به سادگی روش تهیه نانوکامپوزیت و ظرفیت جذب بالای آن و با در نظر گرفتن سازگاری نانوکامپوزیت طراحی شده با محیط زیست و سرعت

بالای آن در حذف یون‌های فلز سنگین می‌توان از آن به عنوان یک جاذب موثر در صنعت به منظور جلوگیری از ورود فلزات سنگین به محیط زیست استفاده کرد.

۵- تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از نتایج طرح تحقیقاتی اجرا شده از محل اعتبارات معاونت پژوهشی مجتمع آموزش عالی تربت جام می‌باشد. بدین وسیله از حمایت مالی مجتمع تقدیر و تشکر می‌گردد.

۶- مراجع

- [1] Trikkalotis, D.G., Ainali, N.M., Tolkou, A.K., Mitropoulos, A.C., Lambropoulou, D.A., Bikiaris, D.N., & Kyzas, G.Z. (2022) Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters by Using Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Adsorbents: A Review. *Macromolecular*, 2(3), 403–425.
- [2] Omer, A. M., Dey, R., Eltaweil, A.S., Abd El-Monaem, E.M., & Ziora, Z.M. (2022) Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions, *Arabian Journal of Chemistry*, 15(2), 103543-103568
- [3] Rastegarzadeh, S.A., (2021) Removal of iron from salt water entering the chlor-alkali membrane system using activated carbon adsorbent to reduce environmental damage, *Journal of Animal Environmental*, 13(3), 399-404 (in Persian)
- [4] Kumar, G., Tonu, N.T., Kumar Dhar, P., & Mahiuddin, M., (2021) Removal of Fe³⁺ Ions from Wastewater by Activated Borassus flabellifer Male Flower Charcoal, *Pollution*, 7(3), 693-707
- [5] Sag, Y., & Kutsal, T. (1996) Fully competitive biosorption of chromium(VI) and iron(III) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*: Use of the competitive langmuir model, *Process Biochemistry*. 31(6), 573-585.
- [6] Ostroski, I. C., Barros, M.A.S.D., Silva, E. A., Dantas, J. H., Arroyo, P.A., & Motta Lima, O.C., (2007) The Removal of Fe(III) Ions by Adsorption onto Zeolite Columns, *Adsorption Science and Technology*, 25(10), 757-768.
- [7] Wang, B., Lan, J., Bo, C., Gong, B., & Ou, J., (2023) Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review, *RSC Advances*, 13(7), 4275-4302.
- [8] Heydari, S., (2021) Development of Aspartame Functionalized Magnetic Polymer Nanocomposites for the Zinc (II) Removal from Aqueous Solution, *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 45(4), 1311–1318.
- [9] Esmailpour, M., Ghahraman Afshar, M., & Kazemnejadi, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions. *Applied Chemistry*, 18(66), 125-146. (in Persian)

- [10] Bayuo, J., Rwiza, M.J., Mika Sillanpaa, M., & Mtei, K.M., (2023) Removal of heavy metals from binary and multicomponent adsorption systems using various adsorbents – a systematic review, *RSC Advances*, 13(19), 13052-13093.
- [11] El-Nagar, D.A., Massoud, S.A., & Ismail, S.H., (2020) Removal of some heavy metals and fungicides from aqueous solutions using nano-hydroxyapatite, nano-bentonite and nanocomposite, *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 7695-7706.
- [12] Ibigbami, T.B., Adeola, A.O., Olawade, D.B., Ore, O.T., Isaac, B.O., & Sunkanmi, A.A., (2022) Pristine and activated bentonite for toxic metal removal from wastewater, *Water Practice and Technology*, 17(3), 784-797.
- [13] Amutenya, E.L.M., Zhou, F., Liu, J., Long, W., Ma, L., Liu, M., & Lv, G., (2022) Preparation of humic acid-bentonite polymer composite: A heavy metal ion adsorbent, *Heliyon*, 8(6), e09720-9733
- [14] Heydari, S., Zare, L., & Ghiassi, H., (2019) Plackett–Burman experimental design for the removal of diazinon pesticide from aqueous system by magnetic bentonite nanocomposites, *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 11(1), 45-50
- [15] Chen, Y., Nie, Z., Gao, J., Wang, J., & Cai, M., (2021) A novel adsorbent of bentonite modified chitosan-microcrystalline cellulose aerogel prepared by bidirectional regeneration strategy for Pb(II) removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105755-105769.
- [16] Dalida, M.L.P., Mariano, A.F.V., Futralan, C.M., Kan, C.C., Tsai, W.C., Wan, & M.W., (2011) Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads, *Desalination*, 275(1-3), 154-159.
- [17] Zhang, Y., Xu, Y., Cui, H., Liu, B., Gao, X., Wang, D., & Liang, P., (2014) La(III)-loaded bentonite/chitosan beads for defluoridation from aqueous solution, *Journal of Rare Earths*, 32(5), 458-466.
- [18] ALSamman, M.T., & Sanchez, J., (2021) Recent advances on hydrogels based on chitosan and alginate for the adsorption of dyes and metal ions from water, *Arabian Journal of Chemistry*, 14(12), 103455-103443.
- [19] Rahmani, O., Bouzid, B., & Guibadj, A., (2017) Extraction and characterization of chitin and chitosan: applications of chitosan nanoparticles in the adsorption of copper in an aqueous environment, *e-Polymers*, 17(5), 383–397.
- [20] Dong, Y., Ng, W.K., Shen, S., Kim, S., & Tan R.B.H., (2013) Scalable ionic gelation synthesis of chitosan nanoparticles for drug delivery in static mixers, *Carbohydrate Polymers*, 94(2), 940-945.
- [21] Han, Q., Liu, F., Wang, C., Tang, Z., Peng, C., & Tan, Y., (2023) Polyethylene glycol functionalized Fe₃O₄@MIL-101(Cr) for the efficient removal of heavy metals from Ligusticum chuanxiong Hort, *Arabian Journal of Chemistry*, 16(4), 104635-104651.

- [22] Dashti Khavidaki, H., Sarlak, F., & Fekri, M. H. (2023). Adsorption Characteristics of Amoxicillin on Activated Carbon from Eucalyptus Leave and Wheat Straw. *Applied Chemistry*, 67(18), 9-30. (in Persian)
- [23] Heydari, S., Zare, L., & Eshagh Ahmadi, S., (2021) Removal of phenolphthalein by aspartame functionalized dialdehyde starch nano-composite and optimization by Plackett–Burman design, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(12), 3417–3427
- [24] Nourbakhsh, N., Zavvar Mousavi, H., Kolvari, E., Khaligh. A., (2023) Kinetic and Thermodynamic study of Cd (II), Co (II), Zn (II) removal from aqueous solution by Kiwi Tree Leave, *Applied Chemistry*, 17 (65), 33-44.
- [25] Cukrowicz, S., Sitarz, M., Kornaus, K., Kaczmarek, K., Bobrowski, A., Gubernat, A., & Grabowska, B., (2021) Organobentonites Modified with Poly(Acrylic Acid) and Its Sodium Salt for Foundry Applications, *Materials*, 14(8), 1947-1965.
- [26] El-saieda, H.A., & Ibrahim, A.M., (2020) Effective Fabrication and Characterization of Eco-friendly Nano Chitosan Capped Zinc Oxide Nanoparticles for Effective Marine Fouling Inhibition, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103949-103958.
- [27] Oveisi, F., Nikazar, M., Razzaghi, M.H., Mirrahimi, M.A.S., & Jafarzadeh, M.T., (2017) Effective removal of mercury from aqueous solution using thiol-functionalized magnetic nanoparticles, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 7, 130-138
- [28] Bakalar, T., Kanuchova, M., Girova, A., Pavolova, H., Hromada, R., & Hajduova, Z., (2020), Characterization of Fe(III) Adsorption onto Zeolite and Bentonite, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(16), 5718-5731.
- [29] Zhang, L., Liu, H., Zhu, J., Liu, X., Li, L., Huang, Y., Fu, B., Fan, G., & Wang, Y., (2023) Effective Removal of Fe (III) from Strongly Acidic Wastewater by Pyridine-Modified Chitosan: Synthesis, Efficiency, and Mechanism, *Molecules*, 28(8), 3445-3463.
- [30] Oztaş, N.A., Karabakan, A., & Topal. O., (2008) Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. *Microporous and Mesoporous Materials*. 111(1-3), 200-205.
- [31] Wang, X., Long, H., Li, L., Zhan, L., Zhang, X., Cui, H., Shen, J., (2022) Efficiently selective extraction of iron (III) in an aluminum-based metal–organic framework with native N adsorption sites, *Applied Organometallic Chemistry*, 36(7), e6719, 1-10
- [32] Ostovan, A., & Elhami, S., (2018) Evaluation of the sawdust modified with diethylenetriamine as an effective adsorbent for Fe (III) removal from water. *Journal of Water and Wastewater*, 29(2), 29-37.