



بیوکامپوزیت مغناطیسی هالوسایت - نانوکیتین عامل دار شده برای حذف سرب (II) از

محیط های آبی: سنتز، سینتیک و آنالیز ترمودینامیکی

دانشجوی دکتری گروه مهندسی محیط زیست، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

استادیار گروه مهندسی محیط زیست، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

استادیار گروه شیمی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

دانشیار گروه شیمی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران

الهه ناصر نصیر

حسین پرورش

فاطمه السادات محسنی شهری*

فرید معین پور

محسن دهقانی قناتغستانی

چکیده مبسوط

مقدمه: آلودگی آب به یون های سرب (II) به دلیل سمیت شدید و آثار جبران ناپذیر بر سلامت انسان، به ویژه بر سیستم عصبی، یکی از چالش های مهم زیست محیطی است. این پژوهش با هدف توسعه جاذبی کارآمد، زیست سازگار و قابل بازیافت، به سنتز و ارزیابی یک بیوکامپوزیت مغناطیسی نوین بر پایه نانولوله های هالوسایت و کیتین عامل دار شده با فریت نیکل (NiFe_2O_4 -HNT-Chitin) برای حذف Pb(II) از محلول های آبی پرداخته است. استفاده از هالوسایت و کیتین به دلیل فراوانی، هزینه پایین و زیست سازگاری، همراه با افزودن خاصیت مغناطیسی و گروه های عاملی، عملکرد جذب و قابلیت جداسازی جاذب را بهبود بخشید.

مواد و روش ها: در روش کار، ابتدا هالوسایت با اسید هیدروکلریک اصلاح و با فریت نیکل پوشش داده شد. عامل دار کردن هالوسایت و کیتین به ترتیب با APTES و CPTES انجام گرفت و محصول نهایی با تکنیک های FT-IR ، XRD ، SEM ، TEM ، BET، EDS و VSM شناسایی شد. عملکرد جذب در آزمایش های ناپیوسته و در شرایط مختلف pH، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه Pb(II) ، قدرت یونی و دما بررسی گردید. داده ها با مدل های سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی تحلیل شدند.

نتایج و بحث: نتایج FT-IR و XRD تأیید کردند که NiFe_2O_4 و گروه های عاملی به طور موفق بر ساختار هالوسایت و کیتین تثبیت شده اند. تصاویر میکروسکوپی نشان دادند که نانولوله ها با ذرات فریت نیکل و کیتین پوشیده شده و مساحت سطح BET برابر $81/33 \text{ m}^2/\text{g}$ حاصل گردید. این جاذب در شرایط بهینه ($\text{pH}=6$)، دوز $0/05 \text{ g}/100 \text{ mL}$ ، دمای 25°C ظرف ۱۰ دقیقه به تعادل رسیده و ظرفیت جذب حداکثری $N=3$ ، $5/12 \text{ (p}<0.05) \text{ mg/g}$ را نشان داد. تحلیل داده ها بیانگر تطابق کامل با مدل شبه مرتبه دوم ($R^2=0.999$) و ایزوترم لانگمویر ($R^2=0.996$) و ماهیت جذب تک لایه شیمیایی بود. اختلاف بین مدل ها از نظر آماری معنی دار بود ($p < 0.05$). بررسی ترمودینامیکی نشان داد فرآیند گرمازا، خود به خودی و همراه با کاهش بی نظمی سطحی است. جاذب پس از چهار چرخه جذب-واحد، کارایی بالایی خود را حفظ کرد و کاهش راندمان در چرخه چهارم نسبت به چرخه اول از نظر آماری معنی دار نبود. ($p > 0.05$)

نتیجه گیری: کامپوزیت NiFe_2O_4 -HNT-Chitin با ترکیب مزایای ساختار لوله ای هالوسایت، گروه های عاملی کیتین و خاصیت مغناطیسی NiFe_2O_4 ، جاذبی سبز، سریع العمل، پایدار و قابل بازیافت برای حذف Pb(II) از آب محسوب می شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۳۰

واژه های کلیدی:

NiFe_2O_4 -HNT-Chitin

نانوکامپوزیت مغناطیسی، جذب

سطحی، جذب یون سرب (II)

نویسنده مسئول: فاطمه السادات محسنی شهری

نشانی: استادیار گروه شیمی، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران | تلفن: ۰۹۱۵۵۵۷۴۱۰۸ | پست الکترونیکی: fs.mohseni@iau.ac.ir

استاد: ناصر نصیر الهه، پرورش حسین، محسنی شهری فاطمه السادات، معین پور فرید، دهقانی قناتغستانی محسن. بیوکامپوزیت مغناطیسی هالوسایت - نانوکیتین عامل دار شده برای حذف سرب (II) از محیط های آبی: سنتز، سینتیک و آنالیز ترمودینامیکی. پژوهش های نوین در مهندسی محیط زیست. ۱۴۰۴: ۳ (۱۰): ۲۴-۱.

حقوق نویسندگان محفوظ است. این مقاله با دسترسی آزاد و تحت مجوز مالکیت خلاقانه 4.0/by http://creativecommons.org/licenses/by/4.0 در فصلنامه پژوهش های نوین در مهندسی محیط زیست منتشر شده است. هرگونه استفاده غیرتجاری فقط با استناد و ارجاع به اثر اصلی مجاز است.



مقدمه

آلودگی آب توسط فلزات سنگین، به ویژه سرب^۱، به دلیل تأثیرات شدید آن بر سلامت محیط‌زیست و ایمنی انسان، هم‌چنان یک مسئله جهانی بحرانی است. سرب یک فلز بسیار سمی است که حتی در غلظت‌های کم می‌تواند باعث آسیب‌های عصبی برگشت‌ناپذیر، اختلالات رشدی و بیماری‌های قلبی عروقی شود (سازمان جهانی بهداشت ۲۰۱۱). عملیات صنعتی مانند معدن، تولید باتری و ذوب، عوامل اصلی آلودگی سرب در منابع آب هستند که توسعه فناوری‌های اصلاح پایدار و کارآمد را ضروری می‌سازد (حسن و همکاران ۲۰۲۰، احمد و همکاران ۲۰۲۴). در میان روش‌های مختلف موجود برای حذف فلزات سنگین، جذب به دلیل سادگی، مقرون به صرفه بودن و راندمان بالا به یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها تبدیل شده است (جادون و همکاران ۲۰۲۳، جیانگ و همکاران ۲۰۲۳). اخیراً، تمرکز فزاینده‌ای بر استفاده از مواد طبیعی و سازگار با محیط زیست برای اهداف جذب وجود دارد که با تقاضا برای راه‌حل‌های پایدار و سازگار با محیط‌زیست ایجاد شده است (وئو و همکاران ۲۰۲۵). مواد طبیعی مانند نانولوله‌های هالوپیسایت^۲ و کیتین^۳ به دلیل فراوانی، هزینه کم، سازگاری با محیط‌زیست و حداقل ردپای زیست‌محیطی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند (تووار و همکاران ۲۰۲۱). هالوپیسایت، یک خاک رس آلومینوسیلیکات طبیعی، دارای ساختار لوله‌ای منحصر به فرد، مساحت سطح بالا و مکان‌های سطحی واکنش‌پذیر است که آن را به گزینه‌ای عالی برای عامل‌دار کردن و کاربردهای جذب تبدیل می‌کند (جیانگ و همکاران ۲۰۲۴). کیتین، یک بیوپلیمر استخراج شده از پوسته سخت‌پوستان، دومین پلیمر طبیعی رایج پس از سلولز است و غنی از بخش‌های NH_2 -OH است که می‌تواند برای افزایش ظرفیت جذب خود تحت اصلاح شیمیایی قرار گیرد (سجادی و همکاران ۲۰۲۱). عامل‌دار کردن این مواد با عوامل اتصال سیلان مانند ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان^۴ و ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان^۵ یک رویکرد متنوع برای اصلاح شیمی سطح آن‌ها برای کاربردهای خاص ارائه می‌دهد (نیشا و همکاران ۲۰۲۴). APTES گروه‌های آمینو^۶ را در دسترس قرار می‌دهد که میل ترکیبی هالوپیسایت برای یون‌های سرب را از طریق کتوردیناسیون و برهمکنش‌های الکترواستاتیک افزایش می‌دهند (لیو و همکاران ۲۰۱۴). به‌طور مشابه، CPTES، گروه‌های کلروآلکیل واکنش‌پذیر را تولید

می‌کند که اتصال عرضی با هالوپیسایت اصلاح‌شده با APTES را تسهیل می‌کند و یک جاذب قوی و بسیار کارآمد ایجاد می‌کند (جیل و همکاران ۲۰۲۱). ادغام این دو جزء، ویژگی‌های متمایز هر دو ماده را افزایش می‌دهد. مساحت سطح بزرگ، ساختار لوله‌ای هالوپیسایت، زیست‌سازگاری و تطبیق‌پذیری عملکردی کیتین. این جاذب هیبریدی نه تنها محدودیت‌های مواد منفرد را برطرف می‌کند، بلکه یک اثر هم‌افزایی برای جذب سرب افزایش‌یافته نیز فراهم می‌کند. استفاده از مواد طبیعی و روش‌های عامل‌دار کردن سازگار با محیط‌زیست با دستورالعمل‌های روش‌های شیمیایی سازگار با محیط‌زیست و توسعه پایدار سازگار است. با استفاده از منابع تجدیدپذیر و به حداقل رساندن استفاده از مواد شیمیایی خطرناک، این رویکرد اثرات زیست‌محیطی فرآیندهای تصفیه آب را کاهش می‌دهد (آناستاز و زیمرمن ۲۰۱۹). علاوه بر این، زیست‌تخریب‌پذیری کیتین و فراوانی هالوپیسایت، این جاذب را به جایگزینی پایدار برای مواد مصنوعی تبدیل می‌کند که اغلب چالش‌هایی مربوط به دفع و آلودگی ثانویه را ایجاد می‌کنند (تووار و همکاران ۲۰۲۱). گنجاندن نانوذرات مغناطیسی، مانند فریت نیکل^۷، در جاذب‌ها، با پرداختن به چالش‌های کلیدی مرتبط با بازیابی و قابلیت استفاده مجدد جاذب، انقلابی در زمینه تصفیه آب ایجاد کرده است. نانوذرات مغناطیسی امکان جداسازی آسان جاذب‌ها از محیط‌های آبی را با استفاده از یک آهنربای خارجی فراهم می‌کنند و نیاز به فرآیندهای فیلتراسیون یا سانتریفیوژ پرانرژی را از بین می‌برند (پیتو و همکاران ۲۰۲۰). این ویژگی به‌ویژه برای کاربرد در مقیاس بزرگ، که در آن بازیابی کارآمد جاذب برای مقرون به صرفه بودن و امکان‌سنجی عملیاتی حیاتی است، مفید است. علاوه بر این، نانوذرات مغناطیسی با فراهم کردن مکان‌های فعال اضافی برای اتصال آلاینده‌ها و بهبود سطح کلی، ظرفیت جذب مواد کامپوزیتی را افزایش می‌دهند (وانگ و یو ۲۰۲۱). به‌ویژه فریت نیکل به دلیل حساسیت مغناطیسی بالا، پایداری شیمیایی و طبیعت سازگار با محیط‌زیست خود به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد (ماری و همکاران ۲۰۲۳).

با مغناطیسی کردن جاذب توسط فریت نیکل، نه تنها راندمان جداسازی آن را بهبود می‌بخشیم، بلکه عملکرد جذب آن را نیز افزایش می‌دهیم و آن را به یک راه‌حل بسیار مؤثر و پایدار برای

1- Pb^{2+}

2- HNTs

3- Chitin

4- APTES

5- CPTES

6- -NH_2 7- NiFe_2O_4

در این تحقیق، ما آماده سازی و عملکرد یک جاذب جدید برای حذف سرب را ارائه می دهیم که با ترکیب هالویسایت عامل دار شده با APTES و کیتین عامل دار شده با CPTES ساخته شده است. اهداف کلیدی این تحقیق عبارتند از:

۱- ارزیابی ویژگی های ساختاری و شیمیایی جاذب سنتز شده با استفاده از تکنیک های پیشرفته مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۸، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۹، پراش اشعه ایکس (XRD)^{۱۰}، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)^{۱۱}، اندازه گیری سطح به روش BET^{۱۲}، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)^{۱۳} و طیف سنجی اشعه ایکس تجزیه و تحلیل انرژی (EDS)^{۱۴} ارزیابی عملکرد جاذب آن برای حذف یون های سرب (II) تحت شرایط مختلف (مانند زمان تماس، pH، دوز جاذب، غلظت اولیه سرب (II)، قدرت یونی و دما و بررسی مکانیسم جاذب از طریق تجزیه و تحلیل های سینتیکی، ایزوترم و ترمودینامیکی.

حذف سرب از آب تبدیل می کنیم. این رویکرد با به حداقل رساندن ضایعات و مصرف انرژی، با اصول شیمی سبز همسو است و مزایای زیست محیطی جاذب های مغناطیسی را برجسته تر می کند (شلدون ۲۰۱۸).

نتایج نشان می دهد که جاذب هالویسایت-کیتین عامل دار شده با APTES-CPTES، راندمان بالایی برای حذف یون های سرب (II) را نشان می دهد و آن را برای کاربردهای عملی در تصفیه آب بسیار مناسب می سازد. این تحقیق نه تنها زمینه جذب فلزات سنگین را پیش می برد، بلکه پتانسیل ترکیب مواد طبیعی با شیمی سطح را برای پرداختن به چالش های جهانی آلودگی آب برجسته می کند. این مطالعه با تأکید بر استفاده از مواد سازگار با محیط زیست و روش های عامل دار کردن پایدار، به توسعه فناوری های سبز برای اصلاح محیط زیست کمک می کند. یافته های ارائه شده در اینجا دیدگاه های ارزشمندی در مورد طراحی و بهینه سازی جاذب های هیبریدی ارائه می دهد و راه را برای کاربرد آن ها در سیستم های تصفیه آب در دنیای واقعی هموار می کند.

مواد و روش ها

متحد (شناسایی شدند. مساحت سطح ویژه نانوکامپوزیت با استفاده از آنالیزور جذب گاز نیتروژن (Belsorp Mini II، ژاپن) تعیین شد. آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Philips ساخت هلند، در محدوده ۸۰-۲ درجه مجهز به تابش CuKα انجام شد و ترکیبات عنصری با استفاده از آنالیز EDS با وضوح ۱۳۳ eV (مدل ۷۳۵۳، ساخت شرکت Oxford Instruments، انگلستان) تعیین شدند. خواص مغناطیسی با استفاده از یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM (LDJ9600) بررسی شد. در نهایت، تعیین یون های سرب (II) با طیف سنج جذب اتمی شعله ای Shimadzu (FAAS) AA-6300 انجام شد.

تهیه NiFe₂O₄-HNTs-APTES

در ابتدا، نانولوله های هالویسایت با اسید هیدروکلریک (HCl) ۳۷٪ در دمای محیط به مدت ۱ روز تحت هم زدن مداوم قرار گرفتند تا HNTs عامل دار شده با هیدروکسیل (HNTs-OH) تولید شوند، در حالی که همزمان ناخالصی های معدنی از بین می روند.

نانولوله هالویسایت از شرکت US Natural Nano Inc تهیه شد. واکنش گر ها شامل $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، APTES، CPTES، تولوئن، اتانول و متانول از شرکت مرک و سیگما-آلد ریچ با خلوص تجزیه ای تهیه و بدون خالص سازی بیش تر استفاده شدند. پرک های کیتین، مشتق شده از پوسته میگو، توسط شرکت نانو نوین پلیمر ایران-گرگان تهیه شد. همه محلول ها با استفاده از آب دیونیزه که برای خلوص دو بار تقطیر شده بود، ساخته شدند. یک محلول استاندارد سرب (II) یک گرم در لیتر از شرکت مرک خریداری و به میزان مورد نیاز برای استفاده رقیق شد. از محلول ۰/۱ مول در لیتر NaOH و HNO₃ برای تنظیم pH محلول در صورت نیاز استفاده شد.

آنالیز تجربی نمونه با استفاده از تکنیک های تجزیه ای مختلف انجام شد. تصاویر SEM با میکروسکوپ HITACHI S-4160 و آنالیز TEM با استفاده از میکروسکوپ Philips CM 120 انجام شد. گروه های عاملی موجود در مواد با استفاده از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Avatar) (Thermo-FT-IR)، ایالات

8- Transmission Electron Microscopy

9- Scanning Electron Microscope

10- X-Ray Diffraction

11- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

12- Brunner-Emmett-Teller

13- Vibrating Sample Magnetometer

14 - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

جزئیات تکمیلی سنتز (برای بازتولید):

تمامی مواد اولیه با خلوص $\geq 99\%$ از منابع معتبر تهیه و بدون تصفیه بیش‌تر استفاده شدند. در مرحله فعال‌سازی، هالوسایت با اسید HCl ۳۷٪ (به نسبت تقریبی ۱۰ mL اسید به ۱ گرم HNT) تحت هم‌زدن مغناطیسی (≈ 600 rpm) به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تیمار شد. محصول با سانتریفیوژ جدا، چندین بار با آب دیونیزه تا رسیدن به pH خنثی شسته و در ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

در سنتز NiFe_2O_4 -HNTs، پس از تشکیل مخلوط اولیه و تبخیر در ۸۰ درجه سانتی‌گراد، پودر حاصل در بوتله آلومینایی قرار داده شد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه تحت اتمسفر هوا تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و به مدت ۳ ساعت نگهداری گردید. در گام سیلان‌زنی، نمونه‌ها از پیش در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و واکنش با APTES در بالن رفلاکس مجهز به کندانسور، تحت جریان N_2 خشک و هم‌زدن مداوم (≈ 600 rpm) در ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. محصول پس از واکنش، سه بار با ۲۰ میلی‌لیتر اتانول و متانول شسته و در ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در خلأ خشک گردید. فرآیند مشابه برای اصلاح کیتین با CPTEs نیز در شرایط N_2 و با استفاده از حمام فراصوت (۱۰۰ کیلو هرتز، ۴۰ وات) انجام شد. در مرحله نهایی، مونتاژ کامپوزیت در مخلوط آب/اتانول (۱:۱) تحت فراصوت به مدت ۶۰ دقیقه و هم‌زدن مغناطیسی ۵ ساعته در ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. محصول با آهن‌ربا جداسازی و پس از شستشو با متانول، در ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. کلیه مراحل سنتز حداقل سه بار تکرار شدند تا تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل گردد.

آزمایش‌های جذب:

آزمایش‌های جذب در زمان‌های مختلف تحت شرایط ناپیوسته انجام شد. غلظت‌های مورد نیاز با رقیق کردن محلول Pb(II) با غلظت ۱۰۰۰ ppm به‌دست آمد. بهینه‌سازی فرآیند جذب شامل بررسی اثرات زمان تماس (از ۵/۰ تا ۶۰ دقیقه)، (pH از ۲ تا ۷) بود. غلظت اولیه Pb(II) از ۵/۰ تا ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود، درحالی‌که دوز جاذب از ۱/۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر و قدرت یونی محلول از ۰/۰ تا ۱/۰ مول در لیتر متغیر بود. پس از رسیدن به تعادل جذب NiFe_2O_4 -HNTs-Chitin به‌صورت مغناطیسی جدا شد و محلول باقی‌مانده با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی شعله بررسی شد. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار مستقل انجام شدند و داده‌ها به صورت میانگین $\pm$

سپس، شصت میلی‌لیتر سفیده تخم مرغ با چهل میلی‌لیتر آب مقطر ترکیب شد. مخلوط به شدت هم زده شد تا محلولی همگن، شفاف و پایدار حاصل شود. در مرحله بعد، $2/9 \times 10^{-2}$ گرم $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $1/0 \times 10^{-1}$ گرم $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (به نسبت مولی ۱ به ۲) و ۵/۰ گرم نانولوله‌های هالوسایت عامل‌دار شده با هیدروکسیل (HNTs-OH) خشک به تدریج به محلول اضافه شدند. سپس مخلوط به مدت ۲ ساعت به طور مداوم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد تا از انحلال کامل نمک‌ها اطمینان حاصل شود. پس از آن، محلول تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم زدن مداوم گرم شد تا تمام رطوبت تبخیر شود و یک باقی‌مانده خشک باقی بماند. جامد حاصل به‌صورت پودر ریز آسیاب شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت کلسیناسیون قرار گرفت (پیرحاجی و همکاران ۲۰۲۰). در مرحله بعد، ۱ گرم نانولوله‌های هالوسایت عامل‌دار شده با فریت نیکل (NiFe_2O_4 -HNTs) با ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک حاوی ۵ میلی‌لیتر (۳-آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان مخلوط شد. سوسپانسیون به مدت ۱۲ ساعت با رفلاکس و هم زدن مداوم در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پس از واکنش، جامد جدا شده و با استفاده از قیف بوختر با اتانول و متانول سه بار کاملاً شسته شد تا هرگونه ارگانوسیلان واکنش نداده از بین برود (اصفهانی و همکاران ۲۰۱۳).

تهیه کیتین اصلاح‌شده با کلر: Ch-Cl

ابتدا مخلوطی شامل ۲ گرم کیتین و ۲ میلی‌لیتر (۳-کلروپروپیل) تری‌متوکسی‌سیلان در ۸۰ میلی‌لیتر تولوئن تهیه و با استفاده از تابش اولتراسونیک (قدرت ۱۰۰ وات، ۳۰ دقیقه) همگن‌سازی شد. سپس سوسپانسیون حاصل به مدت ۱ روز در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزن ثابت رفلاکس شد. پس از واکنش، محصول جامد از طریق فیلتراسیون معمولی جدا شد، سه بار با تولوئن (۲۰ میلی‌لیتر) شسته شد و به مدت یک شب در شرایط خلأ خشک شد (سجادی و همکاران ۲۰۲۱).

آماده‌سازی NiFe_2O_4 -HNTs-Chitin

برای تهیه کامپوزیت NiFe_2O_4 -HNTs و کیتین، ۰/۷ گرم از NiFe_2O_4 -HNTs آماده شده و ۱ گرم Ch-Cl در محلول ۱:۱ از آب و اتانول (۳۰ میلی‌لیتر) مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. سپس مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در ادامه، NiFe_2O_4 -HNTs-Chitin با استفاده از آهن‌ربا جدا شد، با متانول کاملاً شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ خشک شد.

نرم افزار OriginPro 2023 انجام گردید. معادلات زیر برای تعیین درصد حذف (%) و قابلیت جذب تعادلی (q_e) برای Pb(II) به کار گرفته شدند.

انحراف معیار (SD)^{۱۵} گزارش گردیدند. برای تحلیل آماری و بررسی معنی داری اختلاف ها، از آزمون آنالیز واریانس یک طرفه^{۱۶} و آزمون پس آزمون Tukey استفاده شد. سطح معنی داری کمتر از ۰/۰۵ ($p < 0.05$) در نظر گرفته شد. تحلیل های آماری با

$$\%Removal = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (۱)$$

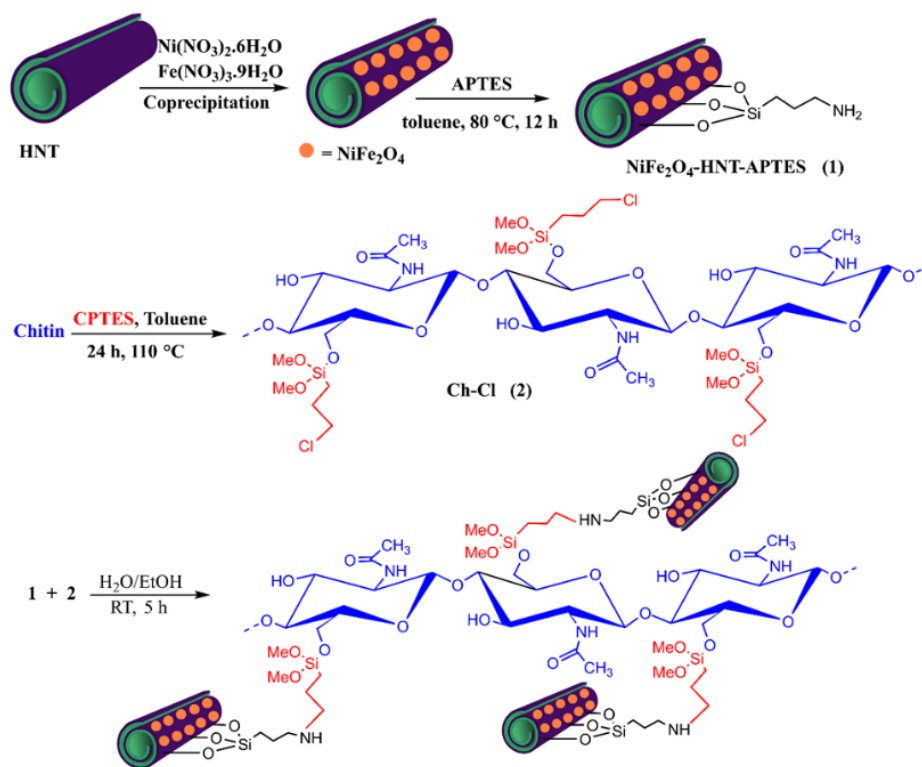
$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (۲)$$

مربوط به بررسی های ایزوترمال، سینتیکی و ترمودینامیکی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. برای حذف یون های Pb(II) جذب شده روی سطح NiFe₂O₄-HNTs-Chitin، ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مول بر لیتر EDTA اضافه شد و مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد. پس از این، جاذب به صورت مغناطیسی جدا شد، با آب دیونیزه شسته شد و به مدت ۱ روز در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شد تا برای استفاده مجدد آماده شود. روش دقیق تهیه کامپوزیت در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این رابطه، " C_i " به غلظت اولیه Pb(II) اشاره دارد، در حالی که " C_e " به غلظت تعادلی Pb(II) اشاره دارد که هر دو بر حسب میلی گرم در لیتر اندازه گیری می شوند. حجم محلول " V " بر حسب لیتر نشان داده می شود و " m " جرم NiFe₂O₄-HNTs-Chitin بر حسب گرم را نشان می دهد. بررسی های ترمودینامیکی و ایزوترمال با بررسی تأثیر دما (۲۵-۵۰ درجه سانتی گراد) و غلظت های اولیه (۵-۶۰ میلی گرم در لیتر) انجام شد. تجزیه و تحلیل سینتیکی در شرایط بهینه در مدت زمان ۶۰ - ۵/۵ دقیقه در دمای اتاق انجام شد. متعاقباً، پارامترهای مختلف

15- Standard Deviation

16- One-way ANOVA

شکل ۱- تصویر $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs-Chitin}$

نتایج و بحث

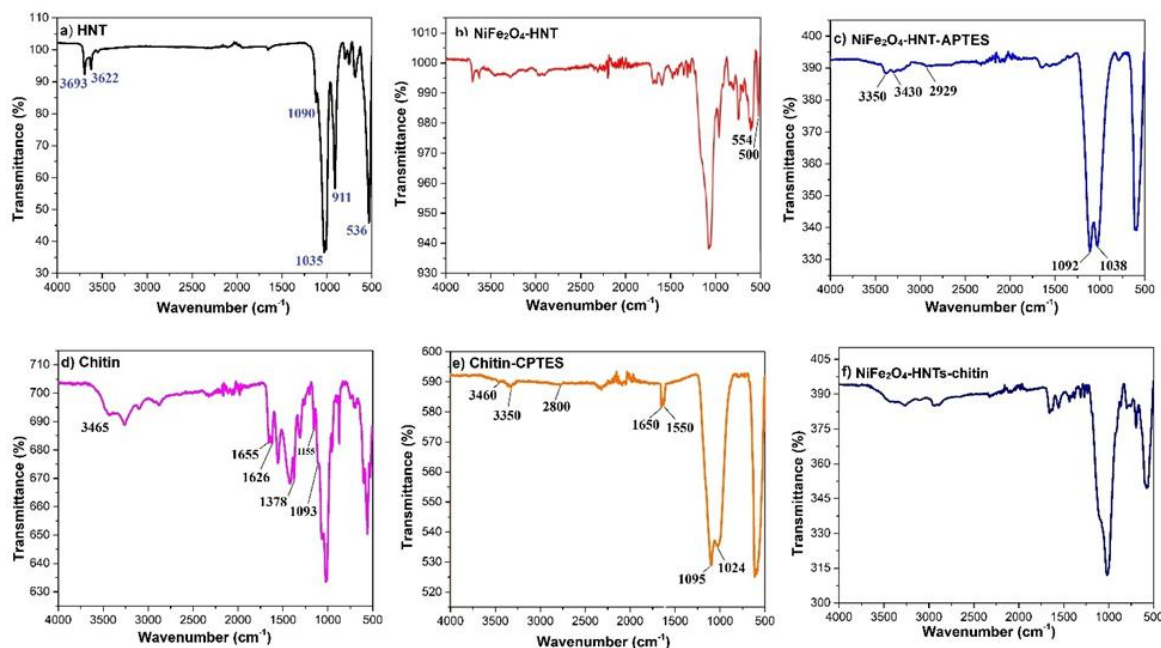
طیف‌های FT-IR

جذبی در 1092cm^{-1} و 1038cm^{-1} ویژگی‌های پیوندهای Si-O- و Si-O-Si هستند که نشان دهنده ترکیب موفقیت‌آمیز APTES روی سطح $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs}$ است. اتصال گروه‌های پروپیل APTES با ارتعاش کششی C-H در 2929cm^{-1} بیش‌تر مشهود است (یامائورا و همکاران ۲۰۰۴). یک پیک پهن مشاهده شده بین 3350cm^{-1} و 3430cm^{-1} ناشی از سیگنال‌های ارتعاشی همپوشانی گروه‌های -OH و -NH₂ در ساختار APTES (گان گان بوئینا و همکاران ۲۰۱۷). در مورد کیتین، مطابق با شکل ۱d، دو پیک برجسته در 1655cm^{-1} و 1626cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به باند آمید A است که نشان دهنده ارتعاش کششی C=O و ارتعاش خمشی N-H است (ژنگ و همکاران ۲۰۲۲). پیک جذب در 1380cm^{-1} به ارتعاش نامتقارن گروه‌های CH₃ در ساختار کیتین مرتبط است (وانگ و همکاران ۲۰۲۴). علاوه بر این، پیک‌های کوچکتر در 1090cm^{-1} و 1150cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای C-O در اسکلت پلی‌ساکارید هستند (اتزاید و همکاران ۲۰۲۱). در شکل ۲e پیک پهن در

طیف‌های FT-IR مربوط به HNT، $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs}$ ، $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs-APTES}$ ، کیتین، CPTES-Chitin و $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs-Ch}$ در شکل ۲ نمایش داده شده‌اند. نوار جذب در 911cm^{-1} احتمالاً با ارتعاش پیوندهای Al-O-OH مرتبط است (ژایی و همکاران ۲۰۱۰). درحالی‌که نوارهای 3693cm^{-1} و 3622cm^{-1} که ناشی از ارتعاشات کششی گروه‌های Al-OH و -OH هستند، وجود نانولوله‌های هالوسایت (HNT) را تأیید می‌کنند. علاوه بر این، ارتعاشات کششی درون صفحه‌ای متمایز HNT که در 1091cm^{-1} و 1040cm^{-1} مشاهده شد، در شکل ۲a نشان‌دهنده وجود پیوندهای Si-O-Si است (معین‌پور و همکاران ۲۰۱۹). همان‌طور که در شکل ۲b نشان داده شده است، طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs}$ پیک‌های جذبی را در 554cm^{-1} و 50cm^{-1} نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به ارتعاشات پیوند Fe-O و Ni-O هستند و وجود نانوذرات NiFe_2O_4 را تأیید می‌کنند. علاوه بر این، در شکل ۲c، پیک‌های

نهایت، با مقایسه طیف FT-IR نهایی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs-Ch}$ در شکل ۱f با طیف‌های FT-IR تفسیر شده در شکل‌های ۲a تا ۲e، مشخص است که بیش‌تر پیک‌های مشاهده شده در ساختار آن وجود دارند و در نتیجه ساختار آن تأیید می‌شود.

3465cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های O-H است. برای CPTES-Chitin، پیک پهن در 3460cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های O-H اختصاص داده شده است. علاوه بر این، پیک‌هایی در 3350cm^{-1} ، 2929cm^{-1} ، 1650cm^{-1} ، 1550cm^{-1} و 1095cm^{-1} مشاهده می‌شوند که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی N-H، ارتعاش کششی C-H، آمید I (کربونیل) و آمید II (N-H) هستند. در

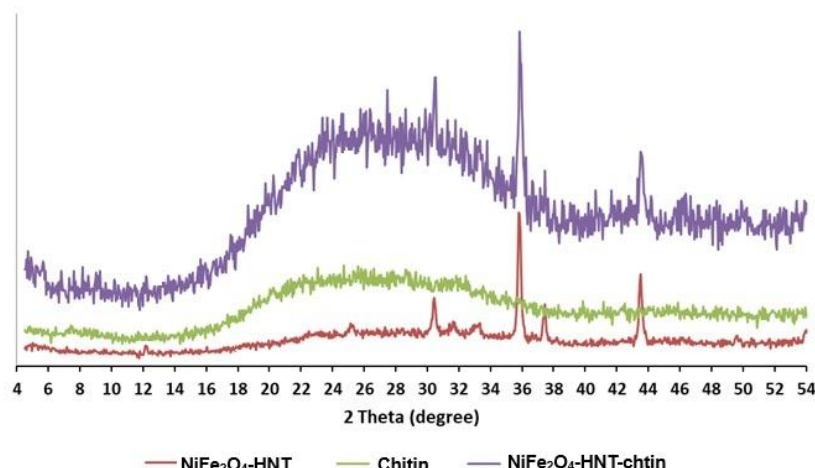


شکل ۲ - طیف (a) HNT - (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT}$ - (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-APTES}$ - (d) Chitin - (e) Chitin-CPTES - (f) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$

پیک‌های مشخصه و برجسته به خوبی با الگوی استاندارد NiFe_2O_4 (JCPDS: 10-0325) همکاران (۲۰۰۷). مقایسه الگوهای XRD کیتین با الگوهای جاذب نهایی، شواهد بیشتری از توزیع یکنواخت و حضور $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs}$ در ماتریس کیتین ارائه می‌دهد. این نتایج تحلیلی به وضوح نشان دهنده ادغام موفقیت‌آمیز $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs}$ در چارچوب کیتین است و در نتیجه، یکپارچگی ساختاری جاذب نهایی ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-chitin}$) را تأیید می‌کند.

الگوهای XRD:

شکل ۳ الگوهای XRD مربوط به $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs}$ ، کیتین و جاذب نهایی ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNTs-Chitin}$) را نشان می‌دهد. دو پیک برجسته برای HNTs در $2\theta = 12^\circ$ و $24/9^\circ$ قابل مشاهده هستند. پیک اول که در $2\theta = 12^\circ$ قرار دارد، مربوط به HNTs دهیدراته شده است و با صفحه بازتاب (۰۰۱) مرتبط است و دارای فاصله d برابر با 0.74nm است. این موضوع توسط پیک دوم در $2\theta = 24/9^\circ$ که با صفحه بازتاب (۰۰۲) همسو است، بیشتر پشتیبانی می‌شود (وانگ و همکاران ۲۰۱۴). علاوه بر این،

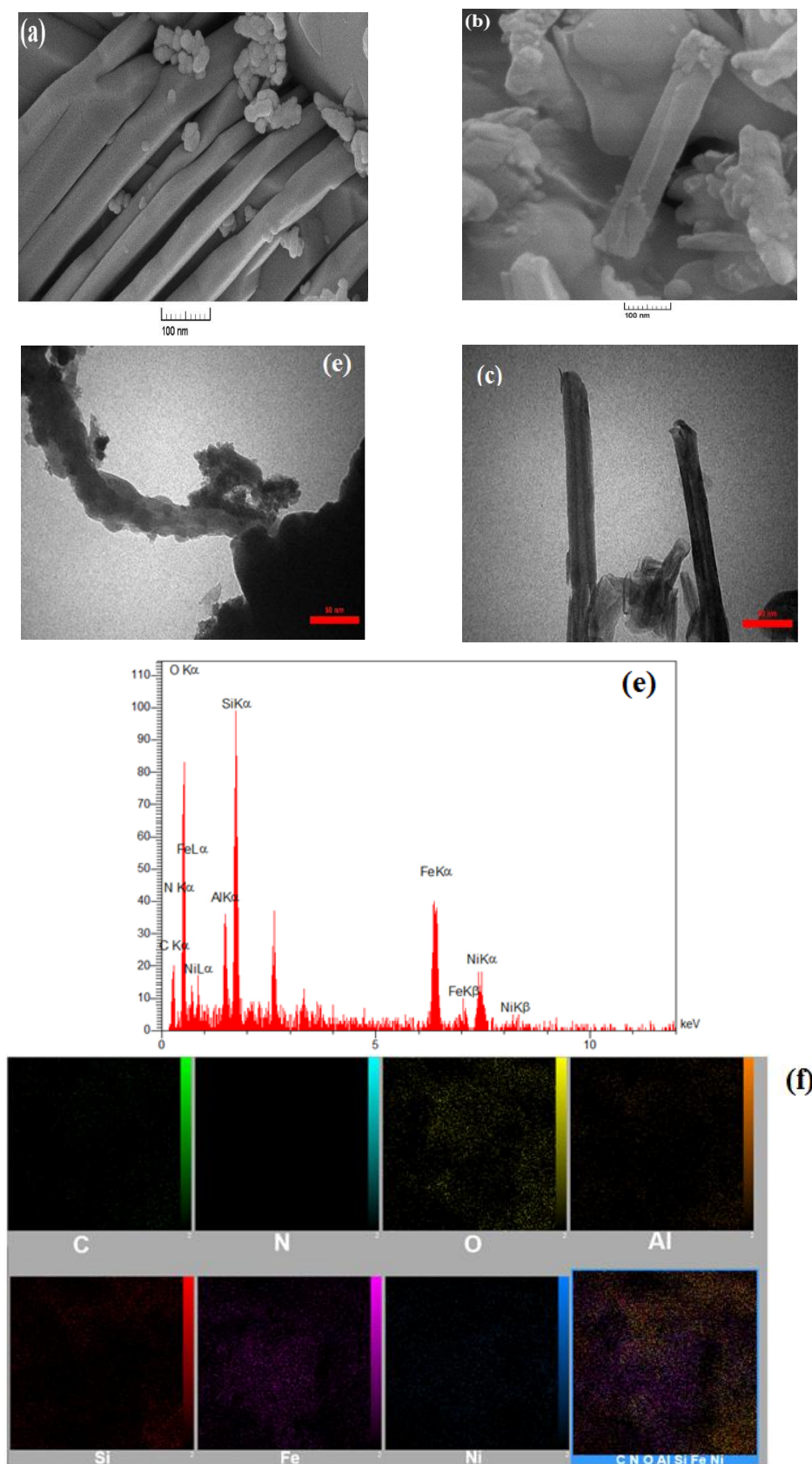


شکل ۳ - طیف‌های XRD مربوط به $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT}$ ، Chitin و $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-chitin}$

نیکنواخت است. تصویر TEM از جاذب نهایی، $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT}$ ، در شکل ۴d، ساختار پیچیده‌تر و بافت‌دارتری را در مقایسه با HNT اولیه نشان می‌دهد. ساختارهای لوله‌ای هنوز قابل مشاهده هستند، اما اکنون با مواد اضافی، احتمالاً نانوذرات NiFe_2O_4 و کیتین، پوشش داده شده‌اند. این پوشش به سطح ظاهری ناهموارتر و نامنظم‌تر می‌دهد. حضور نانوذرات NiFe_2O_4 را می‌توان به صورت ذرات کوچک و کروی توزیع شده روی سطح HNT‌ها مشاهده کرد. کیتین احتمالاً در زبری کلی و ویژگی‌های سطحی اضافی نقش دارد. تغییرات در ویژگی‌های سطحی و حضور نانوذرات و کیتین در جاذب نهایی نشان می‌دهد که $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ به‌طور مؤثر ساخته شده است. سطح ناهموارتر و ویژگی‌های اضافی احتمالاً به دلیل افزایش مساحت سطح و وجود بخش‌های شیمیایی از کیتین و NiFe_2O_4 ، قابلیت جذب $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ را بهبود می‌بخشد. نقشه‌برداری FESEM-EDS از $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ ، و ترکیب عنصری مربوطه در شکل‌های ۴e و ۴f نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهند که نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ دارای مورفولوژی سطحی ثابتی است و عناصر به‌طور یکنواخت در سراسر ساختار پراکنده شده‌اند. علاوه بر این، طیف‌های EDS در شکل ۴e به وضوح پیک‌های مشخصی را برای عناصر ساختاری کلیدی، از جمله C، N، O، Al، Si و Fe و Ni نشان می‌دهند که حضور آن‌ها را در کامپوزیت تأیید می‌کند.

تصاویر SEM و TEM

تصویر SEM از HNT اولیه در شکل ۴a ساختارهای لوله‌ای کشیده با سطح صاف را نشان می‌دهد. لوله‌ها به نظر توخالی می‌رسند که از ویژگی‌های نانولوله‌های هالوپسایت است. سطح نسبتاً تمیز است و برخی ذرات کوچک قابل مشاهده هستند. تصویر SEM از جاذب نهایی، $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ ، در شکل ۴b، سطح پیچیده‌تری را در مقایسه با HNT اولیه نشان می‌دهد. ساختارهای لوله‌ای هنوز قابل مشاهده هستند، اما اکنون با مواد اضافی، احتمالاً نانوذرات NiFe_2O_4 و کیتین، پوشش داده شده‌اند. این پوشش به سطح ظاهری ناهموارتر و نامنظم‌تر می‌دهد. وجود نانوذرات NiFe_2O_4 را می‌توان به صورت ذرات کوچک و کروی توزیع شده روی سطح HNTs مشاهده کرد. کیتین احتمالاً در زبری کلی و ویژگی‌های سطحی اضافی نقش دارد. تغییرات مشاهده شده در مورفولوژی سطح، همراه با حضور نانوذرات و کیتین در جاذب نهایی، تشکیل مؤثر ماده کامپوزیت را تأیید می‌کند. سطح ناهموارتر و ویژگی‌های اضافی احتمالاً به دلیل افزایش مساحت سطح و حضور گروه‌های عاملی از کیتین و NiFe_2O_4 ، ظرفیت جذب $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ را افزایش می‌دهد. در شکل ۴c، تصویر TEM از HNT اولیه ساختارهای لوله‌ای کشیده‌ای را نشان می‌دهد که مشخصه نانولوله‌های هالوپسایت هستند. لوله‌ها توخالی به نظر می‌رسند که برای HNTs معمول است. سطح نسبتاً صاف است و ساختار کلی



شکل ۴ - (a): تصویر SEM از HNT - (b): NiFe₂O₄-HNT-Chitin تصویر SEM از HNT - (c): تصویر TEM از HNT

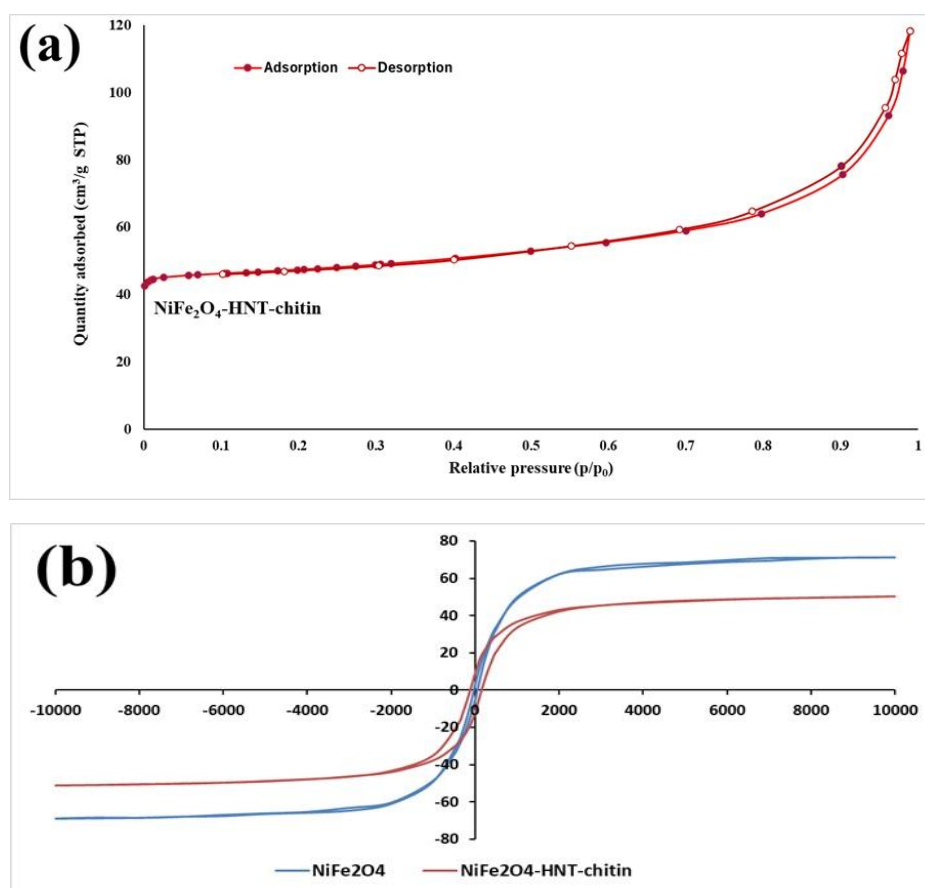
(d): NiFe₂O₄-HNT-Chitin طیف EDS از NiFe₂O₄-HNT-Chitin

(f): نقشه برداری FESEM-EDS از NiFe₂O₄-HNT-Chitin

آنالیز BET و VSM:

در شکل ۵a کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ ، ایزوترم‌های جذب نوع IV را نشان می‌دهد که با یک حلقه هیستریزس مشخص می‌شود که نشان‌دهنده تراکم مویرگی در مزوپورها است. این برای موادی با ساختارهای مزوپور معمول است. مساحت سطح اندازه‌گیری شده با BET کامپوزیت $81/33$ متر مربع بر گرم است. که نشان‌دهنده مساحت سطح قابل توجهی برای جذب است. علاوه بر این، این کامپوزیت دارای اندازه منافذ $5/81$ نانومتر و فضای منافذ $0/12$ سانتی‌متر مکعب بر گرم است. این خواص نشان می‌دهد که کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ دارای ساختار مزوپور توسعه‌یافته‌ای است که برای کاربردهای جذب مفید است. توانایی این ماده در جذب آلاینده‌ها با ترکیب مساحت سطح

گسترده و اندازه منافذ مناسب بهبود می‌یابد و آن را به یک جاذب مؤثر برای کاربردهای مختلف محیطی و صنعتی تبدیل می‌کند. ویژگی‌های مغناطیسی NiFe_2O_4 و $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ با استفاده از آنالیز VSM ارزیابی شدند. همانطور که در شکل ۵b نشان داده شده است، مغناطش اشباع نانوذرات NiFe_2O_4 در 60 emu/g اندازه‌گیری شده است. با این حال، هنگامی که NiFe_2O_4 با HNT-Chitin غیر مغناطیسی ترکیب می‌شود، مغناطش اشباع به 42 emu/g کاهش می‌یابد. اگرچه خواص مغناطیسی کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ حاصل کاهش می‌یابد، اما مقدار مغناطش همچنان کافی است و امکان جداسازی آسان با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌کند.



شکل ۵- (a): ایزوترم‌های جذب-واجذب مربوط به $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$
(b): VSM مربوط به NiFe_2O_4 و $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$

بررسی جذب سرب (II):

در شکل ۶a تأثیر زمان برهمکنش بر جذب Pb(II) توسط $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ بررسی شد. فرآیند جذب در ابتدا سریع بود و تنها در ۱۰ دقیقه به تعادل رسید و پس از آن هیچ جذب

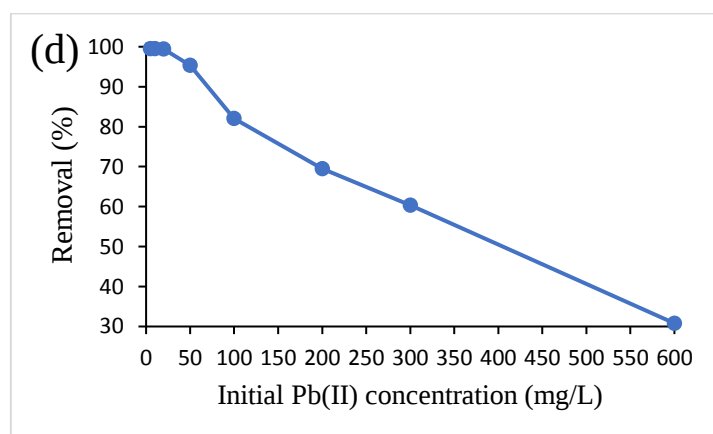
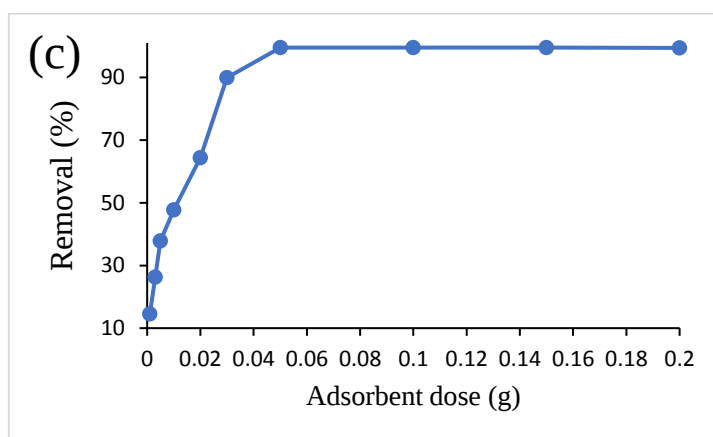
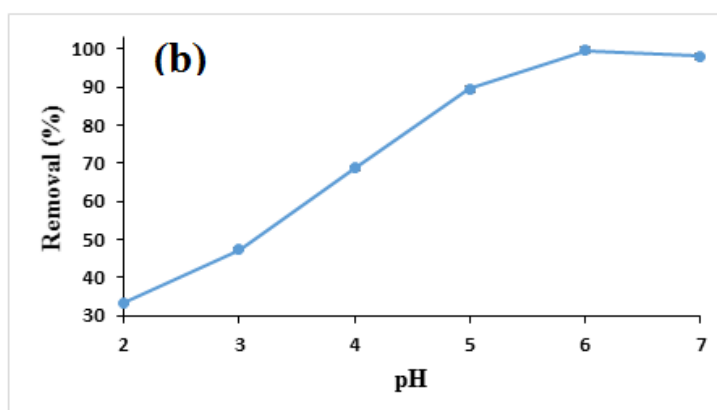
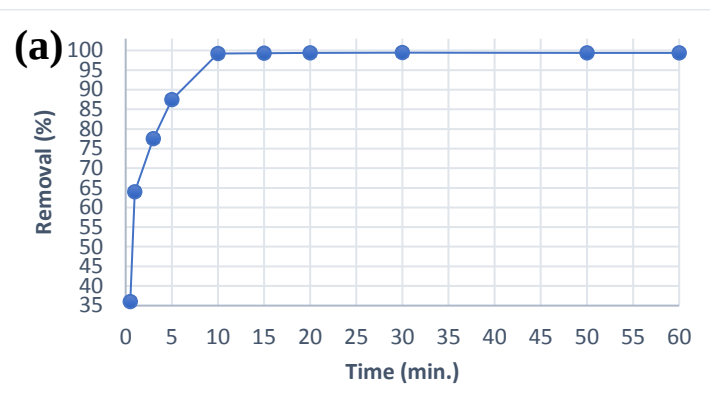
اضافی قابل توجهی رخ نداد. این جذب اولیه سریع Pb(II) را می‌توان با وجود تعداد زیادی از مکان‌های واکنش‌پذیر قابل دسترس روی سطح جاذب $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ تفسیر کرد. pH اولیه محلول نقش مهمی در تعیین راندمان فرآیند حذف دارد.

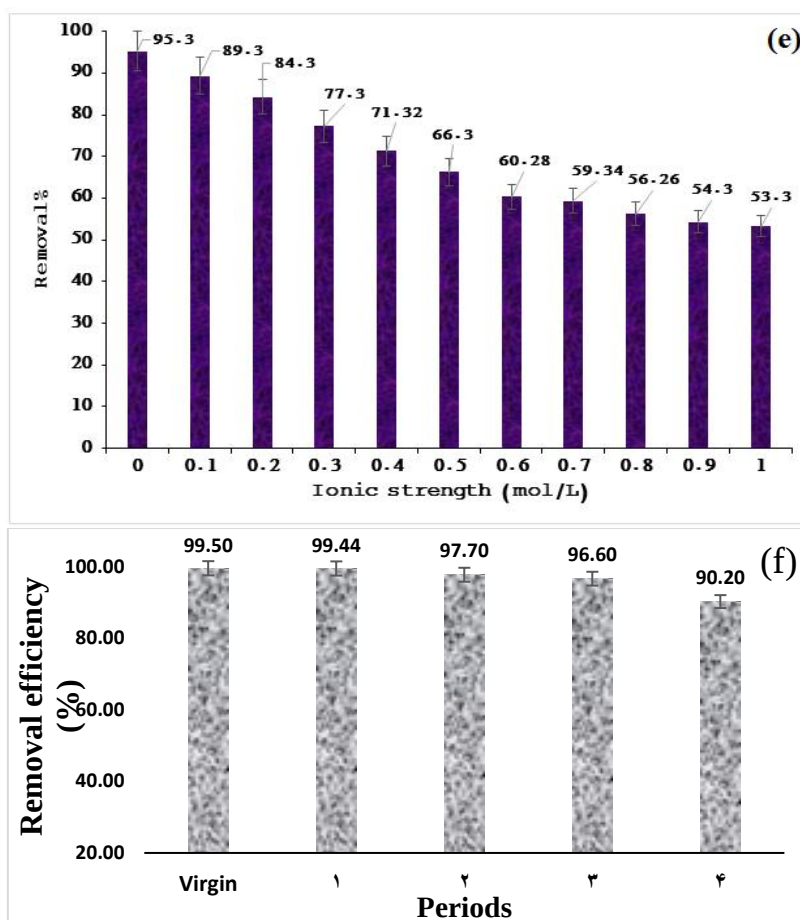
قدرت یونی یک محلول در تعریف برهمکنش‌های غیرالکترواستاتیک و الکترواستاتیک بین سطوح جاذب و جاذب بسیار مهم است.

برای بررسی تأثیر قدرت یونی (میکرو مول بر لیتر) بر جذب یون‌های Pb(II) توسط NiFe₂O₄-HNT-Chitin، آزمایش‌ها با ترکیب ۰/۰۰۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر از جاذب با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ppm Pb(II) و غلظت‌های مختلف KCl (mol/lit) ۱/۰-۰/۱ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH 6 و سپس تکان دادن به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. همانطور که در شکل ۶e نشان داده شده است، راندمان حذف یون‌های Pb(II) با افزایش قدرت یونی از ۰/۰ به ۱/۰ مول بر لیتر، چه در حضور و چه در غیاب KCl، از ۹۵/۳٪ به ۵۳/۳٪ کاهش یافت، که تقریباً ۴۲٪ کاهش را نشان می‌دهد. این کاهش راندمان حذف را می‌توان به عوامل مختلفی نسبت داد. حضور یون‌های K⁺ و Cl⁻ باعث ایجاد رقابت می‌شود، زیرا هم کاتیون‌های Pb(II) و هم یون‌های K⁺ به سمت سطح جاذب مهاجرت می‌کنند. این تداخل مانع از اتصال کاتیون‌های Pb(II) به سطح NiFe₂O₄-HNT-chitin می‌شود، زیرا کاتیون‌های فلزی رقیب، دسترسی به مکان‌های فعال را مسدود می‌کنند و از جذب مؤثر Pb(II) جلوگیری می‌کنند. برای ارزیابی قابلیت استفاده مجدد NiFe₂O₄-HNT-chitin، که یک عامل حیاتی است، پس از هر چرخه جذب، جاذب با EDTA شسته و دوباره استفاده شد. یافته‌های حذف یون‌های Pb(II) پس از چهار چرخه جذب/وا جذب متوالی در شکل ۶f نشان داده شده‌اند. مشاهده شد که درصد حذف یون Pb(II) به‌طور مداوم بالا باقی مانده و تنها کاهش جزئی در چندین چرخه نشان می‌دهد. این کاهش می‌تواند نتیجه تخریب بخش‌های شیمیایی سطح خاص، تجمع ذرات جاذب و/یا آزادسازی ناقص یون‌های Pb(II) از سطح جاذب باشد (گوتام و همکاران ۲۰۲۰). یافته‌ها نشان می‌دهند که NiFe₂O₄-HNT-chitin قابلیت بازیافت عالی و درصد حذف بالایی از یون‌های Pb(II) را نشان می‌دهد.

تأثیر (pH از ۲ تا ۷) بر جذب یون‌های Pb(II) توسط جاذب NiFe₂O₄-HNT-Chitin در شکل ۶b نشان داده شده است. در مقادیر $pH \leq 2$ ، غلظت بالای یون‌های H⁺ منجر به پروتونه شدن مکان‌های واکنش‌پذیر روی سطوح جاذب می‌شود و راندمان جذب Pb(II) را پایین می‌آورد (<۳۵٪). با افزایش pH، راندمان حذف Pb(II) به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد و در pH 6 به دلیل پروتون‌زدایی از جایگاه‌های فعال، به تقریباً ۹۹/۷٪ می‌رسد. با این حال، در سطوح $pH > 7$ ، یون‌های Pb(II) رسوب PbOH⁺ و Pb(OH)₂ را تشکیل می‌دهند (صابری، زارع و بدایغی‌فرد ۲۰۲۵)، که آزمایش‌های جذب بیشتر را در این شرایط غیرضروری می‌کند. افزایش دوز جاذب، راندمان حذف یون‌های فلزی را به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های فعال قابل دسترس بهبود می‌بخشد (لیو و همکاران ۲۰۲۱).

بنابراین، دوز جاذب یک عامل کلیدی مؤثر بر جذب یون‌های Pb(II) است. در این تحقیق، همان‌طور که در شکل ۶c نشان داده شده، تأثیر دوزهای جاذب (۰/۲-۰/۰۱ گرم) بر حذف Pb(II) مورد مطالعه قرار گرفت. یافته‌ها نشان دادند که با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۱ گرم به ۰/۰۵ گرم، بازده حذف به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد. بنابراین، افزایش بیش‌تر دوز به ۰/۰۵ گرم منجر به بهبود بیش‌تری در حذف Pb(II) نشد. در نتیجه، دوز ۰/۰۵ گرم NiFe₂O₄-HNT-Chitin برای آزمایش‌های بعدی جهت ارزیابی سایر پارامترها انتخاب شد. همان‌طور که در شکل ۶d نشان داده شده راندمان حذف یون‌های Pb(II) توسط نانوجاذب NiFe₂O₄-HNT-Chitin با افزایش غلظت Pb(II) از ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر، از ۹۹/۵۲٪ به ۳۰/۸۰٪ کاهش یافت. این کاهش به احتمال زیاد نتیجه کاهش حضور مکان‌های سطحی واکنش‌پذیر روی نانوجاذب NiFe₂O₄-HNT-Chitin در غلظت‌های بالاتر Pb(II) است که دسترسی به گروه‌های عاملی مسئول جذب را محدود می‌کند.





شکل ۶- (a): درصد حذف Pb(II) توسط NiFe₂O₄-HNT-Chitin
 (b): تأثیر (pH از ۲ تا ۷) بر جذب یون‌های Pb(II) توسط جاذب NiFe₂O₄-HNT-Chitin
 (c): اثر مقدار NiFe₂O₄-HNT-chitin - (d): اثر غلظت اولیه Pb(II) - (e): اثر قدرت یونی EDTA ۰/۱M با استفاده از محلول ۱M
 (f): بازیابی NiFe₂O₄-HNT-chitin با استفاده از محلول ۱M EDTA

مطالعات سینتیکی

شبه مرتبه دوم و الویج. رابطه ۳، معادله مدل شبه مرتبه اول و معادله ۴، معادله مدل شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

NiFe₂O₄-HNT- روی سطح Pb(II) سینتیک جذب یون Chitin با استفاده از ۳ مدل ارزیابی شد: شبه مرتبه اول،

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_{e,cal} - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e,cal}^2} + \frac{1}{Q_{e,cal}} t \quad (4)$$

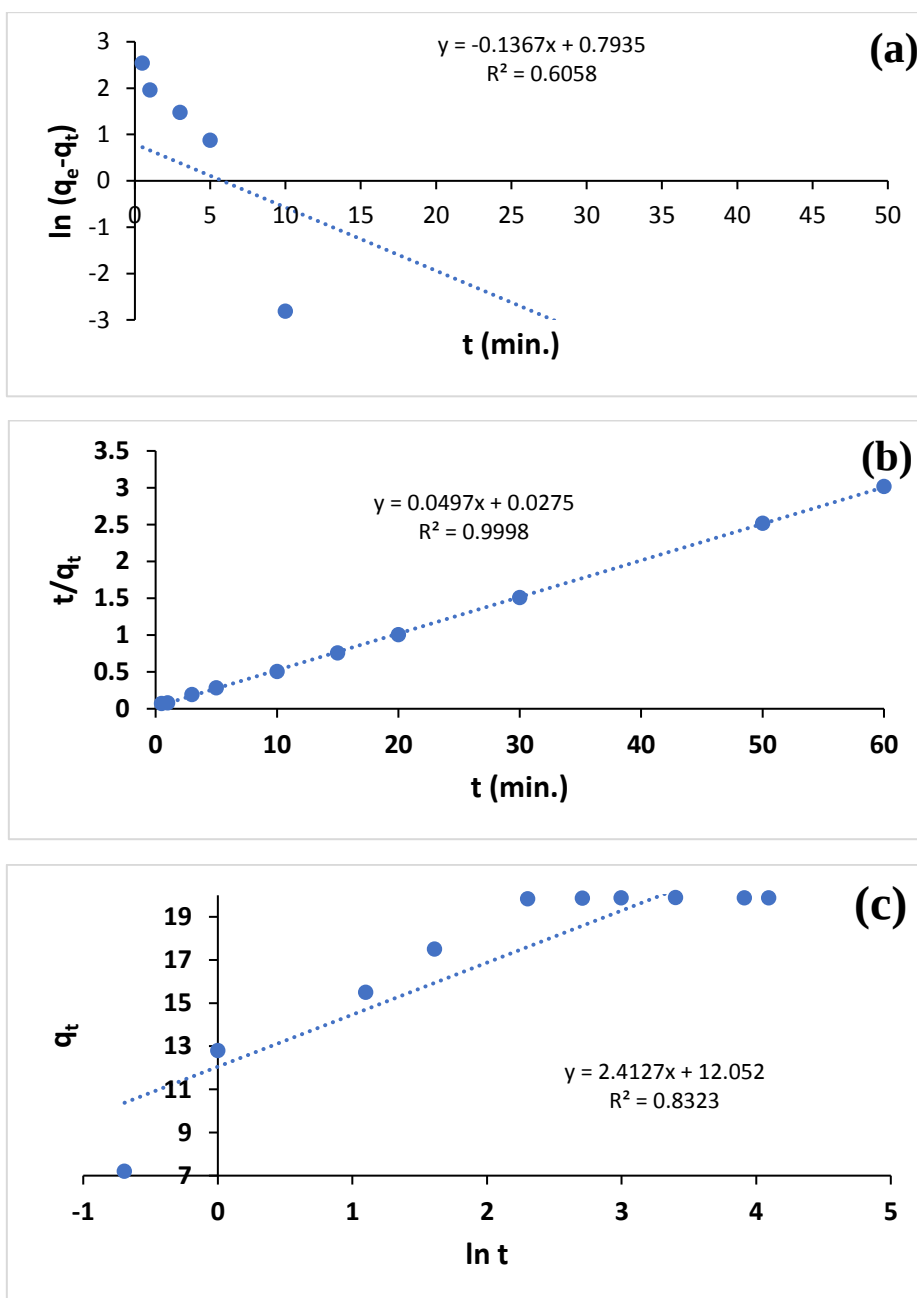
مدل انتشار شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند. مدل الویج به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. معادله انتگرال گیری شده برای این مدل به صورت معادله ۵ می‌باشد.

که در آن Q_e ، Q_t و $Q_{e,cal}$ (mg/g) به ترتیب نشان‌دهنده قابلیت جذب در زمان t ، ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب محاسبه شده هستند. k_1 (min^{-1}) و k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت برای

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (5)$$

دوم با $Q_{e,exp}$ (قابلیت جذب تعادلی تجربی) مطابقت نزدیکی داشت. بنابراین، استنباط می‌شود که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به‌طور دقیق فرآیند جذب یون‌های Pb(II) را توصیف می‌کند. نرخ جذب تحت تأثیر عواملی مانند جذب شیمیایی و وجود مکان‌های جذب روی سطح جاذب در یک مکانیسم جذب شبه مرتبه دوم قرار دارد. این نشان می‌دهد که جذب آلاینده‌ها روی $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin مغناطیسی در درجه اول توسط کوئوردیناسیون شیمیایی و نیروهای الکترواستاتیک کنترل می‌شود (ژانگ و همکاران ۲۰۱۶).

در این معادله، α (میلی گرم بر گرم بر دقیقه) و β (گرم بر میلی گرم) ثابت‌هایی هستند که نرخ شروع جذب را نشان می‌دهند و بینش‌هایی در مورد میزان پوشش سطح ارائه می‌دهند. یافته‌های تحقیق با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه دوم، شبه مرتبه اول و الوویچ، همانطور که در شکل‌های a-c ۷ نشان داده شده است، تجزیه و تحلیل شدند. جدول ۱ متغیرهای سینتیک جذب را ارائه می‌دهد. مدل شبه مرتبه دوم ضریب همبستگی $R^2 = 0.999$ را نشان داد که نشان‌دهنده برازش عالی است. علاوه بر این، $Q_{e,cal}$ (قابلیت جذب تعادلی) محاسبه شده با استفاده از مدل شبه مرتبه



شکل ۷- نمودارهای خطی شده مدل - (a): شبه مرتبه اول - (b) شبه مرتبه دوم
 (c): الوویچ برای جذب Pb(II) روی $NiFe_2O_4$ -HNT-chitin

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی جذب سطحی سرب (II)

سطح معنی داری	پارامترها	مقدار ($\pm$ SD, n=3)	مدل
$p < 0.05$	$Q_{e(cal)} (mg \cdot g^{-1})$	$2/211 \pm 0/08$	شبه مرتبه اول
	$k_1 (min^{-1})$	$0/137$	
	R^2	$0/606$	
$p < 0.05$	$Q_{e(cal)} (mg \cdot g^{-1})$	$20/121 \pm 0/65$	شبه مرتبه دوم
	$k_2 (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$0/090$	
	R^2	$0/999$	
$p < 0.05$	$\alpha (mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$356/781 \pm 12/4$	الوویچ
	$\beta (g \cdot mg^{-1})$	$0/414$	
	R^2	$0/832$	

بررسی گردید. برازش مدل شبه مرتبه دوم با $Q_{e(exp)}$ بیشترین انطباق را نشان داد ($p < 0.05$).

$Q_{e(exp)}$ برابر با $19/840 mg \cdot g^{-1}$ بود. مقادیر $Q_{e(cal)}$ مدل ها با $Q_{e(exp)}$ مقایسه شدند و اختلاف ها با آزمون آماری (ANOVA, Tukey)

تحلیل ایزوترم ها

برای مطالعه چگونگی برهمکنش یون های سرب (II) با مکان های واکنش پذیر روی سطح جاذب آماده شده، از ایزوترم های جذب تعادلی استفاده شد. مدل لانگمویر برای نشان دادن جذب همگن تک لایه، درحالی که مدل فروندلیچ نشان دهنده جذب ناهمگن چند لایه و مدل تمکین نشان دهنده جذب با کاهش گرمای جذب به دلیل برهمکنش های جاذب-جذب شونده، همان طور که در فرمول بعدی توضیح داده شده است (القوتی و دانا ۲۰۲) به کار گرفته شد. در فرمول های ۶، C_e نشان دهنده غلظت در حالت تعادل (میلی گرم در لیتر)، q_e نشان دهنده قابلیت

جذب در حالت تعادل (میلی گرم در گرم)، q_m نشان دهنده بالاترین قابلیت جذب (میلی گرم در گرم) است، ثابت لانگمویر $K_L (L/mg)$ در مدل لانگمویر استفاده می شود، درحالی که ثابت فروندلیچ $K_F (L(mg/g)(L/mg)^{1/n})$ و $(1/n)$ ضریب ناهمگنی در مدل فروندلیچ اعمال می شوند. برای ایزوترم تمکین، $A_T (L/g)$ و $b_T (J/mol)$ به ترتیب ثابت های مرتبط با گرمای اتصال تعادلی و گرمای جذب سطحی هستند. ثابت مولی گاز (R) برابر با $8/314 J/mol \cdot K$ است و T نشان دهنده دما (کلوین) است. رابطه ۶ تا ۸ به ترتیب، رابطه لانگمویر، فروندلیچ و تمکین را نشان می دهد.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

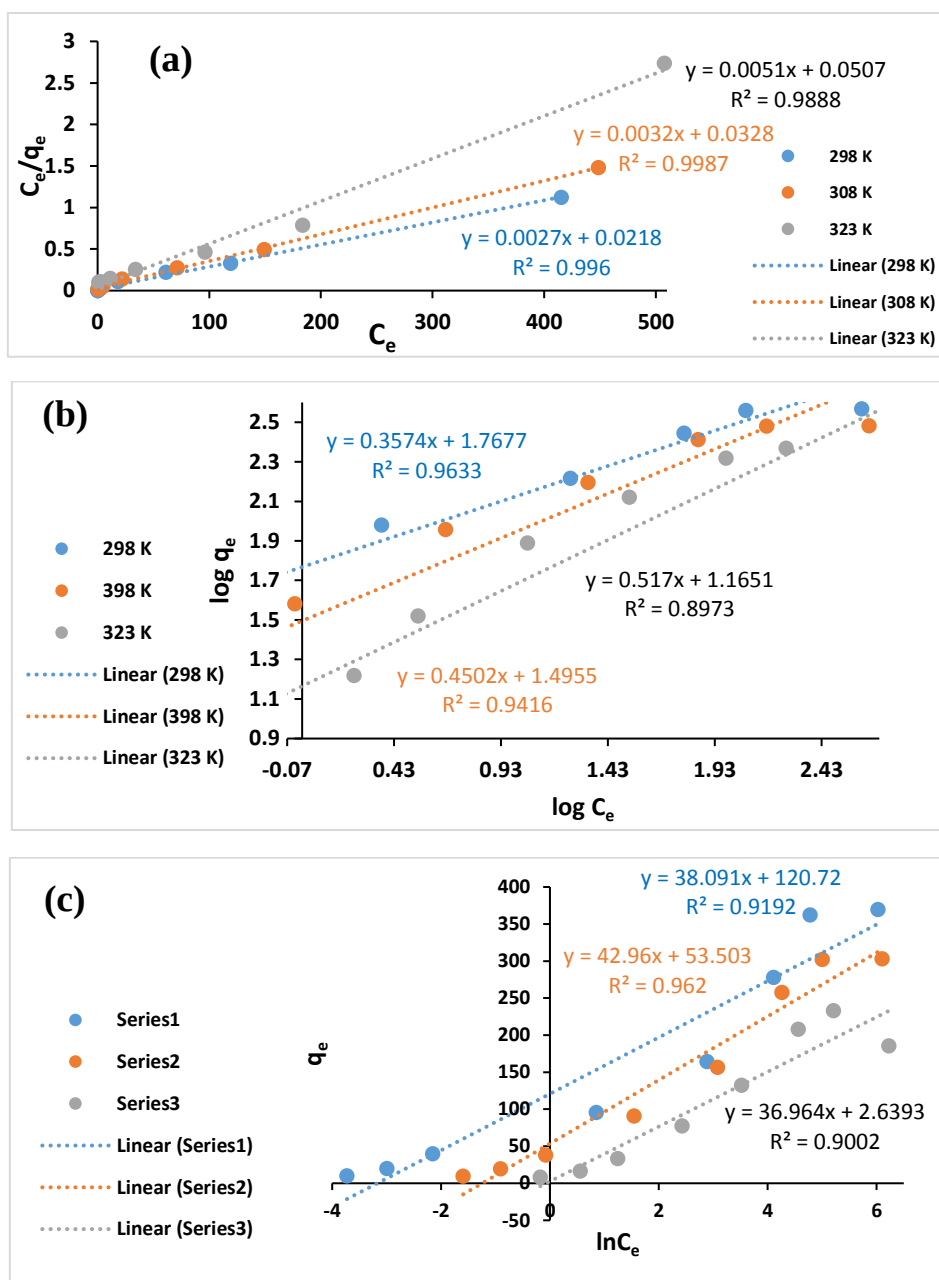
$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (8)$$

($R^2 = 0/996$) در مقایسه با مدل فروندلیچ ($R^2 = 0/963$) و مدل تمکین ($R^2 = 0/919$) در شرایط دمایی مختلف بالاتر بوده است. بنابراین، برازش مدل لانگمویر در تمامی دماها بهترین انطباق را با داده های تجربی نشان داد ($p < 0.05$). در فاز اولیه جذب، مکان های واکنشی با بالاترین انرژی روی سطح جاذب، ترجیحاً

نمودارهای خطی ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب Pb(II) با استفاده از NiFe₂O₄-HNT-Chitin به ترتیب در شکل های ۸a-c ارائه شده اند. همان طور که مشاهده می شود، فرآیند جذب Pb(II) از مدل ایزوترم لانگمویر تک لایه همگن پیروی می کند. به طوری که ضریب همبستگی این مدل

برای هر مدل ایزوترم را خلاصه می‌کند. یافته‌های مشابهی در مطالعات دیگر گزارش شده است (ژائو و همکاران ۲۰۲۵). شکل ۸ نمودارهای خطی شده مدل‌های ایزوترم، لانگمویر، فروندلیچ و تمکین را برای جذب $Pb(II)$ بر روی $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin نشان می‌دهد.

اشغال می‌شوند. این رفتار با مدل ایزوترم لانگمویر همسو است، که یک سطح همگن با مکان‌های جذب معادل و تشکیل یک لایه جذب واحد با ظرفیت کامل را فرض می‌کند. هنگامی که یک محل جذب اشغال می‌شود، دیگر برای اتصال بیشتر در دسترس نیست و منجر به اشباع سطح و دستیابی به حداکثر ظرفیت جذب می‌شود (بیگ زاده و معین پور ۲۰۱۶). جدول ۲ پارامترهای اساسی



شکل ۸ - نمودارهای خطی شده که مدل‌های ایزوترم (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ و (c) تمکین را برای جذب $Pb(II)$ بر روی $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin نشان می‌دهند

جدول ۲- متغیرهای ایزوترم برای جذب Pb(II)

T (K)	مدل	پارامترها	مقدار ($\pm$ SD, n=3)	R ²	سطح معنی داری
۲۹۸	لانگمویر	q _m (mg/g)	۳۷۰/۳۷ ± ۵/۱۲	۰/۹۹۶	p < 0.05
		K _L (L/mg)	۰/۱۴۲ ± ۰/۰۱		
	فروندلیچ	K _F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	۵۷/۹۰ ± ۲/۱۱	۰/۹۶۳	p < 0.05
		1/n	۰/۳۵۷ ± ۰/۰۲		
	تمکین	A _T (L/g)	۲۳/۷۹ ± ۱/۰۵	۰/۹۱۹	p < 0.05
		b _T (J/mol)	۶۵/۰۴ ± ۲/۸		
۳۰۸	لانگمویر	q _m (mg/g)	۳۱۲/۵۰ ± ۴/۸۷	۰/۹۹۹	p < 0.05
		K _L (L/mg)	۰/۰۹۸ ± ۰/۰۱		
	فروندلیچ	K _F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	۳۱/۳۰ ± ۱/۷۴	۰/۹۴۲	p < 0.05
		1/n	۰/۴۵۰ ± ۰/۰۳		
	تمکین	A _T (L/g)	۳/۴۷ ± ۰/۲۲	۰/۹۶۲	p < 0.05
		b _T (J/mol)	۵۹/۶۱ ± ۲/۵		
۳۲۳	لانگمویر	q _m (mg/g)	۱۹۶/۰۸ ± ۳/۹۵	۰/۹۸۹	p < 0.05
		K _L (L/mg)	۰/۰۱۰ ± ۰/۰۰۱		
	فروندلیچ	K _F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	۲۵۴/۸۶ ± ۸/۴۲	۰/۸۹۷	p < 0.05
		1/n	۰/۵۱۷ ± ۰/۰۴		
	تمکین	A _T (L/g)	۱/۰۷ ± ۰/۰۸	۰/۹۰۰	p < 0.05
		b _T (J/mol)	۷۲/۶۵ ± ۳/۱		

تأثیر دما و تحلیل ترمودینامیکی

دما عامل مهمی است که به طور قابل توجهی بر فرآیند جذب تأثیر می گذارد. معادله وانت هوف برای محاسبه تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) استفاده می شود که پارامترهای ترمودینامیکی

$$\ln(K_c) = \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (9)$$

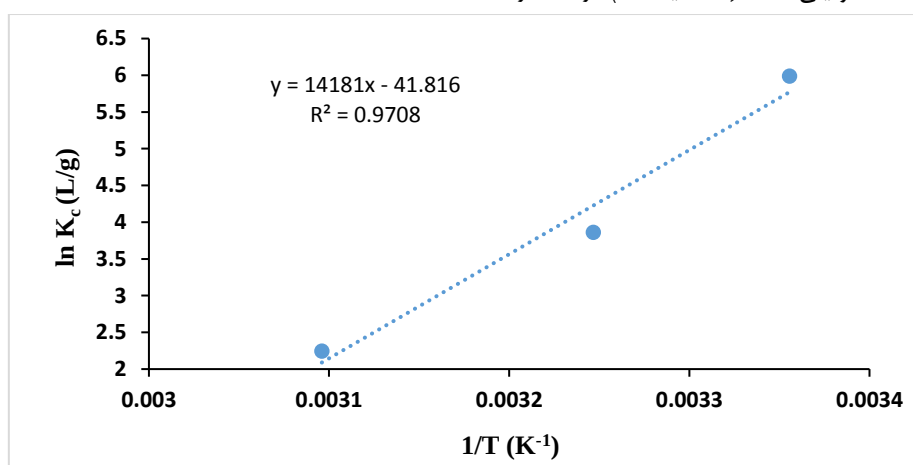
$$\ln(K_c) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

(دوتا ۲۰۲۲). با افزایش دما از ۲۹۸ کلوین به ۳۲۳ کلوین، مقادیر ΔG از $-۱۴/۸۳۲$ kJ/mol به $-۶/۰۲۵$ kJ/mol افزایش یافت، که نشان می دهد جذب در دماهای پایین تر کارآمدتر است. مقدار آنتالپی $-۱۱۷/۹۰۰$ kJ/mol، درحالی که تغییر آنتروپی $-۰/۳۴۸$ kJ/mol·K تعیین شد. این نشان می دهد که جذب Pb(II) توسط NiFe₂O₄-HNT-Chitin، با مقدار آنتالپی منفی و این واقعیت که بیش تر از ۴۲/۰ کیلوژول بر مول است (نولت و همکاران

ثابت ترمودینامیکی K_c (L/mg) از نسبت q_e به C_e محاسبه می شود، که R به عنوان ثابت گاز و T (K) نشان دهنده دما است. مقادیر آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) با تجزیه و تحلیل عرض از مبدا و شیب نمودار خطی $\ln(K_c)$ در برابر $1/T$ ، همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده و در جدول ۳ به تفصیل آمده است، بدست آمدند. مقادیر منفی ΔG نشان می دهد که فرآیند جذب به صورت خود به خودی و بدون نیاز به ورودی انرژی خارجی رخ می دهد

جاذب جایگزین شود که منجر به تغییر مثبت یا صفر در آنتروپی می‌شود. با این حال، مقادیر منفی تغییر آنتروپی نشان می‌دهد که جذب یون سرب (II) در محلول، با حداقل تبادل یونی انجام می‌شود. در نتیجه، مکانیسم اصلی حذف سرب، جذب شیمیایی از طریق تشکیل کمپلکس است، درحالی‌که تبادل یونی نقش کم‌تری در حذف سرب (II) ایفا می‌کند (نظام زاده اژه ای و کبیری سامانی ۲۰۱۳). شکل ۹ نمودار $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ برای جذب Pb(II) توسط NiFe₂O₄-HNT-Chitin را نشان می‌دهد.



شکل ۹ - نمودار $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ برای جذب Pb(II) توسط NiFe₂O₄-HNT-Chitin

جدول ۳ - پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب Pb(II) توسط NiFe₂O₄-HNT-Chitin

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	سطح معنی داری
۲۹۸	$-۱۴/۸۳۲ \pm ۰/۴۵$		$-۰/۳۴۸$	$p < 0.05$
۳۰۸	$-۹/۸۸۰ \pm ۰/۳۸$	$-۱۱۷/۹۰۰$		$p < 0.05$
۳۲۳	$-۶/۰۲۵ \pm ۰/۲۹$			$p < 0.05$

شده، زمان تعادل بسیار کوتاه (حدود ۱۰ دقیقه) نسبت به بسیاری از جاذب‌های مغناطیسی-پلیمری گزارش شده در ادبیات، نشان‌دهنده دسترسی سریع یون‌های فلزی به مکان‌های فعال و قابلیت بالای کاربردی این جاذب در شرایط واقعی است.

از نظر ایزوترم‌ها، برازش بهتر مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ نشان می‌دهد که مکان‌های فعال سطحی یکنواخت بوده و فرآیند جذب به صورت تک‌لایه‌ای بر سطح جاذب اتفاق می‌افتد. همان‌گونه که در جدول ۴ نشان داده شده، ظرفیت جذب بیشینه محاسبه شده (۳۷۰ mg/g) بالاتر از بسیاری از جاذب‌های پایه کیتین، کیتوزان و HNT

(۲۰۰۳)، گرمازا و شیمیایی است. در همین حال، مقدار منفی ΔS نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد/مایع در طول جذب Pb(II) است. اختلاف بین دماها از نظر آماری معنی‌دار بود ($p < 0.05$). با افزایش دما، تحرک یون‌های Pb(II) افزایش می‌یابد و باعث مهاجرت آن‌ها از فاز جامد به فاز مایع می‌شود. در نتیجه، احتمال جذب یون Pb(II) بیش‌تر کاهش می‌یابد (آراوینهان و همکاران ۲۰۰۷). در یک فرآیند تبادل یونی ساده، یون Pb(II) در محلول می‌تواند با یک یون دو ظرفیتی مانند (Ca^{2+}) یا دو یون تک ظرفیتی مانند $(K^+ \text{ یا } Na^+)$ در ساختار

نتایج مدل‌های سینتیکی نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

($R^2 = 0.999$) و مقدار $Q_{e,cal}$ به خوبی با $Q_{e,exp}$ مطابقت دارد. این موضوع بیانگر آن است که فرآیند غالب در جذب Pb²⁺ بر روی جاذب، از نوع جذب شیمیایی بوده و پیوندهای قوی‌تری نسبت به برهم‌کنش‌های فیزیکی (وان‌دروالس) بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی سطحی برقرار می‌شود. گروه‌های OH- موجود بر روی HNT و گروه‌های NH₂- کیتین اصلاح شده نقش اصلی را در کمپلکس‌سازی و برقراری پیوندهای کوئوردیناسیونی با یون‌های Pb²⁺ ایفا می‌کنند. علاوه بر این، همان‌گونه که در جدول ۴ نشان داده

روی جاذب سنتز شده یک فرآیند سریع، جذب شیمیایی، تک‌لایه‌ای و گرمازا بوده و ظرفیت بالاتر آن نسبت به جاذب‌های مشابه در ادبیات، کارایی بالای این نانوکامپوزیت را اثبات می‌کند. این نتایج با بسیاری از گزارش‌های قبلی در جدول ۴ هم‌خوانی داشته و در عین حال نشان می‌دهد که جاذب حاضر از نظر ظرفیت و سرعت جذب نسبت به اکثر نمونه‌های مشابه برتری محسوسی دارد.

مقایسه با سایر مواد جاذب

برای ارزیابی عملکرد جذب $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ نسبت به سایر جاذب‌ها، حداکثر ظرفیت جذب آن‌ها (q_m , mg/g) در جدول ۴ نشان داده شده است. همانطور که در جدول نشان داده شده است، کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ ظرفیت جذب بالاتری را در مقایسه با سایر جاذب‌های جامد نشان می‌دهد. این نشان می‌دهد که $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ یک جاذب بسیار مؤثر است که قابلیت استفاده مجدد، واکنش‌پذیری و کاربرد عملی عالی را برای حذف یون‌های Pb(II) از آب آلوده ارائه می‌دهد.

گزارش شده در مطالعات قبلی است. این ظرفیت بالاتر را می‌توان به اثر هم‌افزایی ساختار لوله‌ای HNT (افزایش سطح ویژه و کانال‌های نفوذ یون‌ها)، گروه‌های عاملی کیتین اصلاح شده (ایجاد پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی)، و وجود نانوذرات NiFe_2O_4 (ایجاد نقاط فعال بیشتر و امکان جداسازی مغناطیسی آسان) نسبت داد.

تحلیل ترمودینامیکی نیز یافته‌های فوق را تأیید می‌کند. مقدار منفی ΔH (-118 kJ/mol) بیانگر ماهیت گرمازا و هم‌چنین جذب شیمیایی فرآیند است، زیرا مقدار آن بسیار بزرگ‌تر از محدوده معمول جذب فیزیکی ($20-40 \text{ kJ/mol}$) می‌باشد. مقادیر منفی ΔG در تمام دماهای بررسی شده نشان می‌دهد که جذب Pb^{2+} به‌طور خودبه‌خودی انجام می‌شود. هم‌چنین، ΔS منفی حاکی از کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-مایع است که با ایجاد کمپلکس‌های سطحی پایدار و آرایش منظم یون‌های Pb^{2+} بر روی مکان‌های فعال سازگار است.

به‌طور کلی، مطابق با جدول ۴، ترکیب نتایج سینتیکی، ایزوترمی و ترمودینامیکی نشان می‌دهند که جذب Pb^{2+} بر

جدول ۴ - تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای حداکثر ظرفیت جذب (q_m ، میلی گرم بر گرم) $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-HNT-Chitin}$ و جامدات مختلف

جاذب	ظرفیت جذب لانگمویر q_m (mg/g)	زمان تعادل (دقیقه)	وضعیت ترمودینامیکی فرآیند ΔH (kJ/mol)	رفرنس
CSB@Fe ₃ O ₄	۸۳/۳۳	۱۰۵	گرماگیر / ۲۰/۳۹	(ویجیانگ و همکاران ۲۰۱۷)
CS/CL@An-2	۲۴۷/۰۰	۱۸۰	-	(لی و همکاران ۲۰۲۵)
Fe ₃ O ₄ @CS-CGSB	۳۹۴/۰۰	۶۰	گرمازا / ۳۰/۶۵	(صابری زارع و بدایغی فرد ۲۰۲۵)
HNT-G2	۷۵/۱۹	۱۰	گرمازا / ۷۹/۹۹	(زندی مهری و همکاران ۲۰۲۲)
GQD@NiFe ₂ O ₄ -HNT	۴۲/۰۲	۵۴	گرماگیر / ۵۱/۰۸	(پیرحاجی و همکاران ۲۰۲۰)
CS-ag-CM	۱۶۸/۵۰	۴۰	گرمازا / ۳۰/۶۵	(منظور و همکاران ۲۰۱۹)
CS-Ninhydrin	۲۵۲/۶۰	۱۲۰	گرمازا / ۶/۸۲	(چن و همکاران ۲۰۲۱)
Magnetic activated carbon	۲۵۳/۲۰	۲۰۰	گرماگیر / ۱۸/۰۲	(ژانگ و همکاران ۲۰۲۱)
GO-MOF	۲۵۴/۴۵	۱۵۰	گرماگیر / ۰/۸۰	(سینگ و همکاران ۲۰۲۳)
NiFe ₂ O ₄ -HNT-chitin	۳۷۰/۳۷	۱۰	گرمازا / ۱۱۷/۹۰	مطالعه حاضر

مرحله ۱: جاذبه الکترواستاتیکی:

در pH برابر با ۶، گروه‌های هیدروکسیل ($-O^-$) و آمینو ($-N^-$) که تا حدی پروتون‌زدایی شده‌اند، روی سطح جاذب، مکان‌هایی با بار منفی ایجاد می‌کنند که یون‌های $Pb(II)$ با بار مثبت را جذب می‌کنند.

مرحله ۲: شیمی کوئوردیناسیون:

گروه‌های آمین ($-NH-$) و هیدروکسیل ($-OH$) به‌عنوان بازهای لوئیس عمل می‌کنند و جفت الکترون می‌دهند تا پیوندهای کوئوردیناسیونی با یون‌های Pb^{2+} (اسیدهای لوئیس) تشکیل دهند.

مرحله ۳: جذب فیزیکی:

ساختار متخلخل HNT ها و ماهیت فیبری کیتین، مکان‌های اضافی برای جذب فیزیکی یون‌های $Pb(II)$ از طریق نیروهای واندروالس و پر شدن منافذ فراهم می‌کند (زندی مهری و همکاران ۲۰۲۲، لی و همکاران ۲۰۲۵، چن و همکاران ۲۰۲۱، لیانگ و همکاران ۲۰۱۹، بیلا و همکاران ۲۰۲۴، شن و همکاران ۲۰۲۱، وئو و همکاران ۲۰۲۵).

مکانیسم احتمالی جذب سرب (II)

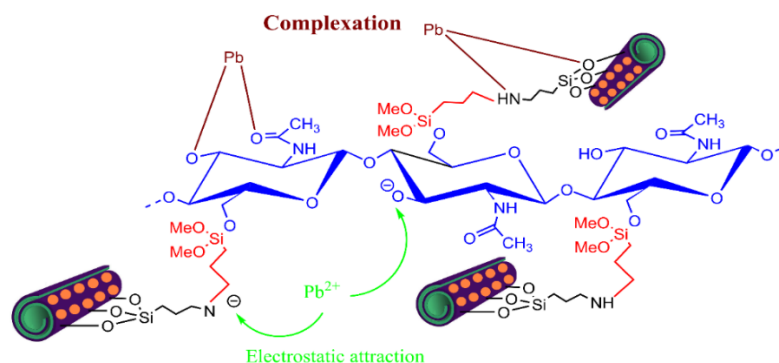
شکل ۱۰ مکانیسم پیشنهادی برای اتصال یون‌های $Pb(II)$ روی $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin را نشان می‌دهد. این مکانیسم را می‌توان به شرح زیر پیشنهاد کرد:

۱- گروه‌های عاملی سطحی در pH 6

گروه‌های آمین ($-NH-$): در pH 6، برخی از گروه‌های $-NH-$ از APTES پروتونه ($-NH_2^+$) باقی می‌مانند، در حالی که برخی دیگر پروتون‌زدایی ($-N^-$) می‌شوند و هم مکان‌های الکترواستاتیک و هم مکان‌های کوئوردیناسیونی را برای یون‌های $Pb(II)$ فراهم می‌کنند.

گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$): گروه‌های هیدروکسیل روی کیتین و HNT ها تا حدی پروتون‌زدایی ($-O^-$) می‌شوند و مکان‌های با بار منفی ایجاد می‌کنند که یون‌های $Pb(II)$ را جذب می‌کنند.

۲- مکانیسم جذب:



Major: Surface complexation

Minor: Electrostatic attraction and physical adsorption

شکل ۱۰- فرآیند جذب $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin برای $Pb(II)$ و مکانیسم آن

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب گرمازا است و با افزایش دما نامطلوب‌تر می‌شود. علاوه بر این، نانوکامپوزیت $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin حتی پس از چهار چرخه جذب-واحد متوالی، راندمان حذف بالای خود را حفظ کرد که نشان‌دهنده قابلیت استفاده مجدد عالی آن است. این یافته‌ها تأیید می‌کنند که $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin به‌عنوان یک جاذب برجسته برای حذف یون‌های $Pb(II)$ از آب عمل می‌کند. پیشنهاد می‌گردد عملکرد جاذب $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin در حذف سایر فلزات سنگین مانند جیوه، مس و کروم برای ارزیابی قابلیت منظوره بودن آن در تصفیه آب بررسی شود.

کامپوزیت جدید $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin به‌عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف یون‌های $Pb(II)$ از آب سنتز، تجزیه و تحلیل و ارزیابی شد.

نتایج تجربی نشان داد که $NiFe_2O_4$ -HNT-Chitin با q_m معادل ۳۷۰/۳۷ میلی‌گرم بر گرم برای یون‌های $Pb(II)$ در دمای محیط دست یافت. مدل شبه مرتبه دوم دقیق‌ترین تصویر از سینتیک جذب را ارائه داد که نشان می‌دهد این فرآیند شامل هماهنگی شیمیایی بین اتم‌های نیتروژن و اکسیژن و اوربیتال‌های d خالی یون‌های $Pb(II)$ است. مدل ایزوترم لانگمویر، که فرض را بر جذب تک لایه همگن می‌گذارد، برازش بهتری را نشان داد.

References

1. Ahmed G.H.G. Alshandoudi L.M. Awad A.M. Shaltout W.A. Hassan A.F. High-performance copper terephthalic acid metal-organic framework/gum Arabic/carrageenan composite beads for efficient lead (II) removal from aqueous solutions. *Int J Biol Macromol.* 2024; 282: 137448. doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.137448.
2. Al-Ghouti M.A. Da'ana D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J Hazard Mater.* 2020; 393: 122383. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
3. Anastas P.T. Zimmerman J.B. The periodic table of the elements of green and sustainable chemistry. *Green Chem.* 2019; 21(24): 6545-6566. doi:10.1039/C9GC01293A.
4. Aravindhan R. Fathima N.N. Rao J.R. Nair B.U. Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads. *Colloids Surf A* 2007; 299(1-3): 232-238. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.11.045.
5. Beigzadeh P. Moeinpour F. Fast and efficient removal of silver (I) from aqueous solutions using aloe vera shell ash supported $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2016; 26(8): 2238-2246. doi:10.1016/S1003-6326(16)64341-8.
6. Billah R.E.K. Islam M.A. Nazal M.K. Bahsi L. Soufiane A. Abdellaoui Y. Achak M. A novel glutaraldehyde cross-linked chitosan@acid-activated bentonite composite for effective Pb (II) and Cr (VI) adsorption. *Sep Purif Technol.* 2024; 334: 126094. doi:10.1016/j.seppur.2023.126094.
7. Chen Y. Tang J. Wang S. Zhang L. Ninhydrin-functionalized chitosan for selective removal of Pb (II) ions: Characterization and adsorption performance. *Int J Biol Macromol.* 2021; 177: 29-39. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.02.110.
8. Dutta J. A facile approach for the determination of degree of deacetylation of chitosan using acid-base titration. *Heliyon* 2022; 8(7): e09924. doi:10.1016/j.heliyon.2022.e09924.
9. Edition Fourth. Guidelines for drinking-water quality. *WHO chronicle*, 2011; 38(4): 104-8.
10. Etxabide A. Kilmartin P.A. Maté J.I. Prabakar S. Brimble M. Naffa R. Analysis of advanced glycation end products in ribose-, glucose-and lactose-crosslinked gelatin to correlate the physical changes induced by Maillard reaction in films. *Food Hydrocoll.* 2021; 117: 106736. doi:10.1016/j.foodhyd.2021.106736.
11. Ganganboina A.B. Chowdhury A.D. Doong R.A. Nano assembly of N-doped graphene quantum dots anchored Fe_3O_4 /halloysite nanotubes for high performance supercapacitor. *Electrochim Acta.* 2017; 245: 912-923. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.002.
12. Gautam P.K. Shivalkar S. Banerjee S. Synthesis of M. oleifera leaf extract capped magnetic nanoparticles for effective lead [Pb (II)] removal from solution. *J Mol Liq.* 2020; 305: 112811. doi:10.1016/j.molliq.2020.112811.
13. Gil A. Santamaría L. Korili S.A. Vicente M.A. Barbosa L.V. De Souza S.D. Marçal L. De Faria E.H. Ciuffi K.J. A review of organic-inorganic hybrid clay-based adsorbents for contaminants removal. *J Environ Chem Eng.* 2021; 9(5): 105808. doi:10.1016/j.jece.2021.105808.
14. Hassan A.F. Alafid F. Hrdina R. Preparation of melamine formaldehyde/nanozeolite Y composite based on nanosilica extracted from rice husks by sol-gel method: adsorption of lead (II) ion. *J Solgel Sci Technol.* 2020; 95: 211-222. doi:10.1007/s10971-020-05295-y.
15. Isfahani A.L. Mohammadpoor-Baltork I. Mirkhani V. Khosropour A.R. Moghadam M. Tangestaninejad S. Kia R. Palladium nanoparticles immobilized on nano-silica triazine dendritic polymer: an efficient catalyst. *Adv Synth Catal.* 2013; 355(5): 957-972. doi:10.1002/adsc.201200707.
16. Jadoun S. Fuentes J.P. Urbano B.F. Yáñez J. A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials. *J Environ Chem Eng.* 2023; 11(1): 109226. doi:10.1016/j.jece.2022.109226.
17. Jiang H. Wu S. Zhou J. Preparation and modification of nanocellulose and its application to heavy metal adsorption: A review. *Int J Biol Macromol.* 2023; 236: 123916. doi:10.1016/j.ijbiomac.2023.123916.
18. Jiang Z. Sun S. Liu J. Sun X. Recent advances of halloysite nanotubes in biomedical applications. *Small* 2024; 20(2): 2306169. doi:10.1002/smll.202306169.

19. Liang W. Li M. Jiang S. Al A. Zhang Z. Li R. Polyamine-co-2,6-diaminopyridine covalently bonded on chitosan for adsorptive removal of Hg (II). *Int J Biol Macromol.* 2019; 130: 853-862. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.03.007.
20. Li J. Zhang Q. Chen B. Li F. Pang C. Co-precipitation fabrication of cellulose/chitosan-aniline grafted composites for Pb²⁺ removal. *Int J Biol Macromol.* 2025; 295: 139383. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.139383
21. Liu M. Jia Z. Jia D. Zhou C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog Polym Sci.* 2014; 39(8): 1498-1525. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004.
22. Liu T. Gou S. He Y. Fang S. Zhou L. Gou G. Liu L. N-methylene phosphonic chitosan aerogels for efficient capture of Cu²⁺ and Pb²⁺. *Carbohydr Polym.* 2021; 269: 118355. doi:10.1016/j.carbpol.2021.118355.
23. Maensiri S. Masingboon C. Boonchom B. Seraphin S. A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using egg white. *Scr Mater.* 2007; 56(9): 797-800. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.09.033.
24. Manzoor K. Ahmad M. Ahmad S. Ikram S. Removal of Pb (II) and Cd (II) using arginine cross-linked chitosan-CMC beads. *RSC Adv.* 2019; 9(14): 7890-7902. doi:10.1039/C9RA00223A.
25. Mary B.C.J. Vijaya J.J. Bououdina M. Kennedy L.J. Khezami L. Modwi A. Adsorption ability of aqueous lead (II) by NiFe₂O₄ and 2D-rGO decorated NiFe₂O₄ nanocomposite. *J Mater Sci Mater Electron.* 2023; 34(9): 845. doi:10.1007/s10854-023-10237-9.
26. Moeinpour F. Soofivand F. Mohseni-Shahri F.S. Controlled release of losartan from acid-and heat-treated halloysite nanotubes. *Med Chem Res.* 2019; 28(2): 160-168. doi:10.1007/s00044-018-2273-y.
27. Nezamzadeh-Ejhi A. Kabiri-Samani M. Effective removal of Ni (II) by clinoptilolite modified with dimethylglyoxime. *J Hazard Mater.* 2013; 260: 339-349. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.05.014.
28. Nisha A. Bhardwaj R. Verma M. Acharya A. Functionalized nanoclays in bioactive materials. *Compos Interfaces* 2024; 31(7): 857-881. doi:10.1080/09276440.2023.2291591.
29. Nollet H. Roels M. Lutgen P. Van der Meeren P. Verstraete W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere* 2003; 53(6): 655-665. doi:10.1016/S0045-6535(03)00517-4.
30. Pinto M. Ramalho P.S.F. Moreira N.F.F. Gonçalves A.G. Nunes O.C. Pereira M.F.R. Soares O.S.G.P. Application of magnetic nanoparticles for water purification. *Environ Adv.* 2020; 2: 100010. doi:10.1016/j.envadv.2020.100010.
31. Pirhaji J.Z. Moeinpour F. Dehabadi A.M. Ardakani S.A.Y. Synthesis of halloysite/graphene quantum dots magnetic nanocomposite for Pb (II) removal. *J Mol Liq.* 2020; 300: 112345. doi:10.1016/j.molliq.2019.112345.
32. Saberi-Zare M. Bodaghifard M.A. A Schiff base-functionalized chitosan magnetic bio-nanocomposite for Pb (II) and Cd (II) removal. *Int J Biol Macromol.* 2025; 296: 139794. doi:10.1016/j.ijbiomac.2025.139794.
33. Sadjadi S. Koohestani F. Mahmoodi N.M. Rabeie B. Composite of MOF and chitin as an efficient catalyst. *Int J Biol Macromol.* 2021; 182: 524-533. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.04.034.
34. Sheldon R.A. Metrics of green chemistry and sustainability: past, present, and future. *ACS Sustain Chem Eng.* 2018; 6(1): 32-48. doi:10.1021/acssuschemeng.7b03505.
35. Shen W. Fang Y. Azeem M. Gao Y. Li X. Zhao P. Ali A. Li M. Li R. Chitosan crosslinked with polyamine-co-melamine for Hg²⁺ adsorption. *Int J Biol Macromol.* 2021; 181: 778-785. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.03.166.
36. Singh S. Basavaraju U. Naik T.S. Behera S.K. Khan N.A. Singh J. Singh L. Ramamurthy P.C. Graphene oxide-based novel MOF nanohybrid for synergic removal of Pb (II) ions from aqueous solutions: Simulation and adsorption studies. *Environ. Res.* 2023; 216:114750. doi: 10.1016/j.envres.2022.114750
37. Tovar G.I. Valverde A. Mendes-Felipe C. Wuttke S. Fidalgo-Marijuan A. Larrea E.S. Lezama L. Zheng F. Reguera J. Lanceros-Méndez S. Arriortua M.I. Chitin/MOF composites as wide-range adsorbent. *ChemSusChem* 2021; 14(14): 2892-2901. doi:10.1002/cssc.202100675.

38. Wang C. Xie X. Chen Z. Fang L. Lu A. Bioinspired chitin/gelatin composites with enhanced mechanical property. *J Appl Polym Sci.* 2024; 141(31): 55737. doi:10.1002/app.55737.
39. Wang M. You X.Y. Critical review of magnetic polysaccharide-based adsorbents. *J Clean Prod.* 2021; 323: 129118. doi:10.1016/j.jclepro.2021.129118.
40. Wang Q. Zhang J. Zheng Y. Wang A. Adsorption and release of ofloxacin from halloysite. *Colloids Surf B* 2014; 113: 51-58. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.08.036.
41. Weijiang Z. Yace Z. Yuvaraja G. Jiao X. Adsorption of Pb (II) using eco-friendly chitosan Schiff's base@Fe₃O₄. *Int J Biol Macromol.* 2017; 105: 422-430. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.07.063.
42. Wu S. Yang H. Liang G. Sun X. Development of L-Met functionalized cellulose nanofiber for Pb²⁺ removal. *Int J Biol Macromol.* 2025; 292: 139180. doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.139180.
43. Yamaura M. Camilo R.L. Sampaio L.C. Macêdo M.A. Nakamura M. Toma H.E. Preparation and characterization of APTES-coated magnetite nanoparticles. *J Magn Magn Mater.* 2004; 279(2-3): 210-217. doi:10.1016/j.jmmm.2004.01.094.
44. Zandi-Mehri E. Taghavi L. Moeinpour F. Khosravi I. Ghasemi S. Designing dendritic polymer/halloysite nanotube as an efficient nano-adsorbent. *J Mol Liq.* 2022; 360: 119407. doi:10.1016/j.molliq.2022.119407.
45. Zhai R. Zhang B. Liu L. Xie Y. Zhang H. Liu J. Immobilization of enzyme biocatalyst on halloysite nanotubes. *Catal Commun.* 2010; 12(4): 259-263. doi:10.1016/j.catcom.2010.09.030.
46. Zhang L. Zeng Y. Cheng Z. Removal of heavy metals using chitosan and modified chitosan: A review. *J Mol Liq.* 2016; 214: 175-191. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.013.
47. Zhang Z. Wang, T. Zhang H., Liu Y. Xing B. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) by magnetic activated carbon and its mechanism. *Sci Total Environ.* 2021; 757: 143910. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143910
48. Zhao X. Zhao H. Mei A. Peng L. Sun J. Novel chitosan/lignin hydrogel for Pb (II) and Cu (II) removal. *Int J Biol Macromol.* 2025; 285: 138177. doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.138177.
49. Zheng Y. Li X. Huang Y. Li H. Chen L. Liu X. Two colorimetric films based on chitin whiskers for monitoring food freshness. *Food Hydrocoll.* 2022; 127: 107517. doi:10.1016/j.foodhyd.2022.107517.



Functionalized Halloysite-Nanochitin Magnetic Biocomposite for Pb(II) Decontamination from Aqueous Media: Synthesis, Kinetics, and Thermodynamic Analysis

Elaheh NaserNasir

Hossein Parvaresh

Fatemeh S.

Mohseni Shahri*

Farid Moeinpour

Mohsen Dehghani

Ghanatghehstani

PhD. Student, Department of Environmental Engineering, B.A.C., Islamic Azad University, BandarAbbas, Iran

Assistant prof., Department of Environmental Engineering, B.A.C., Islamic Azad University, BandarAbbas, Iran

Assistant prof., Department of Chemistry, B.A.C., Islamic Azad University, BandarAbbas, Iran

Associate prof., Department of Chemistry, B.A.C., Islamic Azad University, Bandar Abbas, Iran

Associate prof., Department of Environmental Engineering, B.A.C., Islamic Azad University, Bandar Abbas, Iran

Received: 14 Aug 2025

Accepted: 21 Sep 2025

Keywords:

NiFe₂O₄-HNT-Chitin,
Magnetic
nanocomposite,
Adsorption, Pb(II)
adsorption

Extended Abstract

Introduction: Water contamination with lead(II) ions poses a severe environmental and public health risk due to their high toxicity and irreversible effects, particularly on the nervous system. This study reports the synthesis and evaluation of a novel magnetic biocomposite based on halloysite nanotubes and chitin functionalized with nickel ferrite (NiFe₂O₄-HNT-Chitin) for the removal of Pb(II) from aqueous solutions. Halloysite and chitin were selected for their abundance, low cost, and biocompatibility, while surface functionalization and magnetic modification were employed to enhance adsorption performance and facilitate adsorbent recovery.

Materials and Methods: The synthesis involved acid activation of HNT, coating with NiFe₂O₄, and functionalization of HNT and chitin with APTES and CPTES, respectively, to obtain the NiFe₂O₄-HNT-Chitin composite. Structural and morphological features were characterized using FT-IR, XRD, SEM, TEM, BET, EDS, and VSM. Batch adsorption experiments investigated the effects of pH, contact time, adsorbent dose, initial Pb(II) concentration, ionic strength, and temperature. Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses were performed.

Results and Discussion: FT-IR and XRD confirmed the successful incorporation of NiFe₂O₄ and functional groups onto HNT and chitin. SEM and TEM images revealed NiFe₂O₄ and chitin coatings on nanotube surfaces, yielding a rough texture with a BET surface area of 81.33m²/g. Under optimal conditions (pH6, 0.05 g/100mL, 25 °C), equilibrium was achieved within 10 min, with a maximum adsorption capacity of 370.37 ± 5.12 (n=3, p<0.05) mg/g. The adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model (R²=0.999), and the isotherm data fit well to the Langmuir model (R²=0.996), indicating monolayer chemisorption. The difference between the models was statistically significant (p<0.05). Thermodynamic analysis showed the process to be exothermic, spontaneous, and accompanied by decreased surface disorder (ΔH=-117.9kJ/mol, negative ΔG). Higher ionic strength negatively affected removal efficiency. The adsorbent maintained its high efficiency after four adsorption-desorption cycles, and the decrease in efficiency in the fourth cycle compared to the first cycle was not statistically significant (p> 0.05).

Conclusion: In conclusion, the NiFe₂O₄-HNT-Chitin composite, combining the tubular structure of halloysite, the functional groups of chitin, and the magnetic properties of NiFe₂O₄, represents a green, efficient, and magnetically recoverable adsorbent for Pb(II) removal from water. Its high adsorption capacity, rapid equilibrium, durability over multiple cycles, and ease of separation make it a promising candidate for practical applications in the treatment of heavy-metal-contaminated water.

Corresponding author: Fatemeh S. Mohseni Shahri

Address: Assistant prof., Department of Chemistry, B.A.C., Islamic Azad University, BandarAbbas, Iran

Tel: +989155574108

Email: fs.mohseni@iau.ac.ir

Citation: NaserNasir E, Parvaresh H, Mohseni Shahri F S, Moeinpour F, Dehghani Ghanatghehstani M. Functionalized Halloysite-Nanochitin Magnetic Biocomposite for Pb(II) Decontamination from Aqueous Media: Synthesis, Kinetics, and Thermodynamic Analysis. Journal of New Researches in Environmental Engineering. 2025; 3(10): 1-24.



© 2024, This article published in Journal of New Researches in Environmental Engineering (JNREE) as an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Non-commercial use, distribution and reproduction of this article is permitted in any medium, provided the original work is properly cited.