

Original Research Article - Extended Abstract

Optimization of Nickel Ion Adsorption from Wastewater by Chitosan/Activated Bentonite Composite activated with hydrochloric acid: The Role of Iranian Bentonite Content and factors affecting absorption

Amir Mohammad Naghizadeh ¹, Hamidreza Rezaei ², Majid Hosseinzadeh ^{3*}

¹M.Sc. Student, School of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

²Professor, School of Materials Science and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

³Assistant Professor, School of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

*Corresponding Author's Email: hosseinzadeh_m@iust.ac.ir (Majid Hosseinzadeh)

Paper History:

Received: 2026-04-26

Revised: 2026-05-20

Accepted: 2026-07-18

Keywords:

Composite Beads,
Chitosan,
Montmorillonite,
Heavy Metal Removal,
Freundlich Isotherm

ABSTRACT Water contamination by heavy metal cations such as nickel, cobalt, and lead has become a significant environmental concern. To remove these pollutants from water to levels that allow industrial wastewater to be reused in industrial and agricultural applications, various methods, including adsorption using different adsorbents, have been employed. In this study, a chitosan/acid-activated bentonite composite adsorbent was prepared in the form of beads. A suspension containing chitosan and bentonite at different weight ratios was added dropwise into an alkaline medium containing NaOH and then allowed to stand for 24 h to facilitate the formation of beads with suitable size, shape, and apparent mechanical strength. The X-ray diffraction (XRD) pattern of the composite beads indicated an increase in the interlayer spacing of the montmorillonite layers. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis showed that compositing chitosan with bentonite increased the specific surface area by 407% compared with chitosan beads alone. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy revealed the formation of a $\text{Ni}(\text{RNH}_2)_2^{2+}$ complex between nickel cations and the amine groups of chitosan, evidenced by an absorption peak at a wavenumber of 1632 cm^{-1} . Nickel adsorption at an initial concentration of 80 ppm, pH 7–8, and a temperature of $25\text{ }^\circ\text{C}$, using composite beads with a chitosan-to-bentonite weight ratio of 2:1, achieved 93% removal, corresponding to an adsorption capacity of 18.6 mg/g . The results of the Langmuir and Freundlich isotherm studies for the activated chitosan/bentonite composite beads indicated that the experimental data were in good agreement with the Freundlich model.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.579626.1362>

URL: https://www.jamt.ir/article_247469.html

1. Introduction

Freshwater accounts for only 3% of the world's total water resources, and wastewater from several major industries is contaminated with heavy metals such as nickel, with nickel concentrations reaching 50–109 mg/L in effluents. In contrast, the permissible discharge limits are 0.2 mg/L for environmental release and 0.07 mg/L for drinking water. Among the available treatment methods, adsorption is preferred because of its simple design, low cost, and satisfactory efficiency, although it has certain drawbacks, such as the disposal of spent adsorbents and reduced performance at high pollutant concentrations (Wang & Chen, 2014). Chitosan, a natural polymer derived from crustacean chitin, is an effective adsorbent; however, it suffers from relatively high cost, poor mechanical properties, low density, and limited stability in acidic media (Zaimee et al., 2021).

To overcome these limitations, acid-activated bentonite, a clay characterized by high acid resistance and mechanical strength, is utilized. The aim of this study is to develop an activated bentonite/chitosan composite for optimal nickel ion adsorption without the use of crosslinking agents, thereby facilitating semi-

industrial scale-up and minimizing environmental pollution.

2. MATERIALS AND METHODS

In this project, medium-molecular-weight chitosan (Sabz Gostareh Azin Torkan Company), Iranian bentonite (Barit Flat Iran Company), nickel sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.5% purity) as the nickel cation source, acetic acid (CH_3COOH), sodium hydroxide (NaOH), calcium chloride dihydrate (Extra Pure, Dr. Mojallali), sodium bicarbonate (NaHCO_3), and 25% ammonia solution (NH_4OH) were used. Double-distilled water was used in all experiments.

The Iranian bentonite used in this study had a chemical composition consisting of 67% silica and 16.37% alumina, along with other oxides, including magnesium, calcium, sodium, and potassium. For acid activation, the bentonite was first heated in an electric furnace at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h and then placed in a 0.5 M acid solution at a solid-to-liquid ratio of 1:5. The mixture was stirred at $50\text{ }^\circ\text{C}$ and 300 rpm for 4 h, washed several times with distilled water, filtered, dried at $100\text{ }^\circ\text{C}$, and milled to pass through a $52\text{ }\mu\text{m}$ sieve.

Please cite this article as: Naghizadeh, A.M., Rezaei, H., & Hosseinzadeh, M. (2026) Optimization of Nickel Ion Adsorption from Wastewater by Chitosan/Activated Bentonite Composite activated with hydrochloric acid: The Role of Iranian Bentonite Content and factors affecting absorption. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 15, No. 2, 1-19. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2026.579626.1362>

2783-0829/© 2026 The Author(s). Published by MERC.

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



Chitosan beads were prepared by dissolving 1.5 g of chitosan in 100 mL of a 2% acetic acid solution and then adding the solution dropwise into 250 mL of NaOH solution containing 20 g of NaOH. The mixture was allowed to stand for 24 h to facilitate bead formation. For the preparation of chitosan/bentonite composite beads, bentonite suspensions with different weight ratios (as shown in the table) were added to the chitosan solution, followed by the same alkaline treatment. After evaluation of mechanical strength, the sample with a chitosan-to-bentonite weight ratio of 2 (CSB2H) was selected as the most suitable formulation.

For nickel adsorption studies, nickel solutions with concentrations ranging from 40 to 100 ppm were prepared, and the beads were immersed in these solutions for periods ranging from 40 to 300 min. The analytical instruments used included XRD, FTIR, atomic absorption spectroscopy (AAS), BET, SEM, a magnetic stirrer, and a pH meter.

3. RESULTS AND DISCUSSION

To characterize the structural properties of the samples, X-ray diffraction (XRD) patterns of chitosan (CS), hydrochloric acid-activated bentonite (HBen), and the optimal chitosan/acid-activated bentonite composite (CSB2H) before adsorption were obtained, as shown in Fig. 1. The main peak of chitosan at $2\theta = 20.1^\circ$ corresponds to the (001) and (100) planes of the monoclinic crystal system. The high intensity of this peak indicates a high degree of deacetylation and an abundance of amine groups in the commercial chitosan used. In the pattern of the CSB2H composite, two important changes are observed: first, a shift of the montmorillonite peaks toward lower angles, especially for the (001) plane; and second, an increase in the amorphous background in the 2θ range of $10\text{--}25^\circ$, which is attributed to the presence of chitosan. The interlayer spacing (d_{001}) of montmorillonite increased from 15.12 Å in HBen to 15.91 Å in the composite, indicating that chitosan molecules had intercalated between the clay layers. Since this increase is limited, it appears that only a single layer of chitosan molecules entered the interlayer space. Furthermore, the characteristic chitosan peak merged with the bentonite peaks in the composite and was not observed independently. These findings are consistent with results reported by other researchers (Guibal, 2004).

To investigate structural changes, Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of the chitosan/bentonite composite beads before adsorption (CSB2H) and after nickel adsorption (CSB2H-Ni) are presented in Fig. 2. In the composite spectrum, all functional groups were identified. Some of the amine groups ($-\text{NH}_2$) of chitosan are converted to NH_3^+ through hydrogen bonding, which can then be adsorbed onto the negatively charged surfaces of montmorillonite. In addition, a large portion of the chitosan intercalates between the clay layers. These factors cause shifts in some peaks relative to the pure components. After nickel adsorption, significant changes occur. Nickel uptake takes place through adsorption onto the negatively charged surfaces of montmorillonite, cation exchange with Ca^{2+} , Na^+ , or H^+ ions present on the surfaces and between the layers, and the formation of $\text{Ni}(\text{RNH}_2)^{2+}$ complexes. The most significant change involves the peak at 1632 cm^{-1} and

its shoulder peak at 1560 cm^{-1} , which nearly merge, while the peak at 1632 cm^{-1} for the CSB2H-Ni sample becomes broader. This complexation also affects the peak at 1038 cm^{-1} , causing it to broaden, which indicates that the montmorillonite structure becomes more disordered after nickel adsorption (Muliwa et al., 2018; Teimouri et al., 2016).

Fig. 3 shows the microstructure of the CSB2H composite bead along with elemental mapping analysis. The results indicate that carbon (C), nitrogen (N), and part of the oxygen (O) originating from chitosan, as well as aluminum (Al), silicon (Si), and another portion of oxygen originating from bentonite, overlap throughout most areas of the image. This overlap demonstrates the successful and uniform formation of the chitosan/bentonite composite. Furthermore, after nickel adsorption, the distribution of nickel is clearly visible in the image.

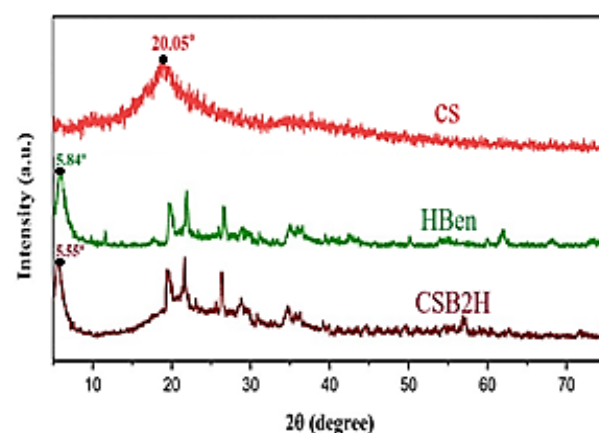


Figure 1. X-ray diffraction patterns of chitosan (CS), hydrochloric acid-activated bentonite (HBen), and the optimal composite sample (CSB2H) before adsorption

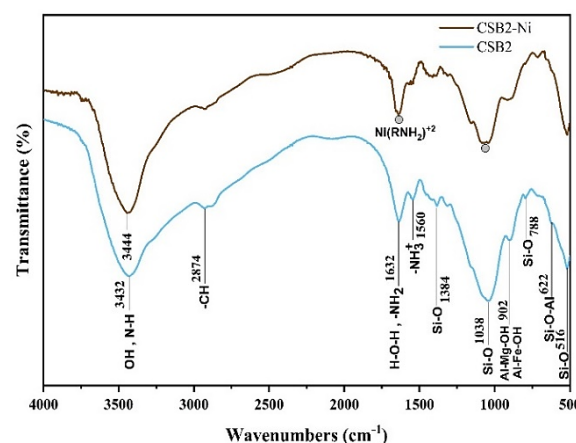


Figure 2. FTIR spectra of chitosan/bentonite composite before adsorption (CSB2H) and chitosan/bentonite composite after adsorption (CSB2H-Ni)

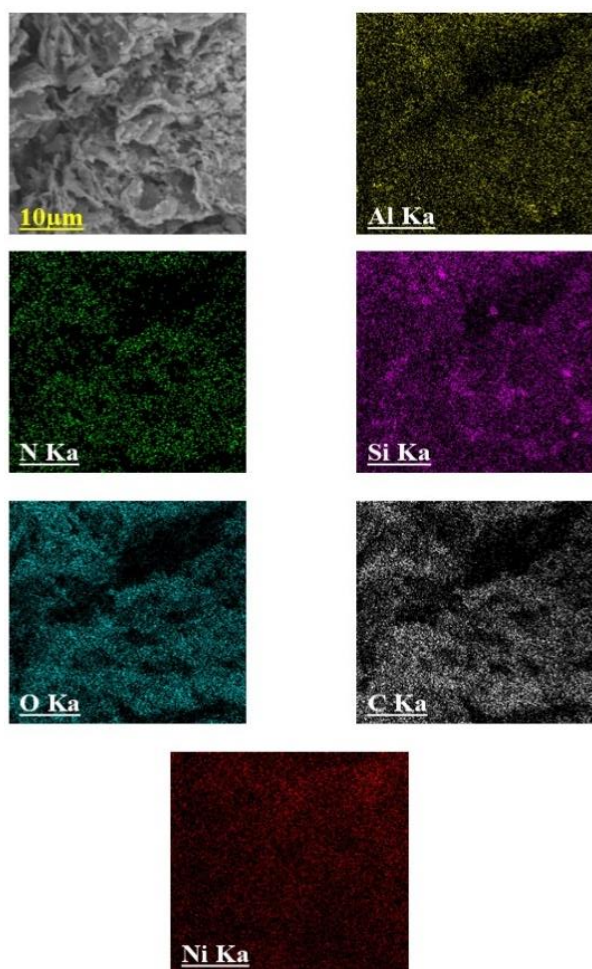


Figure 3. Elemental analysis of the entire shown surface of the chitosan/bentonite composite after nickel adsorption

4. CONCLUSION

Mixing a medium-molecular-weight chitosan solution prepared in 2% acetic acid with an acid-activated bentonite suspension at a chitosan-to-bentonite ratio of 2:1, followed by introducing the composite into an alkaline NaOH medium and allowing it to stand for 24 h, resulted in the formation of beads with suitable apparent mechanical strength. In these beads, the

interlayer spacing of montmorillonite increased to 15.91 Å, and the specific surface area of the composite beads increased by 407% compared with that of chitosan beads alone.

The optimal conditions for nickel adsorption were achieved using chitosan/acid-activated bentonite beads under the following conditions: an initial nickel concentration of 80 ppm, pH 7–8, a temperature of 25 °C, an adsorbent dosage of 0.4 g, a stirring speed of 200 rpm, and an equilibrium time of 24 h. Under these conditions, the removal efficiency reached 93%, and the equilibrium adsorption capacity was 18.6 mg/g. Adsorption results obtained in the concentration range of 40–100 ppm under the aforementioned conditions showed a better fit to the Freundlich isotherm model, indicating that physical adsorption predominated over chemical adsorption. The Freundlich constant (Kf) was determined to be 4.9 mg/L.

REFERENCES

1. Wang, J., & Chen, C. (2014). Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, 160, 129-141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>
2. Zaimie, M. Z. A., Sarjadi, M. S., & Rahman, M. L. (2021). Heavy metals removal from water by efficient adsorbents. *Water*, 13(19), 2659
3. Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 43-74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>
4. Muliwa, A. M., Leswif, T. Y., Maity, A., Ochieng, A., & Onyango, M. S. (2018). Fixed-bed operation for manganese removal from water using chitosan/bentonite/MnO composite beads. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(18), 18081-18095. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1993-3>
5. Teimouri, A., Nasab, S. G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H., & Chermahini, A. N. (2016). Chitosan /Zeolite Y/Nano ZrO2 nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 254-266. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.089>



مقاله کامل پژوهشی

بهینه سازی جذب یون نیکل از پساب توسط کامپوزیت کیتوسان/بنتونیت فعال شده با اسید کلریدریک: نقش مقدار بنتونیت ایرانی و عوامل مؤثر در جذب

امیرمحمد نقی زاده^۱، حمیدرضا رضایی^۲، مجید حسین زاده^{۳*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۵/۰۲/۰۶

بازنگری: ۱۴۰۵/۰۲/۳۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۵/۰۴/۲۷

کلیدواژه ها:

مهره های کامپوزیتی،

کیتوسان،

مونت موری لونیت،

حذف فلزات سنگین،

ایزوترم فرندولیچ

چکیده آلودگی منابع آبی به کاتیون های فلزات سنگین مثل نیکل، کبالت و سرب یکی از مهم ترین چالش های زیست محیطی است. روش های گوناگونی برای کاهش غلظت این آلاینده ها تا حد مجاز و امکان استفاده مجدد از پساب های صنعتی در بخش های مختلف از جمله صنعت و کشاورزی، توسعه یافته اند. در این میان، جذب آلاینده ها با استفاده از جاذب های گوناگون یکی از مؤثرترین و پرکاربردترین روش ها به شمار می رود. در این تحقیق، جاذب کامپوزیتی کیتوسان/بنتونیت فعال شده با اسید کلریدریک به صورت مهره تهیه شد. برای این منظور، سوسپانسیون حاوی کیتوسان و بنتونیت با درصدهای مختلف تهیه و سپس قطره قطره به محیط قلیایی حاوی NaOH افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت ماند تا مهره های مناسب از نظر اندازه، شکل و استحکام ظاهری تشکیل شوند. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس مهره های کامپوزیتی حاکی از افزایش فاصله صفحات مونت موری لونیت بود. همچنین نتایج آزمون سطح ویژه (BET) نشان داد که سطح ویژه مهره های کامپوزیتی کیتوسان-بنتونیت نسبت به مهره کیتوسان حدود ۴۰۷ درصد افزایش یافته است. در آزمایش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)، تشکیل کمپلکس $Ni(RNH_2)_2^{+2}$ بین کاتیون نیکل و گروه آمینی کیتوسان در پیک جذبی با عدد موج 1632cm^{-1} مشاهده شد. در شرایط بهینه شامل: غلظت اولیه نیکل ۸۰ ppm، pH برابر با ۷ تا ۸ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس، استفاده از مهره های کامپوزیتی کیتوسان/بنتونیت فعال شده (با نسبت وزنی ۲ به ۱) منجر به ۹۳ درصد حذف نیکل و ظرفیت جذب $18/6\text{ mg/g}$ شد. بررسی ایزوترم های جذب لانگ مویر و فروندلیچ برای مهره کامپوزیتی کیتوسان/بنتونیت فعال شده نشان داد که نتایج با مدل فروندلیچ تطابق بهتری دارند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.579626.1362>

URL: https://www.jamt.ir/article_247469.html

۱- مقدمه

کودسازی معمولاً در حدود ۵۰ تا ۱۰۹ میلی گرم بر لیتر است که ضروری است غلظت آن پیش از تخلیه به محیط طبیعی به 2 mg/L ، برای استفاده در مصارف کشاورزی به $0/2\text{ mg/L}$ و برای آب آشامیدنی به $0/07\text{ mg/L}$ کاهش یابد (Wang & Chen, 2014). روش های متعددی نظیر فیلتراسیون غشائی، رسوب دهی، تعویض یونی و جذب با استفاده از جاذب های مختلف، برای تصفیه فاضلاب های صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. در میان این روش ها، روش جذب به دلیل سادگی طراحی، بازدهی مناسب، هزینه

آب شیرین تنها حدود سه درصد از منابع آبی جهان را تشکیل می دهد و بخش عمده آن در مصارف خانگی، بهداشتی، کشاورزی و صنعتی به کار می رود. سهم مصرف آب در بخش صنعت در کشورهای مختلف بین ۱ تا ۶۸ درصد گزارش شده است که فاضلاب آن به انواع فلزات سنگین و مواد آلی آلوده است (Balasubramanian, 2015). غلظت آلاینده نیکل در پساب های ناشی از صنایع باتری سازی، تولید سموم، آبکاری و

*عهده دار مکاتبات: مجید حسین زاده

نشانی: ایران، تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مهندسی عمران

پیام نگار: hosseinzadeh_m@iust.ac.ir

کم و قابلیت استفاده چندباره از جاذب، به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر و پرکاربرد برای حذف آلاینده‌ها شناخته می‌شود. با این وجود، این روش نیز با محدودیت‌هایی مواجه است؛ ازجمله نیاز به دفن جاذب مصرف‌شده، عدم کارایی مناسب در حذف برخی آلاینده‌ها به‌ویژه در غلظت‌های بالا و چالش در انتخاب جاذب بهینه برای برخی آلاینده‌ها (Alemu et al., 2023). جاذب‌های مورد استفاده در روش جذب طیف وسیعی از مواد را شامل می‌شوند که ازجمله آن‌ها می‌توان به مواد معدنی، محصولات جانبی صنایع، مواد کربنی، بیوجاذب‌ها، هیدروژل‌ها و پس‌مانده‌های کشاورزی یا کامپوزیت‌های آنها (پس‌مانده‌های کشاورزی- مواد کربنی، هیدروژل- مواد کربنی، ضایعات معدنی- بیوجاذب‌های کشاورزی) اشاره کرد (Gong et al., 2019). جاذب‌های هیدروژل یا سوپرجاذب‌ها گروه متنوعی از مواد را تشکیل می‌دهند که ازجمله آن‌ها می‌توان به پلیمرهای طبیعی مانند سلولز، آلژینات و کیتوسان اشاره کرد. همچنین، جاذب‌های معدنی نیز طیف وسیعی از مواد ازجمله انواع رس‌ها مانند کائولن و بتونیت را در بر می‌گیرند (Al-Nuaim et al., 2023; Alemu et al., 2023). از سیلیس حاصل از پوسته برنج نیز به‌دلیل سطح ویژه بالا می‌توان به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها استفاده کرد (Aharipour et al., 2022).

کیتوسان یکی از مهم‌ترین جاذب‌های طبیعی مورد استفاده در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب است. این پلیمر طبیعی از طریق استیل‌زدایی کیتین تولید می‌شود؛ به این معنا که گروه‌های استیل ($-\text{COCH}_3$) موجود در واحدهای تکراری کیتین حذف شده و با گروه‌های آمین ($-\text{NH}_2$) جایگزین می‌شوند. درجه استیل‌زدایی معمولاً باید بیش از ۵۰ درصد باشد تا پلیمر حاصل، کیتوسان نامیده شود. کیتین از پوسته خارجی سخت‌پوستانی مانند خرچنگ و میگو و همچنین از برخی حشرات و جلبک‌ها به‌دست می‌آید (Temiz et al., 2026). کیتوسان از واحدهای تکرارشونده $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ تشکیل شده است و بسته به

شرایط تبدیل کیتین به کیتوسان، در محدوده‌های مختلفی از وزن مولکولی قرار می‌گیرد. براین اساس، کیتوسان به سه گروه با وزن مولکولی بالا ($\text{HMWC}^1 > 700 \text{ KDa}$)، وزن مولکولی متوسط ($\text{MMWC} = 150 - 700 \text{ KDa}$) و وزن مولکولی کم ($\text{LMWC} < 150 \text{ KDa}$) تقسیم می‌شود. کیتوسان‌های با وزن مولکولی کم و متوسط دارای انحلال‌پذیری مناسبی در محلول‌های آبی حاوی اسیدهای ضعیف هستند و به‌دلیل برخورداری از تعداد قابل‌توجهی گروه‌های عاملی جذب ($-\text{NH}_2$ و $-\text{OH}$) و نیز ویسکوزیته مناسب، کارایی بالایی در فرایندهای جذب دارند. همچنین می‌توانند ساختارهای نیمه‌بلورین یا بلورین داشته باشند (Al-Nuaim et al., 2023; El-Baz et al., 2020; Pirilä, 2015).

کیتوسان به‌عنوان جاذب در اشکال مختلفی مانند پودر، کره، مهره، پوشش‌دهی شده روی ماسه، قطعات اسفنجی و داربست‌های متخلخل تولید و استفاده می‌شود. برای تهیه مهره و قطعات، ابتدا کیتوسان در یک محلول اسیدی ضعیف مثل اسیداستیک حل می‌شود و سپس با قرار گرفتن در یک محیط قلیایی، به‌شکل مورد نظر درمی‌آید. برای ایجاد پیوند بین زنجیره‌های پلیمری، از عوامل اتصال‌دهنده عرضی نظیر گلو تارآلدئید یا اتیلن‌گلیکول استفاده می‌شود. این عوامل می‌توانند یا مستقیماً به محلول کیتوسان اضافه شوند یا از طریق غوطه‌ورسازی مهره‌ها و اشکال تهیه‌شده در محلول حاوی عامل اتصال‌دهنده، موجب ایجاد پیوندهای عرضی بین زنجیره‌های پلیمری کیتوسان شوند (Zaimee et al., 2021). کیتوسان به‌طور گسترده برای حذف کاتیون‌های فلزی، ترکیبات آلی و همچنین فسفات‌ها از محیط‌های آبی کاربرد دارد. (صالحی و حسینی‌فرد، ۲۰۲۰). با وجود مزایای متعدد، جاذب‌های کیتوسانی با محدودیت‌هایی نیز مواجه هستند که ازجمله آن‌ها می‌توان به هزینه بالاتر نسبت به جاذب‌های معدنی و ضایعات کشاورزی، خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف، وزن مخصوص پایین و در نتیجه احتمال شناوری بر سطح آب، و همچنین عدم پایداری مطلوب در محیط‌های اسیدی

¹ High Molecular Weight Chitosan

می شود (Ahmad et al., 2015; Ibarra-Buscano et al., 2014; Teofilović et al., 2009).

در این پژوهش به منظور رفع برخی از محدودیت های کیتوسان از جمله دانسیته پایین، مقاومت اسیدی کم، استحکام پایین و هزینه نسبتاً بالا، از بنتونیت ایرانی برای تهیه کامپوزیت کیتوسان-بنتونیت استفاده شد. کیتوسان و بنتونیت هر دو از مواد زیست سازگار هستند و بنتونیت نیز مواضع جذب جدیدی به سیستم کامپوزیت اضافه می کند. به منظور تسهیل انتقال نتایج پژوهش به مقیاس نیمه صنعتی، از عوامل اتصال دهنده برای پلیمریزاسیون کیتوسان استفاده نشد و پلیمریزاسیون فیزیکی انجام گرفت. عموماً عوامل اتصال دهنده عرضی خود آلوده کننده محیط زیست هستند. در این پژوهش با فعال سازی بنتونیت، ظرفیت جذب و سطح ویژه آن افزایش یافت و برای جدا کردن راحت تر جاذب از آب تصفیه شده، شکل جاذب به صورت مهره در آمد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پروژه از کیتوسان با وزن مولکولی متوسط تولید شرکت سبز گسترش آذین ترکان، بنتونیت ایران باریت از شرکت باریت فلات ایران، پودر سود یا سدیم هیدروکسید (NaOH)، کلسیم کلرید دوآبه با خلوص بالا (CaCl₂.2H₂O) از شرکت دکتر مجللی، سولفات نیکل شش آبه (NiSO₄.6H₂O) با گرید تجاری و خلوص ۹۹/۵ درصد به عنوان منبع تأمین یون نیکل، اسیداستیک (CH₃COOH)، پودر کربنات سدیم سبک (پودر سدیم بی کربنات) (NaHCO₃) و آمونیاک ۲۵ درصد (NH₄OH) استفاده شد. گفتنی است در تمامی آزمایش ها، آب دوبار تقطیر به کار رفت. آنالیز شیمیایی بنتونیت ایرانی مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

اشاره کرد. راهکارهای مختلفی برای بهبود جذب آلاینده ها و رفع برخی محدودیت های کیتوسان مورد توجه قرار گرفته اند که از آن جمله، می توان به تهیه کامپوزیت، استفاده از انواع اتصال دهنده عرضی مثل گلو تار آلدهید (C₅H₈O₃) و سیلانیزه کردن به منظور افزایش تعداد گروه های عاملی جذب اشاره کرد؛ با این حال، باید توجه داشت که بسیاری از مواد اتصال دهنده عرضی، خود آلاینده محیط زیست هستند (Liang et al., 2026). انواع مختلفی از کامپوزیت های مبتنی بر کیتوسان توسعه یافته اند که از جمله آنها می توان به کامپوزیت های کیتوسان-ژئولیت (Aldhfeeri, 2026)، کیتوسان-گرافن (Zubir et al., 2026) و کیتوسان-بنتونیت (Chaudhry et al., 2026) اشاره کرد.

کامپوزیت کیتوسان-رس علاوه بر کاهش برخی از محدودیت های کیتوسان، از روش تهیه نسبتاً ساده ای نیز برخوردار است (Ahmad et al., 2015; سنجریا و همکاران؛ 2022). رس ها شامل انواع مختلفی مانند کائولن و بنتونیت هستند. بنتونیت نوعی رس غنی از کانی مونتموریلونیت است که ساختار لایه ای سه ورقه ای دارد. ذرات این کانی دارای ساختار لایه ای هستند؛ به گونه ای که ابعاد (طول و عرض) هر صفحه در مقیاس نانومتری (معمولاً چند ده تا چند صد نانومتر) و ضخامت هر لایه کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. در برخی موارد، مساحت سطح ویژه این ذرات می تواند تا چند صد مترمربع بر گرم (m²/g) نیز برسد و به طور طبیعی دارای بار منفی سطحی هستند. همچنین مابین ورقه های آن، کاتیون های قابل تعویض Na⁺، K⁺ و Ca²⁺ وجود دارند. مقاومت اسیدی بنتونیت بالا است و دانسیته مناسب و استحکام بالایی دارد (Berradi et al., 2023; Dwivedi et al., 2008; Hodžić et al., 2020). برای بهبود قابلیت جذب، بنتونیت ها معمولاً از طریق شستشو با اسید فعال سازی می شوند. در این فرایند، اغلب از اسید کلریدریک و اسید سولفوریک با غلظت های ۲ تا ۴ مولار، دمای ۵۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس، مدت زمان ۵ تا ۸ ساعت، و با نسبت رس به اسید تا ۲۰۰ گرم بر لیتر استفاده



شکل ۱. مراحل تهیه کامپوزیت کیتوسان

جدول ۱. آنالیز شیمیایی بنتونیت ایرانی

iO_2	l_2O_3	gO	a_2O	$2O$	aO
۶۷/۲	۱۶/۷	۱/۲	۲/۴	۰/۹	۱/۲
			e_2O_3	iO_2	OI
			۲/۰	۱/۲	۶/۸

برای فعال سازی اسیدی بنتونیت، ابتدا پودر بنتونیت در کوره الکتریکی و در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس (دمای بیشینه) به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد تا بنتونیت فعال شده حرارتی به دست آید. سپس بنتونیت فوق در محلول های اسیدی با غلظت ۰/۵ مولار قرار گرفت. نسبت وزنی بنتونیت به محلول اسیدی ۱ به ۵ بود. سوسپانسیون های تهیه شده در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و با سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ ساعت تحت هم زدن قرار گرفتند. در ادامه، نمونه ها چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند و پس از فیلتراسیون نهایی، در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شدند. در مرحله نهایی، نمونه های خشک شده با استفاده از آسیاب ماهواره ای و گلوله های زیرکونیایی آسیاب شده و سپس از الک ۵۲ میکرومتر عبور داده شدند.

مهره های کیتوسان مطابق مراحل نشان داده شده در شکل ۱ تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا ۱/۵ گرم کیتوسان در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسیداستیک ۲ درصد حل شد. مقدار کیتوسان (۱/۵ گرم) پس از مطالعه درصدهای مختلف به دست آمد. سپس محلول حاصل به صورت قطره ای به داخل ۲۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۲۰ گرم سود افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در محلول ماند تا مهره ها به طور کامل تشکیل شوند. نمونه ای از مهره های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در نهایت، مهره ها از محلول جدا شدند و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند.



شکل ۲. تشکیل مهره کیتوسان

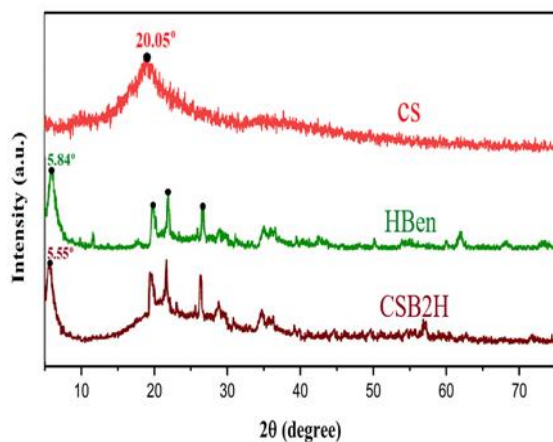
برای تهیه مهره های کامپوزیتی کیتوسان/بنتونیت، ابتدا محلول کیتوسان به همان روش قبل تهیه شد. سپس سوسپانسیون های بنتونیت طبق مقادیر ارائه شده در جدول ۲، آماده شدند. سوسپانسیون بنتونیت به محلول کیتوسان افزوده شد و آنگاه سوسپانسیون کیتوسان/بنتونیت به محلول قلیایی سود اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت ماند تا مهره های کامپوزیتی به طور کامل تشکیل شوند. بعد از مقایسه نتایج استحکام ظاهری و آنالیز جذب (جدول ۵)، نمونه کیتوسان/بنتونیت فعال شده با اسیدکلریدریک (CSB2H) مناسب تر تشخیص داده شد.

ریخت‌شناسی و ساختار ظاهری ذرات نیز با بهره‌گیری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN VEGA/XMU مشاهده شد. کلیه آزمایش‌های جذب در دماهای کنترل‌شده با استفاده از همزن مغناطیسی گرم‌کن‌دار مدل LABINCO L-73 انجام شدند و pH محلول‌ها با استفاده از pH متر مدل Metrohm-826 به‌طور دقیق تنظیم شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی مواد اولیه و مهره‌ها با پراش اشعه ایکس

به‌منظور بررسی ساختار بلوری و فازهای کانی‌شناسی نمونه‌ها، الگوی پراش پرتو ایکس پودر کیتوسان (CS)، بنتونیت فعال‌شده با اسیدکلریدریک (HBen) و مهره کامپوزیت کیتوسان/بنتونیت فعال‌شده با اسیدکلریدریک (CSB2H) ثبت شد. نتایج در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳. پراش اشعه ایکس کیتوسان (CS)، بنتونیت فعال‌شده با اسیدکلریدریک (HBen) و نمونه بهینه کامپوزیت کیتوسان/بنتونیت فعال‌شده با اسیدکلریدریک قبل از جذب (CSB2H)

مطالعات نشان داده‌اند که در جذب آلاینده‌های فلزی، گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل نقش مهمی ایفا می‌کنند؛ به‌طوری‌که نقش گروه‌های آمین (-NH_2) سهم به‌مراتب بیشتری در فرایند جذب دارند؛ بنابراین، تعداد کل گروه‌های عاملی فعال (مانند هیدروکسیل و آمین) که بر

جدول ۲. شناسه نمونه‌های مهره‌ای با ترکیب‌های مختلف

نسبت وزنی کیتوسان به بنتونیت فعال‌شده با اسیدکلریدریک	میزان بنتونیت در سوسپانسیون	میزان کیتوسان در محلول حاوی ۲ درصد اسیداستیک	شناسه نمونه
-	۰	۱/۵	CS1.5
۱	۱/۵	۱/۵	CSB1H
۲	۰/۷۵	۱/۵	CSB2H
۴	۰/۳۷۵	۱/۵	CSB4H

برای مطالعه فرایند جذب آلاینده نیکل، ابتدا محلول‌های حاوی این آلاینده با انحلال سولفات نیکل شش‌آبه در آب دوبار تقطیر تهیه شدند و محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه مختلف در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ ppm آماده‌سازی شدند.

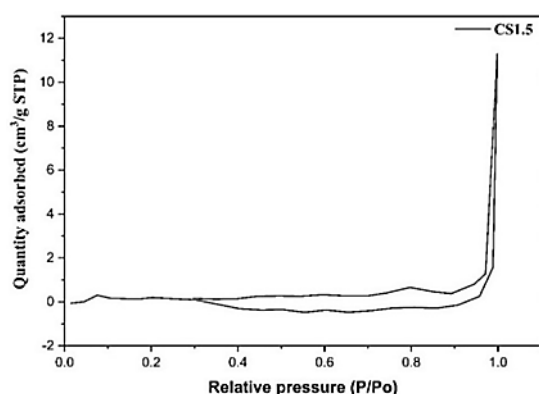
برای انجام آزمایش‌های جذب، مقداری از هریک از مهره‌های تهیه‌شده در ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیکل با غلظت‌های مختلف قرار داده شد. آزمایش‌ها برای بررسی رفتار سینتیکی جذب، تحت شرایط ثابت و در بازه زمانی ۴۰ تا ۳۰۰ دقیقه انجام شدند. در پایان هر آزمایش، میزان نیکل باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شد.

برای شناسایی و تعیین خصوصیات جاذب سنتز شده، از دستگاه‌های مختلف آنالیز استفاده شد. ساختار بلوری و فازهای کانی‌شناسی نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل XMD-300 مورد بررسی قرار گرفت. گروه‌های عاملی سطحی و پیوندهای شیمیایی موجود در جاذب با استفاده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Spectrum RXI شناسایی شدند. به منظور اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلزات سنگین در محلول‌های آبی قبل و بعد از فرایند جذب، از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل PLUS GBC932 استفاده شد. ویژگی‌های سطحی از جمله مساحت سطح ویژه (BET)، حجم کل حفرات و توزیع اندازه منافذ توسط آنالیز جذب-واجذب نیتروژن با دستگاه BelsorpII تعیین گردید.

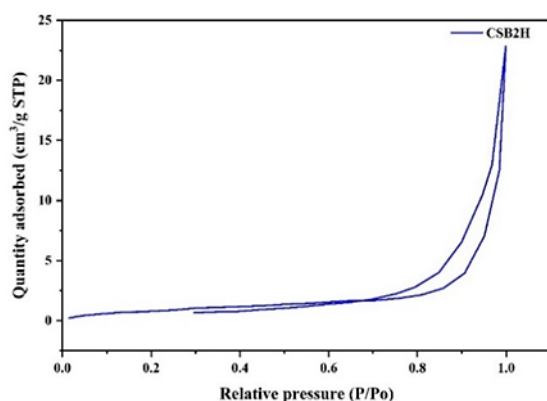
کیتوسان، با نتایج گزارش شده توسط سایر محققان نیز همخوانی دارد. همچنین در شرایطی که بتونیت به صورت سوسپانسیون وارد محلول کیتوسان شده باشد، میزان افزایش فاصله صفحات (۰۰۱) بیشتر از حالتی است که پودر بتونیت به محلول کیتوسان افزوده شود. (Giannakas & Pissanou, 2018; Guo et al., 2024; Majiya et al., 2023).

۲-۳- آنالیز سطح ویژه مهره‌های مختلف

آنالیز BET برای بررسی ویژگی‌های سطحی، از جمله مساحت سطح ویژه، حجم کل حفرات و توزیع اندازه منافذ، بر روی مهره‌های کیتوسان (CS) و مهره کامپوزیتی کیتوسان/بتونیت فعال شده با اسیدکلریدریک انجام شد که نتایج آن در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.



شکل ۴. ایزوترم‌های جذب و واجذب مهره کیتوسان CS1.5 در شرایط استاندارد دما و فشار (STP)



شکل ۵. ایزوترم‌های جذب و واجذب مهره کامپوزیت CSB2H در شرایط استاندارد دما و فشار (STP)

روی سطح جاذب قابل دسترس هستند، نقش تعیین کننده‌ای در میزان جذب آلاینده‌ها ایفا می‌کنند. دسترس پذیری گروه‌های آمین به وسیله دو عامل یعنی درجه بلورینگی و مسیرهای نفوذ یون‌های آلاینده به سمت گروه‌های آمین در درون ذرات یا مهره‌ها تعیین می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، پیک مشخصه پراش کیتوسان تهیه شده در زاویه $2\theta = 20.05^\circ$ برابر با 20.05° درجه مشاهده می‌شود. این پیک که مربوط به صفحات (۰۰۱) در ساختار بلوری مونوکلینیک کیتوسان است، به عنوان پیک اصلی و غالب شناخته می‌شود. شدت بالای پیک بیانگر درجه استیلزدایی بالای کیتوسان تجاری مورد استفاده بوده و در نتیجه، نشان دهنده حضور قابل توجه گروه‌های آمین فعال در ساختار آن است (Guibal, 2004). از مقایسه الگوی پراش مهره‌های کامپوزیتی CSB2H با کیتوسان و بتونیت فعال شده اسیدی (مطابق شکل ۳)، دو تغییر مهم قابل مشاهده است. نخست، جابه جایی پیک‌های مربوط به مونت موری لونیت در بتونیت به زوایای کمتر در مهره کامپوزیتی، به ویژه در صفحه (۰۰۱) مونت موری لونیت، و دوم افزایش زمینه نامنظم در بازه 2θ بین ۱۰ تا ۲۵ درجه که مربوط به تأثیر کیتوسان است. همچنین فاصله بین صفحات (۰۰۱) در مونت موری لونیت از ۱۵/۱۲ آنگستروم در نمونه HBen به ۱۵/۹۱ آنگستروم در کامپوزیت CSB2H افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند به دلیل ورود مولکول‌های کیتوسان مابین ورقه‌ها و اتصال عرضی خودبه خودی آن‌ها در آنجا باشد.

پیک شاخص کیتوسان در زاویه $2\theta = 20.05^\circ$ درجه با پیک‌های مربوط به بتونیت ادغام شده است و به طور مستقل قابل مشاهده نیست. به نظر می‌رسد ورود مولکول‌های کیتوسان به مابین ورقه‌های مونت موری لونیت در حد یک ردیف مولکول از آن رخ داده است و چنانچه چندین ردیف از مولکول‌های کیتوسان مابین ورقه‌ها وارد می‌شد، فاصله بین صفحات به میزان بیشتری افزایش می‌یافت. افزایش فاصله بین صفحات (۰۰۱) و کاهش نظم ساختاری مونت موری لونیت در اثر کامپوزیت شدن با

ماکرومولکول‌های کیتوسان به فضای بین ورقه‌های مونت‌موری‌لونیت است.

۳-۳- بررسی آنالیز جذب (AAS)

درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی به ترتیب از روابط ۱ و ۲ به دست می‌آیند که در آن C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی آلاینده، q_e ظرفیت جذب تعادلی (مقدار آلاینده جذب شده به ازای واحد جرم جذب) و V حجم محلول اولیه است. اگر به جای C_t ، C_e یعنی غلظت در هر زمان جایگزین شود، آنگاه ظرفیت جذب در هر زمان (q_t) به دست می‌آید (Dwivedi et al., 2008).

$$A = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (2)$$

در ادامه تحقیق، برای ارزیابی تأثیر هریک از عوامل مؤثر بر جذب و تعیین شرایط بهینه، هر عامل به صورت جداگانه بررسی شد و سایر متغیرها ثابت نگه داشته شدند. تمامی آزمایش‌ها حداقل ۳ بار تکرار شدند و انحراف معیار در هر نمودار نشان داده شد.

۳-۳-۱- تأثیر مقدار بتونیت در جذب

درصد جذب یون نیکل توسط مهره‌های کامپوزیتی کیتوسان/بتونیت با درصدهای مختلف بتونیت (جدول ۲)، شامل CSB1H، CSB2H، CSB4H، در شکل ۶ ارائه شده است. همچنین ظرفیت جذب این نمونه‌ها در جدول ۵ قابل مشاهده است. این آزمایش‌ها در شرایط ثابت شامل غلظت اولیه نیکل ۸۰ ppm، مقدار جاذب ۰/۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول، زمان تماس ۲۴ ساعت (زمان تعادل)، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه و pH در محدوده ۷ تا ۸ انجام شدند. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، بهترین نتیجه متعلق به مهره CSB2H با درصد حذف نیکل برابر با ۸۷/۱ درصد است. جذب کمتر مهره CSB1H به دلیل کارایی پایین بتونیت در کامپوزیت،

مطابق طبقه‌بندی IUPAC^۱ برای ایزوترم‌های جذب و واجذب، ایزوترم‌های مرتبط با مهره CS1.5 و مهره کامپوزیتی کیتوسان/بتونیت، مشابه ایزوترم‌های نوع V هستند که بیانگر جذب فیزیکی در سطح حفرات با ابعاد مزوتخلخل هستند. نوع حلقه‌های هیستریزس در مهره CS1.5 شبیه حلقه‌های H1 و در مهره کامپوزیتی CSB2H شبیه H3 است. در هیستریزس H1، توزیع اندازه تخلخل‌ها نسبت به H2 تا H5 یکنواخت‌تر است. در مقابل، در هیستریزس H3 ذرات صفحه‌ای شکل مثل مونت‌موری‌لونیت وجود دارد و میزان تخلخل‌های میکرو یا بسیار کم است یا اصلاً وجود ندارد (Sotomayor et al., 2018). مقادیر سطح ویژه و میانگین اندازه حفرات اندازه‌گیری شده به روش BET برای مهره‌های کیتوسان (CS1.5) و مهره‌های کامپوزیتی کیتوسان/بتونیت فعال شده با اسیدکلریدریک (CSB2H) در جدول ۴ ارائه شده است.

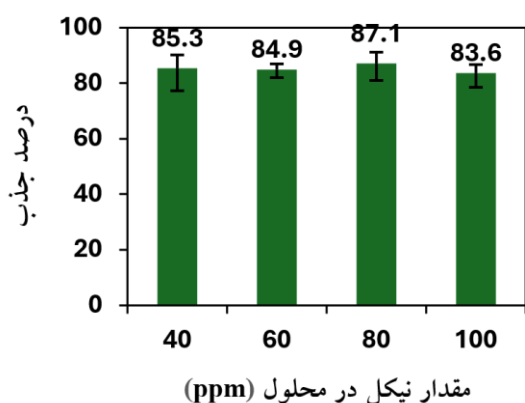
جدول ۴. سطح ویژه، حجم حفرات و میانگین اندازه حفرات کامپوزیت کیتوسان/بتونیت فعال شده با اسیدکلریدریک در مقایسه با مهره کیتوسان

نمونه	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	میانگین اندازه حفرات (nm)
CS1.5	۰/۶۳	۰/۰۰۴۵۵	۲۸/۷۶
CSB2H	۳/۲	۰/۰۲۵۳۸	۳۱/۸۲

مطابق داده‌های جدول ۴، با کامپوزیت شدن کیتوسان با بتونیت، سطح ویژه از ۰/۶۳ m²/g در مهره کیتوسان به ۳/۲ m²/g در مهره کامپوزیتی افزایش می‌یابد که معادل ۴۰۷ درصد رشد است. همچنین، حجم حفرات نمونه کامپوزیتی در مقایسه با مهره کیتوسانی افزایش قابل توجهی دارد. افزون‌براین، میانگین اندازه حفرات در مهره کامپوزیتی CSB2H نسبت به مهره کیتوسان CS1.5 افزایش یافته است که این موضوع بیانگر ورود

^۱ International Union of Pure and Applied Chemistry

ماکرومولکول ها در سطح خارجی ذرات و اطراف آنها باقی بمانند. به نظر می رسد که این حالت در نمونه CSB2H رخ داده است. در این نمونه، جذب در غلظت های مختلف آلایندۀ نیکل (۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ppm) اندازه گیری شد و نتایج مربوط به درصد جذب در شکل ۷ ارائه شده است. آزمایش در شرایط ثابت شامل ۰/۲ گرم جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول، زمان ماندن ۲۴ ساعت (زمان تعادل)، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه و pH در محدوده ۷ تا ۸ انجام شد.

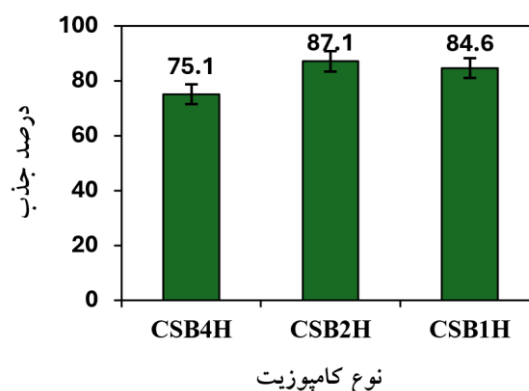


شکل ۷. درصد جذب کامپوزیت CSB2H در غلظت های مختلف آلایندۀ نیکل در شرایط دمایی، زمان ماندن و سرعت هم زدن ثابت

مطابق شکل ۷، بیشترین مقدار جذب در غلظت اولیه ۸۰ ppm به دست آمد. به نظر می رسد در این غلظت، اشباع ظاهری مواضع جذب در بتونیت و کیتوسان رخ می دهد؛ به طوری که مواضع جذب سطحی و مابین ورقه ای مونتموریلونیت و همچنین مواضع جذب هیدروکسیل و آمین کیتوسان، در آنجاهایی که توسط کاتیون نیکل قابل دسترس است، پر می شوند. بدیهی است که برای افزایش بیشتر جذب یا باید مواضع جذب در دسترس بیشتر شوند یا با افزایش سطح ویژه و تخلخل های نانومتری، مسیرهای بیشتری برای نفوذ کاتیون نیکل به سمت مواضع جذب فراهم شود.

۳-۳-۳- تأثیر pH محلول آلایندۀ در جذب

و جذب کم مهره CSB4H به دلیل فشردگی کامپوزیت و عدم کارایی گروه های عاملی موثر جذب در نیکل می باشد.



شکل ۶. درصد جذب کامپوزیت های مختلف کیتوسان/بتونیت در غلظت اولیه، زمان ماندن، دما، سرعت هم زدن و pH ثابت

جدول ۵. ظرفیت جذب جاذب کامپوزیت کیتوسان/بتونیت فعال شده

درصد حذف نیکل (A)	مقدار آلایندۀ جذب شده به ازاء واحد جرم جاذب (q _e)	غلظت تعادلی یون نیکل (ppm)	غلظت اولیه یون نیکل (ppm)	جاذب
۷۵/۱	۱۵/۰۲	۱۹/۹	۸۰	CSB1H
۸۷/۱	۱۷/۴۲	۱۰/۳	۸۰	CSB2H
۸۴/۶	۱۶/۹۲	۱۲/۳	۸۰	CSB4H

۳-۳-۲- تأثیر غلظت های مختلف آلایندۀ نیکل در جذب

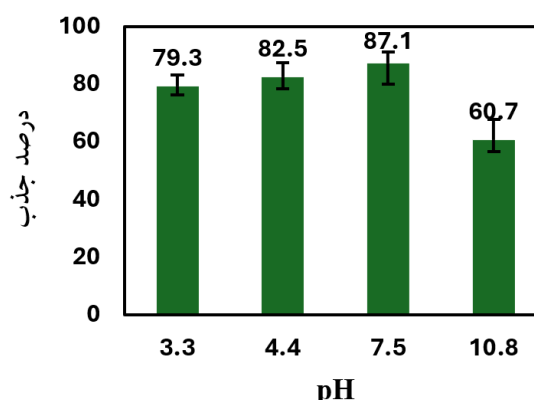
همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، نمونه CSB2H یعنی مهره های کامپوزیتی کیتوسان/بتونیت فعال شده با اسید کلریدریک حاوی نسبت وزنی کیتوسان به بتونیت برابر با دو (۰/۷۵ گرم بتونیت با ۱/۵ گرم کیتوسان در حجم مشخصی از سوسپانسیون) نسبت به نمونه های CSB4H و CSB1H عملکرد بهتری داشت. در تهیه کامپوزیت کیتوسان-بتونیت، نسبت وزنی اجزا باید به گونه ای بهینه سازی شود که بخش قابل توجهی از زنجیره های پلیمری کیتوسان قادر به نفوذ در میان لایه های مونتموریلونیت باشند، درحالی که بخش کوچکی از

بین Ni^{2+} و NH_2 افزایش می‌یابد. در pH های بسیار قلیایی (بالتر از ۱۰) معمولاً دو سازوکار شامل تشکیل $\text{Ni}(\text{OH})_2$ و رسوب آن و جذب توسط جاذب رخ می‌دهد. رسوب در pH های بالاتر از ۱۰ در محلول حاوی نیکل که جاذب نیز ندارد (محلول شاهد)، تشکیل می‌شود؛ به‌طوری‌که این رسوب به‌صورت واضح در محلول مورد آزمایش قابل تشخیص بود. تشکیل رسوب فوق موجب کاهش میزان یون‌های نیکل قابل دسترس برای مواضع و گروه‌های عاملی فعال در کامپوزیت می‌شود و در نتیجه، جذب کلی کاهش می‌یابد. این پدیده در تحقیق حاضر برای جذب یون نیکل توسط کامپوزیت CSB2H در pH برابر با ۱۰/۸ مشاهده شد (شکل ۸). براساس نتایج این پژوهش، pH بهینه برای جذب یون نیکل توسط کامپوزیت CSB2H حدود ۷/۵ به‌دست آمد. محلول نیکل بدون جاذب (محلول شاهد) با pH برابر ۷/۵ به مدت ۲۴ ساعت باقی ماند که کاهش غلظت یون نیکل در آن بسیار ناچیز بود. ضیا و همکارانش (Zia et al., 2019) همچنین نشان دادند که pH بهینه جذب برای جاذب‌های کامپوزیتی مختلف حاوی کیتوسان، بسته به نوع ساختار کامپوزیت و آلایندۀ فلزی از جمله نیکل متفاوت است. مثلاً برای کامپوزیت کیتوسان/سیلیکات کلسیم به‌صورت پوشش کیتوسان بر روی سیلیکات کلسیم، محدوده pH بهینه بین ۴ تا ۸، برای پودر کامپوزیتی کیتوسان/ Fe_3O_4 ، مقدار pH برابر با ۵/۵ و برای کامپوزیت الیافی کیتوسان/گرافن pH بهینه برابر با ۵/۵ گزارش شد.

۳-۳-۴- تأثیر دمای محلول آلایندۀ در جذب

به‌منظور بررسی اثر دما بر جذب یون نیکل، آزمایش‌های جذب با استفاده از نمونه CSB2H (کامپوزیت کیتوسان/بتونیت) در محلول حاوی یون نیکل با غلظت اولیه ۸۰ ppm و در pH برابر با ۷/۵ انجام شد. آزمایش‌ها در دماهای مختلف ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس، با زمان تماس ۲۴ ساعت و سرعت هم‌زدن ثابت انجام شدند که نتایج آن در شکل ۹ ارائه شده است.

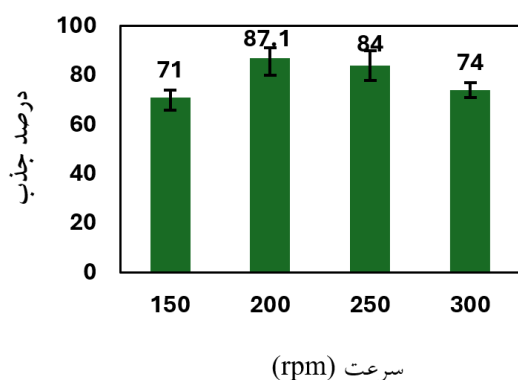
به‌منظور بررسی اثر pH بر جذب یون نیکل، آزمایش جذب نمونه CSB2H (کامپوزیت کیتوسان/بتونیت) در محلول حاوی یون نیکل با غلظت اولیه ۸۰ ppm و در مقادیر مختلف pH (۳/۳، ۴/۴، ۷/۵ و ۱۰/۸) انجام شد که نتایج آن در شکل ۸ ارائه شده است. آزمایش‌ها در شرایط ثابت شامل زمان تعادلی ۲۴ ساعت، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شدند. pH محلول‌ها با افزودن قطره‌ای اسیدکلریدیک و محلول آمونیاک تنظیم شد.



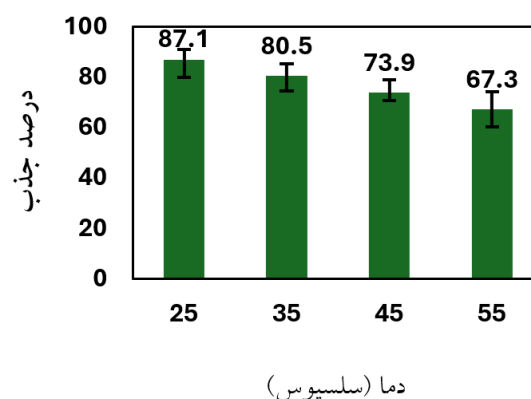
شکل ۸ درصد جذب کامپوزیت کیتوسان/بتونیت CSB2H در pH های مختلف برای محلول ۸۰ ppm نیکل و شرایط زمان تعادلی، مقدار جاذب و سرعت هم‌زدن ثابت

pH در واقع نشان‌دهندۀ میزان یون‌های H^+ و OH^- در محلول حاوی آلایندۀ است. پس یون‌های H^+ و OH^- می‌توانند بار مواضع فعال سطح جاذب را تغییر دهند. اگر محلول اسیدی باشد، مواضع سطحی جاذب به مثبت گرایش پیدا می‌کند و بنابراین با یون‌های فلزی که مثبت هستند، دافعه الکترواستاتیک ایجاد می‌کنند و جذب کم می‌شود. وقتی محلول قلیایی می‌گردد، مواضع جذب منفی می‌شوند و یون‌های فلزی مثبت را بهتر جذب می‌کنند. همان‌طور که مشاهده شد در pH های پایین و بالا، جذب کم می‌شود.

ضیا و همکارانش (Zia et al., 2019) گزارش کردند که برای جاذب کیتوسان در pH های کمتر از ۵/۳، احتمال تشکیل کمپلکس ($\text{Ni}(-\text{NH}_2)$) کاهش می‌یابد؛ در مقابل، در pH های بالاتر از ۵/۳، تشکیل کمپلکس با پیوند کووالانسی



شکل ۱۰. درصد جذب جاذب CSB2H (کامپوزیت کیتوسان/بتونیت) در سرعت های مختلف برای محلول نیکل با غلظت اولیه ۸۰ppm



شکل ۹. درصد جذب جاذب CSB2H (کامپوزیت کیتوسان/بتونیت) در دماهای مختلف برای محلول ۸۰ppm نیکل

با افزایش سرعت اختلاط از ۱۵۰ به ۲۰۰ دور بر دقیقه (rpm)، درصد جذب افزایش یافت که این امر به کاهش ضخامت لایه مرزی و افزایش تماس جاذب-جذب شونده نسبت داده می شود، اما افزایش بیشتر سرعت به ۲۵۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه، باعث کاهش جذب شد که می تواند ناشی از اعمال تنش برشی بر ساختار مهره های کامپوزیتی و جدا شدن ذرات ریز جاذب از سطح باشد (Futalan et al., 2011).

۳-۳-۶- عامل مقدار جاذب در جذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب، آزمایش جذب نمونه CSB2H (کامپوزیت کیتوسان/بتونیت) در محلول حاوی یون نیکل با غلظت اولیه ۸۰ppm، محدوده pH برابر با ۷ تا ۸، دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه (rpm) انجام شد. انتخاب غلظت ۸۰ppm و سرعت اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه براساس نتایج بررسی عوامل مؤثر پیشین صورت گرفت؛ به طوری که در این شرایط بیشترین میزان جذب مشاهده شد. مقادیر مختلف جاذب شامل ۰/۲، ۰/۴، ۱ و ۲ گرم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

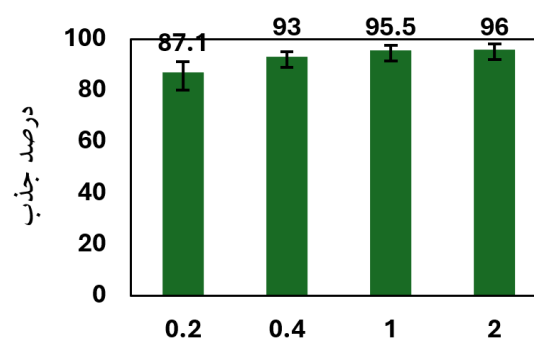
یافته های این تحقیق با نتایج گزارش شده توسط فوتالان و همکارانش (Futalan et al., 2011) همخوانی دارد. این پژوهشگران نیز مشاهده کردند که با افزایش دما از ۲۵ به ۵۵ درجه سلسیوس، راندمان جذب یون نیکل توسط کامپوزیت کیتوسان/بتونیت کاهش می یابد که این پدیده را به ماهیت گرمازا بودن فرایند جذب نسبت دادند. در پژوهش حاضر نیز، افزایش دما موجب کاهش راندمان جذب شد که می تواند بیانگر نقش غالب جذب فیزیکی در سیستم جاذب طراحی شده باشد.

۳-۳-۵- عامل سرعت در جذب

آزمایش جذب نمونه CSB2H (کامپوزیت کیتوسان/بتونیت) به منظور بررسی اثر سرعت همزن مغناطیسی، در محلول حاوی یون نیکل با غلظت اولیه ۸۰ppm، محدوده pH بین ۷ تا ۸ و دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. انتخاب غلظت اولیه یون نیکل برابر با ۸۰ppm براساس نتایج شکل ۷ انجام شد؛ زیرا در کامپوزیت CSB2H، بیشترین پیک جذب در این غلظت مشاهده شد. سرعت های هم زدن ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دور بر دقیقه (rpm) به عنوان متغیر آزمایش انتخاب شدند و نتایج حاصل در شکل ۱۰ ارائه شده است.

به‌ترتیب قبل و پس از جذب یون نیکل با شناسه‌های CSB2H-Ni و CSB2H نام‌گذاری شدند و نتایج طیف‌های حاصل در شکل ۱۲ ارائه شده است.

در شکل ۱۲ تمامی گروه‌های عاملی موجود در مهره کامپوزیتی مشخص شده است. همان‌طور که در مطالعات سایر محققان گزارش شده است، بخشی از گروه NH_2 - در کیتوسان با جذب هیدروژن به گروه NH_3^+ تبدیل می‌شود و می‌تواند بر سطح ذرات مونت‌موریلونیت با بار منفی جذب شود. همچنین بخش زیادی از کیتوسان وارد فضای بین ورقه‌ها می‌شود. این تغییرات موجب جابه‌جایی برخی از پیک‌ها نسبت به مونت‌موریلونیت و کیتوسان خالص می‌گردد. با جذب یون نیکل توسط سطوح ذرات مونت‌موریلونیت (که دارای بار منفی هستند) و تعویض کاتیونی با یون‌های موجود در سطح ذرات و مابین ورقه‌ها مانند Ca^{2+} یا Na^+ یا H^+ ، و همچنین با تشکیل کمپلکس $\text{Ni}(\text{RNH}_2)^{+2}$ ، تغییراتی در موقعیت و شکل پیک‌های FTIR ایجاد می‌شود. مهم‌ترین تغییر در پیک 1632cm^{-1} و پیک 1560cm^{-1} رخ داده که تقریباً آن‌ها یکی شده‌اند، ضمن این‌که پیک جذب مربوط به نمونه CSB2H-Ni در 1632cm^{-1} پهن‌تر شده است. تشکیل این کمپلکس بر روی پیک 1038cm^{-1} نیز تأثیر گذاشته و آن را پهن‌تر کرده است که نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی در ساختار مونت‌موریلونیت است (Guo et al., 2023; Jia et al., 2021; Moussout et al., 2018; Muliwa et al., 2016; Teimouri et al., 2016).



مقدار جاذب (گرم)

شکل ۱۱. درصد جذب جاذب CSB2H (کامپوزیت کیتوسان/بتونیت) در مقدار جاذب‌های مختلف برای محلول نیکل با غلظت اولیه ۸۰ ppm

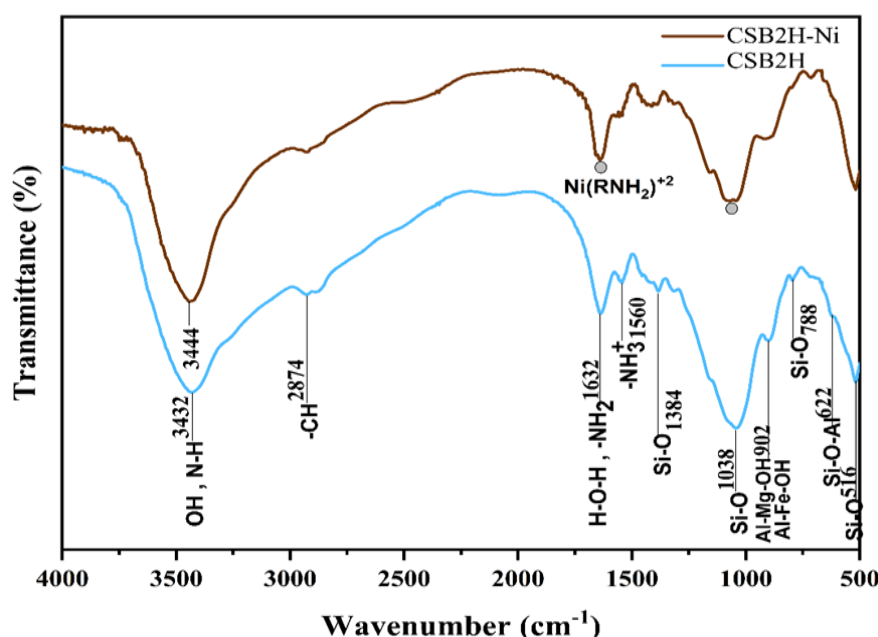
با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ به ۰/۴ گرم، درصد جذب نیکل به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال به‌طور چشمگیری افزایش یافت و از ۸۷/۱ به حدود ۹۳ درصد رسید؛ با این حال، افزایش بیشتر مقدار جاذب به ۱ و ۲ گرم تنها موجب افزایش جزئی در جذب شد (به‌ترتیب حدود ۹۵/۵ و ۹۶ درصد) که نشان می‌دهد مقدار جاذب بهینه از نظر اقتصادی و فنی حدود ۰/۴ گرم است (Wu & Wang, 2003).

در نهایت، شرایط بهینه جذب یون نیکل توسط مهره کامپوزیتی حاوی بتونیت فعال‌شده تعیین شد که شامل غلظت اولیه یون نیکل ۸۰ ppm، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، میزان مقدار جاذب ۰/۴ گرم و pH در محدوده ۷ تا ۸ بود. در این شرایط و پس از رسیدن به زمان تعادل، درصد جذب نیکل به حدود ۹۳ درصد و ظرفیت جذب کامپوزیت به ۱۸/۶ میلی گرم بر گرم رسید.

۳-۴- بررسی طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوری

(FTIR) مهره کامپوزیتی

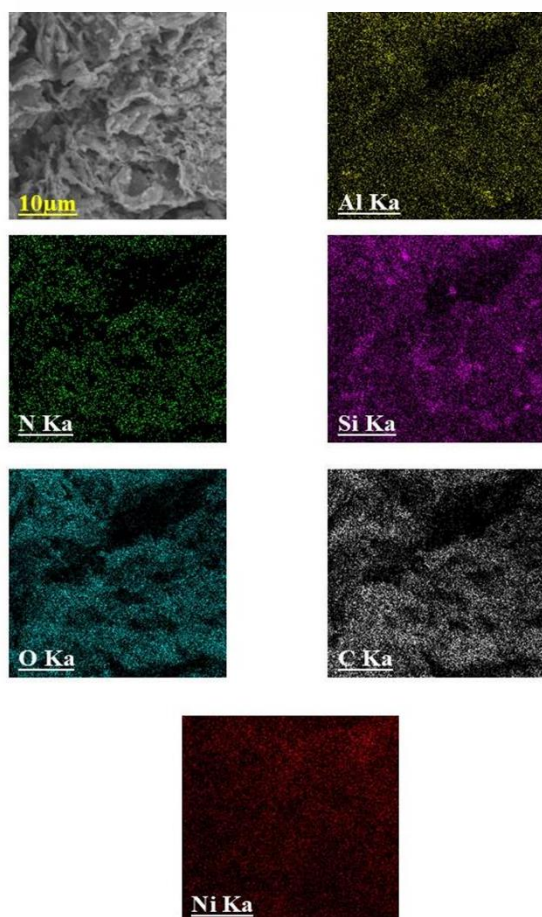
به‌منظور بررسی تغییرات گروه‌های عاملی و شناسایی گروه‌های مؤثر در فرایند جذب یون نیکل، طیف مادون‌قرمز تبدیل فوری (FTIR) از مهره‌های کامپوزیتی قبل و بعد از جذب یون نیکل تهیه شد. نمونه‌های مورد بررسی



شکل ۱۲. FTIR کامپوزیت کیتوسان/بتونیت قبل از جذب (CSB2H)، کامپوزیت کیتوسان/بتونیت بعد از جذب (CSB2H-Ni)

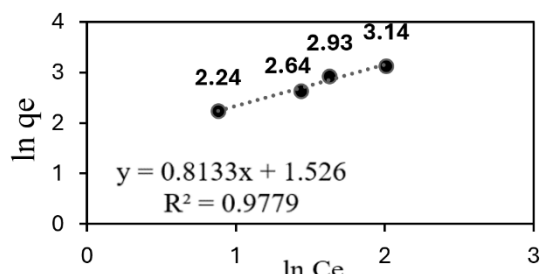
۳-۵- بررسی ریزساختار مهره ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل ۱۳، ریزساختار مهره کامپوزیتی CSB2H به همراه نقشه توزیع عنصری آن ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که عناصر C، N و بخشی از O مربوط به کیتوسان، و عناصر Al، Si و بخشی دیگری از O مرتبط با ساختار بتونیت، در بیشتر نواحی تصویر با یکدیگر هم پوشانی دارند. این هم پوشانی بیانگر تشکیل موفق کامپوزیت کیتوسان-بتونیت است. پس از جذب نیکل، حضور و توزیع عنصر نیکل (رنگ قرمز) به وضوح در تصویر ریزساختاری قابل مشاهده است.



شکل ۱۳. آنالیز عنصری کل سطح نشان داده شده کامپوزیت کیتوسان/بتونیت بعد از جذب نیکل

در شکل ۱۵، ایزوترم فروندلیچ براساس نتایج تجربی جذب یون نیکل توسط مهره CSB2H در محدوده غلظت ۴۰ تا ۱۰۰ ppm و پس از رسیدن به زمان تعادل ۲۴ ساعت، در بازه pH برابر ۷ تا ۸ رسم شده است.



شکل ۱۵. ایزوترم فروندلیچ برای نمونه کامپوزیت کیتوسان/بنتونیت فعال شده (CSB2H)

باتوجه به مقدار ضریب همبستگی (R^2) می توان گفت که مدل فروندلیچ تطابق مناسبی با نتایج تجربی جذب یون نیکل دارد و جذب به صورت ناهمگن و چندلایه روی سطوح و حفرات مهره CSB2H رخ داده است. در جدول ۶، نتایج پارامترهای جاذب کامپوزیت CSB2H با برخی از مهره های گزارش شده در مطالعات سایر محققان مقایسه شده است.

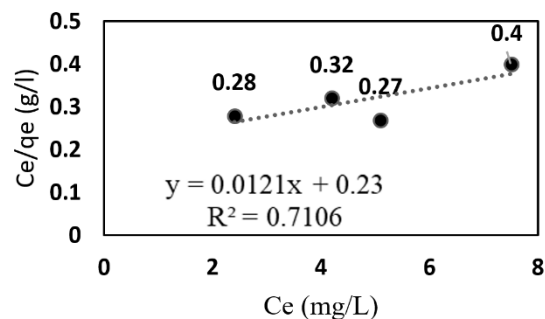
مقدار ثابت فروندلیچ (K_f) برای مهره کامپوزیتی CSB2H، در مقایسه با سایر جاذب های گزارش شده در جدول ۶، نشان دهنده قابلیت مناسب این کامپوزیت در جذب یون نیکل است. این عملکرد به دلیل سطح ویژه مطلوب کامپوزیت و همچنین ورود ماکرومولکول های کیتوسان به فضای بین لایه ای مونت موری لونیت است که موجب عملکرد ترکیبی جذب از هر دو جزء کامپوزیت می شود. $1/n$ هر چقدر به یک نزدیک باشد، سهم جذب شیمیایی کمتر از جذب فیزیکی است. بنابراین، به نظر می رسد که در مهره کامپوزیتی CSB2H، جذب الکترواستاتیک توسط هر دو جزء کیتوسان و مونت موری لونیت و همچنین جذب توسط تعویض کاتیونی در مونت موری لونیت سهم بیشتری را نسبت به تشکیل کمپلکس $Ni(RNH_2)_2^{2+}$ (در محدوده غلظت نیکل مورد مطالعه در شرایط آزمایشی) داشته باشند.

۳-۶- بررسی جذب مهره کامپوزیتی با ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ

معادله لانگمویر مطابق رابطه ۳ بیان می شود (Khapre et al., 2021).

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

در رابطه فوق، C_e غلظت تعادلی آلاینده در محلول (mg/L)، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، q_m حداکثر ظرفیت جذب به صورت تک لایه (mg/g) و K_L ثابت تعادل جذب لانگمویر (L/mg) است. با رسم نمودار C_e/q_e برحسب C_e ، مقادیر حداکثر ظرفیت جذب و ثابت تعادل جذب لانگمویر از شیب و عرض از مبدأ خط به دست می آیند. ایزوترم لانگمویر مربوط به جذب یون نیکل توسط کامپوزیت کیتوسان/بنتونیت در شکل ۱۴ ارائه شده است. نتایج نشان داد که ضریب همبستگی (R^2) مناسبی بین نتایج تجربی جذب با ایزوترم وجود ندارد که احتمالاً به دلیل جذب چندلایه است.



شکل ۱۴. ایزوترم لانگمویر برای مهره کامپوزیتی CSB2H

مدل ایزوترم فروندلیچ برای جذب روی سطوح ناهمگن به کار می رود و به جذب چند لایه ای اشاره دارد. فرم خطی ایزوترم فروندلیچ به صورت معادله ۴ است (Tirtom et al., 2012).

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \times \ln C_e \quad (4)$$

در این معادله، K_f ثابت ظرفیت جذب فروندلیچ، n ضریب شدت جذب و q_e و C_e مشابه رابطه لانگمویر هستند. با رسم نمودار $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ ، شیب و عرض از مبدأ خط به ترتیب $1/n$ و $\ln K_f$ به دست می آیند.

جدول ۶. مقایسه نتایج پارامترهای فرندولیچ کامپوزیت کیتوسان/بنتونیت فعال شده با اسیدکلریدریک با دیگر جاذب ها

منبع	R ²	1/n (Lmg ⁻¹)	K _f (mg/L)	q _e (mg/g)	pH	Co(ppm)	نمونه
این تحقیق	۰/۹۷۸	۰/۸۱۳	۴/۹	۱۸/۶	۷/۵	۸۰	مهرة کیتوسان/بنتونیت فعال شده با اسیدکلریدریک (CSB2H)
(Tsai et al., 2016)	۰/۹۸۶	۰/۳۶۳	۲/۷۵	۱۲/۴	۴	۱۰۰	مهرة کیتوسان/بنتونیت
(Ibarra- Buscano et al., 2009)	۰/۹۵	۰/۳۶۰	-	۱۱/۵	۴	۱۰۰	مهرة کیتوسان/مونت موری لونیت
(Tirtom et al., 2012)	۰/۹۹	۰/۸۷۷	۱/۱۴	۱۷/۸	۸	۱۰۰	مهرة رس/کیتوسان دارای اتصال عرضی

۴- نتیجه گیری

محلول کیتوسان با وزن مولکولی متوسط در آب حاوی ۲ درصد اسید استیک تهیه شد و سپس با سوسپانسیون بنتونیت فعال شده با اسید، با نسبت دو به یک، مخلوط شد. مخلوط حاصل در محیط قلیایی NaOH وارد و به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد که منجر به تشکیل مهرةهایی با استحکام ظاهری مناسب گردید. فاصله صفحات مونت موری لونیت در این مهرةها به ۱۵/۹۱ آنگستروم افزایش یافت و سطح ویژه مهرة کامپوزیتی نیز در مقایسه با مهرة کیتوسانی ۴۰۷ درصد رشد داشت. براساس نتایج، شرایط بهینه جذب آلاینده نیکل توسط مهرةهای کامپوزیتی کیتوسان/بنتونیت فعال شده با اسیدکلریدریک، شامل غلظت اولیه یون نیکل ۸۰ ppm، محدوده pH بین ۷ تا ۸، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار جاذب ۰/۴ گرم، سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه و زمان تماس تعادلی ۲۴ ساعت به دست آمد. در این شرایط، راندمان حذف نیکل به حدود ۹۳ درصد و ظرفیت جذب تعادلی به ۱۸/۶ mg/g رسید. نتایج جذب در محدوده غلظت ۴۰ تا ۱۰۰ ppm و در شرایط آزمایش ذکر شده، تطابق بهتری با مدل فروندلیچ نشان داد و میزان جذب فیزیکی سهم بیشتری نسبت به جذب شیمیایی داشت. مقدار ثابت فرونلیچ (K_f) برابر با ۴/۹ mg/L به دست آمد.

سپاسگذاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از همکاری آزمایشگاه های دانشگاه علم و صنعت ایران که با فراهم کردن تجهیزات و حمایت های مورد نیاز ما را در انجام این پژوهش یاری رساندند، سپاسگذاری کند.

منابع

- Chaudhry, Z. U. A., Arshad, N., & Qureshi, M. A. U. R. (2026). Chitosan-based hydrogels: bentonite supported architectures explored for removal of cadmium(ii) from aqueous solution. *RSC Advances*, 16(16), 14216-14232. <https://doi.org/10.1039/D6RA00503A>
- Aharipour, N., Nemati, A., & Malek Khachatourian, A. (2022). Green Synthesis of Silica Extracted from Rice Husk Ash. *Advanced Ceramics Progress*, 8(4), 15-20. <https://doi.org/10.30501/acp.2022.363265.1103>
- Ahmad, L. O., Permana, D., Wahab, Sabarwati, S., Ramadhan, L. O. A., & Rianse, U. (2015). Improved Chitosan Production from Tiger Shrimp Shell Waste (*Penaeus monodon*) by Multistage Deacetylation Method and Effect of Bleaching. *Adv. Environ. Geol. Sci. Eng*, 38, 373-378. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:171084048>
- Al-Nuaim, M. A., Alwasiti, A. A., & Shnain, Z. Y. (2023). The photocatalytic process in the treatment of polluted water. *Chemical papers*, 77(2), 677-701. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02468-7>
- Aldhafeeri, T. (2026). Characterization of Saudi zeolite clinoptilolite-chitosan biopolymer composites for heavy metals adsorption from aqueous systems. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 38(1), 1. <https://doi.org/10.1007/s44444-025-00086-8>

19. Jia, J., Liu, Y., & Sun, S. (2021). Preparation and characterization of chitosan/bentonite composites for Cr (VI) removal from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 2021, 6681486. <https://doi.org/10.1155/2021/6681486>
20. Kallman, E., Oyanedel-Craver, V., & Smith, J. (2011). Ceramic Filters Impregnated with Silver Nanoparticles for Point-of-Use Water Treatment in Rural Guatemala. *Journal of Environmental Engineering*, 137(6), 407-415. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000330](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000330)
21. Khapre, M. A., Pandey, S., & Jugade, R. M. (2021). Glutaraldehyde-cross-linked chitosan-alginate composite for organic dyes removal from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 190, 862-875. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.026>
22. Liang, L., Cao, X., Pan, H., Sun, J., Luo, T., & Liu, X. (2026). Advanced chitosan-based hydrogels for efficient removal of Pb(II) from aqueous solutions: adsorption performance and mechanism insights. *Environmental Sciences Europe*, 38(1), 79. <https://doi.org/10.1186/s12302-026-01342-7>
23. Majiya, H., Clegg, F., & Sammon, C. (2023). Bentonite-Chitosan composites or beads for lead (Pb) adsorption: Design, preparation, and characterisation. *Applied Clay Science*, 246, 107180. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107180>
24. Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & El Akili, C. (2018). Performances of local chitosan and its nanocomposite 5%Bentonite/Chitosan in the removal of chromium ions (Cr(VI)) from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 1063-1073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.018>
25. Muliwa, A. M., Leswif, T. Y., Maity, A., Ochieng, A., & Onyango, M. S. (2018). Fixed-bed operation for manganese removal from water using chitosan/bentonite/MnO composite beads. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(18), 18081-18095. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1993-3>
26. Pirilä, M. (2015). Adsorption and photocatalysis in water treatment: active, abundant and inexpensive materials and methods. <https://urn.fi/URN:ISBN:9789526207629>
27. Sotomayor, F., Cychosz, K., & Thommes, M. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc. Mater. Surf. Res.*, 3(2), 34-50. https://www.hyomen.org/en/vp-content/uploads/papers/vol3_no2/sotomayor/sotomayor_40.pdf
28. Teimouri, A., Nasab, S. G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H., & Chermahini, A. N. (2016). Chitosan /Zeolite Y/Nano ZrO2 nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 254-266. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.089>
29. Temiz, A. E., Ozyalcin, Z. O., Senberber Dumanli, F. T., Tugrul, N., Moroydor Derun, E., & Kipcak, A. S. (2026). The Adsorption Performance of Chitosan Derived from Waste Lobster Shells on Aluminum (Al3+), Nickel (Ni2+), and Lead (Pb2+). *Water, Air, & Soil Pollution*, 237(10), 618. <https://doi.org/10.1007/s11270-026-09296-5>
30. Teofilović, V., Pavličević, J., Bera, O., Jovičić, M., Budinski-Simendić, J., Mészáros-Szecsényi, K., & Aroguz, A. (2014). Preparation and thermal properties of chitosan/bentonite composite beads. *Hemijaska industrija*, 68(6), 653-659. <https://doi.org/10.2298/HEMIND130905088T>
31. Tirtom, V. N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., & Çelik, A. (2012). Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 197, 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.059>
32. Tsai, W.-C., Ibarra-Buscano, S., Kan, C.-C., Futralan, C. M., Dalida, M. L. P., & Wan, M.-W. (2016). Removal of copper, 6. Alemu, D., Getachew, E., & Mondal, A. K. (۲۰۲۳). Study on the Physicochemical Properties of Chitosan and their Applications in the Biomedical Sector. *International Journal of Polymer Science*, 2023(1), 5025341. <https://doi.org/10.1155/2023/5025341>
7. Balasubramanian, A. (2015). *The World's Water University of Mysore, Mysore*. https://www.researchgate.net/profile/A-Balasubramanian/publication/315123891_The_World's_Water/inks/58cbced292851c31f6571007/The-Worlds-Water.pdf
8. Berradi, A., Aziz, F., Achaby, M. E., Ouazzani, N., & Mandi, L. (2023). A comprehensive review of polysaccharide-based hydrogels as promising biomaterials. *Polymers*, 15(13), 2908. <https://doi.org/10.3390/polym15132908>
9. Ibarra-Buscano, S., WAN, M., KAN, C., & DALIDA, M. (2009). Synthesis and Characterization of Chitosan-Montmorillonite Composite beads for Pb2+ and Cu2+ Adsorption. *Proceedings of the APRC. SYNTHESIS-AND-CHARACTERIZATION-OF-CHITOSAN-MONTMORILLONITE-COMPOSITE-BEADS-FOR-Pb-2-AND-Cu-2-ADSORPTION.pdf*
10. Dwivedi, C. P., Sahu, J., Mohanty, C., Mohan, B. R., & Meikap, B. (2008). Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal. *Journal of hazardous materials*, 156(1-3), 596-603. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.097>
11. El-Baz, A. A. A., Hendy, I. A., Dohdoh, A. M., & Srour, M. I. (2020). Adsorption technique for pollutants removal; current new trends and future challenges-A Review. *The Egyptian International Journal of Engineering Sciences and Technology*, 32(Civil and Architectural Engineering), 1-24. <https://doi.org/10.21608/eijest.2020.45536.1015>
12. Futralan, C., Kan, C.-C., Dalida, M., Hsien, K.-J., Pascua, C., & Wan, M.-W. (2011). Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate polymers*, 83, 528-536. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.013>
13. Giannakas, A., & Pissanou, M. (2018). Chitosan/Bentonite Nanocomposites for Wastewater Treatment: A Review. *SF J Nanochem Nanotechnol*, 2018; 1(1), 1010. https://www.researchgate.net/profile/Ariss-Giannakas/publication/329311716_ChitosanBentonite_Nanocomposites_for_Wastewater_Treatment_A_Review/links/5d64195b92851c619d780b25/Chitosan-Bentonite-Nanocomposites-for-Wastewater-Treatment-A-Review.pdf
14. Gong, Y., Yu, Y., Kang, H., Chen, X., Liu, H., Zhang, Y.,...Song, H. (2019). Synthesis and Characterization of Graphene Oxide/Chitosan Composite Aerogels with High Mechanical Performance. *Polymers*, 11(5), 777. <https://doi.org/10.3390/polym11050777>
15. Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 43-74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>
16. Guo, X., Wu, Z., Lu, Z., Wang, Z., Li, S., Madhau, F.,...Huo, R. (2024). Preparation and Characterization of Chitosan-Modified Bentonite Hydrogels and Application for Tetracycline Adsorption from Aqueous Solution. *Gels*, 10(8), 503. <https://www.mdpi.com/2310-2861/10/8/503>
17. Guo, X., Wu, Z., Wang, Z., Lin, F., Li, P., & Liu, J. (2023). Preparation of Chitosan-Modified Bentonite and Its Adsorption Performance on Tetracycline. *ACS Omega*, 8(22), 19455-19463. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00745>
18. Hodžić, N., Đozić, A., Šestan, I., & Alihodžić, H. (2020). Examination of Adsorption Abilities of Natural and Acid Activated Bentonite for Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions. *International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology*, 7(1). Available at SSRN:<https://ssrn.com/abstract=3540997>

- nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system. *Desalination and Water Treatment*, 57(21), 9799-9812. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1035676>
33. Wang, J., & Chen, C. (2014). Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, 160, 129-141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>
 34. Wu, J. M., & Wang, Y. Y. (2003). Immobilized chitosan as a selective absorbent for the nickel removal in water sample. *J Environ Sci (China)*, 15(5), 633-638. <https://europepmc.org/article/med/14562924>
 35. Zaimee, M. Z. A., Sarjadi, M. S., & Rahman, M. L. (2021). Heavy metals removal from water by efficient adsorbents. *Water*, 13(19), 2659. <https://doi.org/10.3390/w13192659>
 36. Zia, Q., Tabassum, M., Gong, R., & Li, J. (2019). A Review on Chitosan for the Removal of Heavy Metals Ions. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 12(3), 103-128. <https://doi.org/10.3993/jfbim00301>
 37. Zubir, A., Normaya, E., Danial, W. H., Goh, P. S., Piah, M. B. M., Show, P. L.,...Ahmad, M. N. (2026). State-of-the-art modification, mechanistic insight and breakthrough curve analysis of chitosan scaffolds for sustainable heavy metal adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 23(3), 195. <https://doi.org/10.1007/s13762-025-06963-8>
 38. Sanjarnia, P., Nourmohammadi, J., Rezayan, A. H., & Moaadab, M. (2021). Fabrication and Characterization of silk fibroin scaffold containing ascorbic acid-loaded chitosan nanoparticles for bone regeneration applications. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 10(4), 25-36. <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.266866.1152>
 39. Salehi, S., & Hosseinifard, M. (2020). Removal of phosphate from aqueous media by lanthanum modified nanochitosan. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 9(2), 9-18. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.206415.1053>