

مقایسه زمان و درصد جذب آلاینده تری کلرو فنل از محلول آبی توسط نانو بنتونیت مغناطیسی سنتز شده و بنتونیت خالص شده از معدن بنتونیت خیرآباد استان کرمان

روح الله سلطانی گوهرریزی^۱، امیر صرافی^{۲*}، لعبت تقوی^۱، عبدالرضا کرباسی^۳، شهرام مرادی دهقی^۴

۱. دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران
۳. دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۴. دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

چکیده

آلاینده های آلی موجود در پساب صنایع، یکی از مشکلات مهم زیست محیطی محسوب می شود. جذب آلاینده ها با استفاده از نانوذرات بنتونیت به دلیل اندازه ذرات کوچک و سطح ویژه زیاد، یک روش کارآمد محسوب می شود. در این مطالعه، بنتونیت تهیه شده از معدن بنتونیت خیرآباد با استفاده از روش ته نشینی خالص سازی شد. نانوکامپوزیت های مغناطیسی به روش هم رسوبی ساخته و خصوصیات نانوکامپوزیت ها با انجام تست های FTIR، XRD، VSM، BET و TEM بررسی شد. جذب آلاینده تری کلرو فنل به عنوان یکی از آلاینده های مشتق از فنل با سمیت بالا با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر توسط بنتونیت خالص شده و نانوکامپوزیت مغناطیسی (مقدار ۱ گرم در لیتر) در زمان های مختلف، pH=۵ و دمای ۲۳-۲۵ درجه سانتی گراد مورد مطالعه قرار گرفت. این مطالعه نشان داد نانوکامپوزیت سنتزی به دلیل دارا بودن نانوذرات اکسید آهن و سطح ویژه بالاتر ($108/73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) در مدت زمان ۶۰ دقیقه، بیشترین درصد جذب آلاینده (۹۶/۷۷٪) را در مقایسه با بنتونیت خالص در مدت زمان ۳ ساعت (جذب ۶۸/۲۵٪) دارا می باشد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱ خرداد ۱۳۹۶

دریافت پس از اصلاح: ۲۱ آذر ۱۳۹۶

پذیرش نهایی: ۶ اسفند ۱۳۹۶

کلمات کلیدی:

بنتونیت

نانوکامپوزیت مغناطیسی

جذب

تری کلرو فنل

۱- مقدمه

مطالعه شد. این مطالعه نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب کبالت مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده بوده و پیشنهاد شد که این ظرفیت جذب بیشتر به دلیل حضور Fe_3O_4 بوده است [۱].

در سال ۲۰۱۵، لوو و همکاران، جذب متیلن بلو با استفاده از نانوذرات مغناطیسی بنتونیت را انجام دادند. در این مطالعه زمان تعادل ۲۰ دقیقه برای غلظت های مختلف از متیلن بلو بدست آمد [۲۱].

استان کرمان با وسعت تقریبی ۲۰۰۰۰۰ کیلومتر مربع واقع در جنوب شرقی کشور با دارا بودن معادن بنتونیت یکی از منابع ارزشمند و غنی کشور محسوب می شود که می توان این ماده معدنی را با قیمت ارزان تهیه و خالص سازی کرد. با انجام مطالعات بر روی خصوصیات این ماده معدنی، زمینه معرفی و استفاده از این جاذب ارزشمند در مقیاس صنعتی فراهم می گردد.

با توجه به مطالعات گذشته در این تحقیق، برای اولین بار نانو کامپوزیت مغناطیسی با کارایی بالا و قابلیت جداسازی آسان به منظور جذب سریع آلاینده تری کلروفلنل از محلول آبی سنتز شد. با تثبیت نانو ذرات اکسید آهن بر روی بنتونیت تهیه شده از معدن خیرآباد کرمان، زمان تعادل و درصد جذب تری کلرو فلنل در زمان های مختلف توسط بنتونیت خالص و نانو کامپوزیت سنتز شده بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده به دلیل وجود نانو ذرات اکسید آهن از طریق واکنش سریع با آلاینده توانایی جذب بیشتر در زمان کوتاهتر و جداسازی سریع و کارآمد از محلول آبی پس از جذب، توسط یک میدان مغناطیسی را دارا می باشد. از نظر کیفیت، بنتونیت استفاده شده در این مطالعه از نوع سدیمی بوده و با توجه به اینکه تری کلروفلنل یک آلاینده آلی خطرناک است، جذب بالای این آلاینده توسط نانو کامپوزیت سنتز شده اهمیت بالایی دارد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

کلرید آهن (II) چهارآبه ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، کلرید آهن (III) شش آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) و $2,4,6$ -تری کلروفلنل از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

بنتونیت از معدن خیرآباد کرمان تهیه و خالص سازی شد.

آلاینده های آلی موجود در پساب به دلیل اثرات مضر یکی از مشکلات اساسی محیط زیست در سال های اخیر محسوب می شود که سلامت انسان و آبریان را تهدید می کند [۴-۱]. تری کلروفلنل به عنوان یکی از مشتقات فنل و آلاینده های آلی بوده که در پساب صنایعی نظیر صنایع پتروشیمی، رنگرزی، کاغذسازی و تصفیه خانه ها به وفور یافت می شود. این ترکیب سمی سرطانزا دارای سه اتم کلر متصل به موقعیت های ۲،۴ و ۶ حلقه فنلی می باشد [۸-۵]. به منظور حذف تری کلروفلنل از پساب صنایع تکنیک های مختلفی از قبیل جذب، اکسیداسیون شیمیایی و تجزیه بیولوژیکی بی هوازی و غیره انجام شده است [۹،۱۰]. در سال های اخیر، تکنیک جذب در حذف آلاینده ها از پساب موثرتر واقع شده است [۴ و ۱۱-۱۵].

استفاده از نانو جاذب ها به دلیل اندازه ریز ذرات و سطح ویژه زیاد، یک روش کارا جهت تصفیه پساب محسوب می شود. بنتونیت یک جاذب قوی آلاینده های آلی و معدنی بوده که به راحتی قابلیت تبدیل شدن به ترکیبات نانو را بعد از خالص سازی دارا می باشد [۳ و ۱۷-۱۵].

در سال ۲۰۰۰ پتانسیل بنتونیت برای جذب فنل توسط بنات و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که زمان تعادل مورد نیاز برای جذب فنل توسط بنتونیت تقریباً ۶ ساعت بود [۱۸].

در سال ۲۰۱۰ نزار از نانوجاذب Fe_3O_4 برای جذب یون های $Pb(II)$ از محلول های آبی استفاده کرد. در این مطالعه در زمان تعادل ۳۰ دقیقه بیشترین ظرفیت جذب با مقدار ۱۰ میلی گرم بر گرم مشاهده شد [۱۹].

در سال ۲۰۱۳ حذف متیلن بلو از محلول های آبی توسط نانوکامپوزیت بنتونیت/ Fe_3O_4 توسط هاشم انجام شد. نتایج تاثیر زمان تماس نشان داد که در مدت زمان ۴۰ دقیقه ۸۲٪ جذب انجام شد و در زمان ۲۴۰ دقیقه به حالت تعادل رسید [۲۰].

کریشنایا و همکاران در سال ۲۰۱۳ جذب تری کلرو فلنل توسط کربن فعال را در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد با غلظت های اولیه ۶۰۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد ظرفیت جذب تری کلرو فلنل در این دما ۴۵۷/۹ میلی گرم بر گرم است [۵].

در سال ۲۰۱۴ جذب کبالت (II) توسط بنتونیت، Fe_3O_4 و نانو کامپوزیت بنتونیت و Fe_3O_4 توسط هاشمیان و همکاران

آنالیز BET (Brunauer, Emmett and Teller) با استفاده از جذب نیتروژن در دمای ۷۷K و دستگاه مدل BELSORP-mini II ساخت ژاپن استفاده شد. طیف FTIR با استفاده از دستگاه طیف نوری Bruker, Tensor 27 در محدوده طول موج⁻¹ cm⁻¹ ۴۰۰-۴۰۰۰ به دست آمد.

۲-۵- آزمایش های جذب تری کلرو فنل

در این مطالعه، تاثیر زمان های مختلف بر فرآیند جذب تری کلرو فنل توسط دو جاذب بنتونیت خالص و نانو کامپوزیت مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، مقدار ۰/۱ گرم جاذب به طور همزمان به دو ارلن حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول تری کلرو فنل با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH=۵ اضافه و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰rpm و دمای ۲۵-۲۳ درجه سانتی گراد قرار گرفت. جاذب بنتونیت از محلول با استفاده از روش سانتریفیوژ و نانو کامپوزیت مغناطیسی با استفاده از یک میدان مغناطیسی، در زمان های مختلف جداسازی شده و غلظت تری کلرو فنل با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Photonix Ar 2015 در طول موج ۲۹۱ nm اندازه گیری شد.

درصد جذب توسط فرمول زیر محاسبه شد:

(۱)

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100$$

R: درصد جذب تری کلرو فنل

C₀: غلظت اولیه تری کلرو فنل (mg L⁻¹)

C_e: غلظت تری کلرو فنل در زمان تعادل (mg L⁻¹)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- توزیع اندازه ذرات بنتونیت خالص شده و

نانوکامپوزیت مغناطیسی

با توجه به شکل ۱ میانگین قطر ذرات بنتونیت خالص شده ۳/۱۳۵ و ذرات نانو کامپوزیت ۰/۲۲۹ میکرون برآورد شد. همچنین توزیع اندازه ذرات نانو کامپوزیت نشان داد بیشتر از ۹۰ درصد ذرات اندازه کمتر از ۱ میکرون داشتند.

برای تهیه تمامی محلول های آبی از آب مقطر استفاده شده و برای تنظیم pH از NaOH و HCl استفاده گردید.

۲-۲- خالص سازی بنتونیت

برای خالص سازی از روش ته نشینی استفاده شد. به این صورت که مقدار ۱۰۰ گرم بنتونیت در ۵ لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت توسط دستگاه همزن مغناطیسی بهم زده شد. محلول سوسپانسیون حاصل در ظرفی با ارتفاع ۸۰ سانتی متر و حجم ۵ لیتر ریخته شد. مطابق قانون استوک ذرات بزرگتر از یک میکرون بعد از گذشت ۵ روز در ته ظرف ته نشین شدند. در نهایت مواد ته نشین شده از ته ظرف تخلیه شدند.

۲-۳- تهیه نانو کامپوزیت های بنتونیت مغناطیسی

برای تهیه نانو کامپوزیت های بنتونیت/مگنتیت از روش هم رسوبی استفاده گردید. مقدار ۱ گرم بنتونیت خالص شده در یک ارلن مایر حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر با استفاده از روش اولتراسونیک در مدت زمان ۱۵ دقیقه به حالت سوسپانسیون در آمد. محلول سوسپانسیون حاصل به ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۲/۲ گرم FeCl₂.4H₂O و ۴/۷ گرم FeCl₃.6H₂O اضافه گردید. این محلول در حضور گاز N₂ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط توسط همزن مکانیکی همزده شد. تنظیم pH به آرامی با افزودن ۲ NaOH مولار تا رسیدن به pH=۱۱ انجام شد. پس از تشکیل رسوب، نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده متناوباً توسط آب مقطر شستشو داده شد. نانو کامپوزیت حاصل با ایجاد یک میدان مغناطیسی از آب جدا و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد.

۲-۴- مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده

مشخصات جاذب پس از سنتز توسط TEM^۱ مدل IEO912AB و XRD^۲ مدل Philips PW1730 در زاویه بین ۰/۸ تا ۷۰ مشخص شد. همچنین، آنالیز VSM به منظور تعیین اشباع مغناطیسی نانوکامپوزیت توسط دستگاه MDKFT VSM و اندازه ذرات با آزمون Zeta و دستگاه Malvern ZEN3600 Zetasizer انجام گرفت. جهت برآورد سطح ویژه بنتونیت خالص شده و نانوکامپوزیت مغناطیسی از

¹ Transmission Electron Microscopy

² X-ray diffraction

در شکل ۴ نشان می دهد که اندازه تقریبی نانوذرات Fe_3O_4 با مورفولوژی کروی [۱] در حد ۱۰ نانومتر بوده و به صورت یکنواخت بر روی سطح بنتونیت پخش شده اند.

۳-۵- آنالیز سطح ویژه (BET) بنتونیت خالص و

نانو کامپوزیت مغناطیسی

مقادیر مربوط به سطح ویژه و میانگین قطر حفرات در جدول ۱ آمده است. آنالیز سطح ویژه نشان داد که سطح ویژه بنتونیت خالص و نانو کامپوزیت مغناطیسی به ترتیب $16/631$ و $108/73$ می باشد که نشان دهنده افزایش چشمگیر سطح مخصوص جاذب بعد از نشان دادن نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 است. با ریزش ابعاد ذرات کروی در نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده به دلیل ایجاد سطوح بیشتر نسبت سطح به حجم افزایش می یابد. هر چه ریزش بیشتر باشد (در ابعاد نانو)، این نسبت افزایش بیشتری می یابد. با جانشینی ذرات مغناطیسی بر روی سطح بنتونیت، فضای بین مولکولی افزایش یافته و فاصله سطوح بیشتر می شود، در نتیجه سطح ویژه و نقاط فعال افزایش می یابد. با افزایش سطح ویژه تعداد اتم هایی که روی سطح قرار می گیرند، بیشتر می شود. این ویژگی سبب می شود که مکان های فعال و گروه های عاملی موجود در ساختار نانو کامپوزیت به میزان بیشتری در تماس با محیط قرار گیرند و به این ترتیب قدرت جذب فیزیکی و شیمیایی تقویت می شود.

۳-۲- ساختار کریستالی نانو کامپوزیت سنتز شده

آنالیز XRD بین زوایای $0/8$ تا 70 درجه انجام گرفت. پیک های $30/1$ ، $35/5$ ، $43/1$ ، $53/4$ ، $57/0$ و $62/6$ مربوط به Fe_3O_4 (شکل ۲ الف) و پیک اصلی مربوط به مونت موریلونیت در $6/9$ مشاهده گردید (شکل ۲ ب). بر اساس نتایج تست تعیین ساختار کریستالی تنها پیک های قابل شناسایی در نانو کامپوزیت مغناطیسی سنتز شده مربوط به Fe_3O_4 (مگنتیت) خالص بوده و پیک های مربوط به ترکیبات حد واسط معمول در فرآیند هم رسوبی از قبیل $\lambda-Fe_2O_3$ یا $Fe(OH)_3$ مشاهده نگردید. بر اساس نتایج XRD، متوسط اندازه کریستالی نانوذرات اکسید آهن با استفاده از معادله دبای شرر حدود $15/95$ نانومتر تخمین زده شد که این مقدار با نتایج آنالیز TEM مطابقت دارد (۱).

(۲)

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos\theta)$$

D : اندازه متوسط کریستالیت (برحسب نانومتر)

K : ضریب شکل بلور ($K=1$)

λ : طول موج تیوب تولید کننده پرتو ایکس ($1/54$)

نانومتر)

β : پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)

($1/1^0$)

θ : زاویه پراش ($15/05^0$)

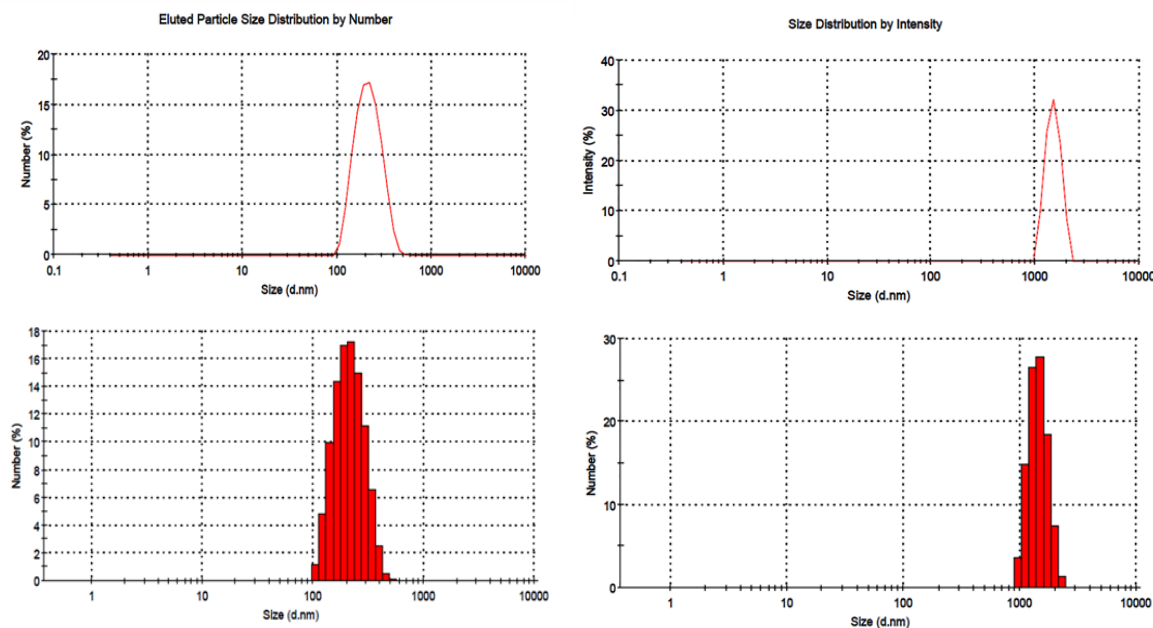
۳-۳- اشباع مغناطیسی

سطح اشباع مغناطیسی $47/9$ emu g^{-1} در شکل ۳ نشان دهنده خاصیت سوپر پارا مغناطیس بودن نانو کامپوزیت سنتز شده می باشد. طبق مطالعه ليو و همکاران در سال ۲۰۱۳ سطح اشباع مغناطیسی $16/3$ emu g^{-1} جهت جداسازی جاذب از محلول آبی کافی می باشد [۲۲].

۳-۴- نتایج آنالیز TEM

آهن با بنتونیت در سطح واکنش داده، روی سطح نشسته، تشکیل شبکه داده و نقطه فعال سطح محسوب می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت مغناطیسی

مقایسه زمان و درصد جذب آلاینده تری کلرو فنل از محلول آبی توسط نانو بنتونیت مغناطیسی سنتز شده و بنتونیت خالص شده از معدن بنتونیت خیرآباد استان کرمان



شکل (۱) اندازه و توزیع ذرات بنتونیت خالص شده (سمت راست) و نانو کامپوزیت مغناطیسی (سمت چپ)

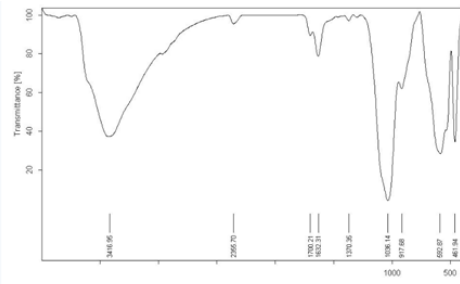
۳-۷- تاثیر زمان های مختلف بر فرآیند جذب

تری کلرو فنل

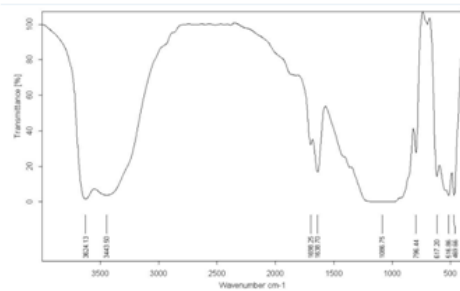
مطابق شکل ۶، در مورد نانوکامپوزیت سنتز شده در مدت زمان ۳۰ دقیقه، بیش از ۹۰ درصد جذب انجام شده، با افزایش مدت زمان تماس سرعت جذب کمتر شده و در زمان ۶۰ دقیقه با درصد جذب ۹۶/۷۷ به اشباع رسیده است. در ابتدای پروسه جذب، مکان های کافی بر روی سطح جاذب وجود داشته و با گذشت زمان به دلیل نیروهای دافعه اشغال مکان های سطح جاذب برای تری کلرو فنل دشوارتر می شود. در شکل ۷ بنتونیت خالص با ۶۸/۲۵٪ جذب در مدت زمان ۳ ساعت به حالت اشباع رسید.

۳-۶- طیف سنجی FTIR

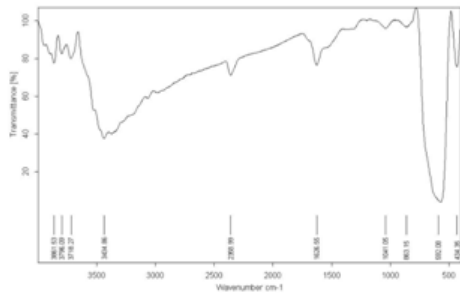
طیف سنجی FTIR به عنوان یک روش کارآمد برای شناسایی پیوندها و گروه عاملی به کار برده شد. طیف FTIR بنتونیت خالص شده، Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل ۵ آورده شده است. در طیف FTIR مربوط به بنتونیت خالص شده، پیک های جذبی مشاهده شده در 3624 cm^{-1} و 3443 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی گروه عاملی هیدروکسیل و پیوند هیدروژنی آب H-O-H می باشد. پیک های 1638 cm^{-1} و 1698 cm^{-1} مربوط به تغییر شکل پیوند H-O-H و پیک جذبی 1086 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Si می باشند. پیک شاخص 796 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-O کوارتز و سیلیکا بوده و پیک های جذبی 516 cm^{-1} و 469 cm^{-1} به ترتیب تغییر شکل پیوندهای Al-O-Si و Si-O-Si را نشان میدهند. در طیف FTIR مربوط به Fe_3O_4 پیک جذبی 592 cm^{-1} مربوط به گروه Fe-O و در نانوکامپوزیت سنتز شده پیک 917 cm^{-1} پیوند Al-Fe-OH را نشان میدهد که بیانگر قرار گرفتن مناسب Fe_3O_4 در بین لایه های بنتونیت می باشد. در جدول ۲ پیوندها و گروه های مشاهده شده در طیف آورده شده است.



بنتونیت / مگنتیت

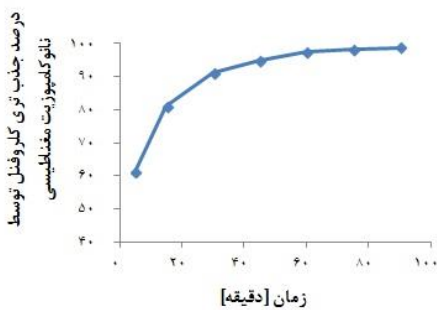


بنتونیت



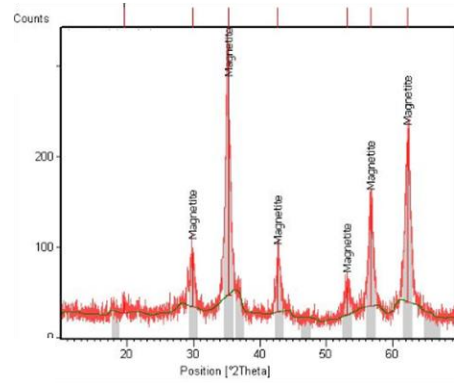
مگنتیت

شکل (۵) طیف FTIR بنتونیت خالص شده، مگنتیت و نانوکامپوزیت سنتز شده

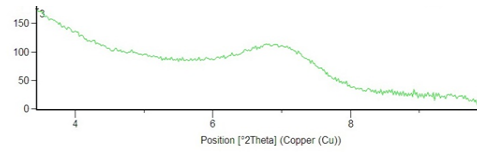


شکل (۶) تاثیر زمان های مختلف بر جذب تری کلروفلن توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی

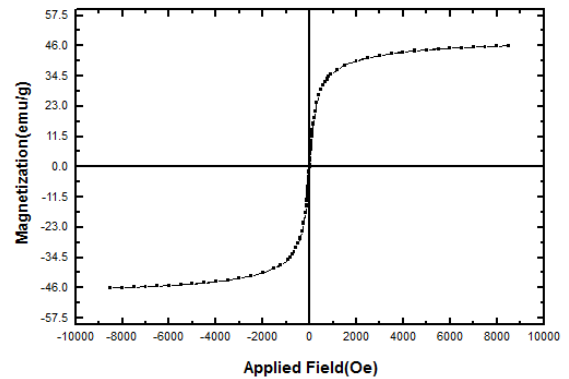
الف



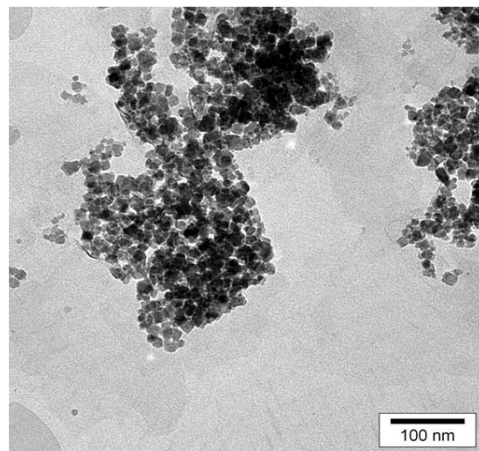
ب



شکل (۲) آنالیز پراش اشعه ایکس در زوایای ۱۰ تا ۷۰ (الف) آنالیز پراش اشعه ایکس در زوایای ۰/۸ تا ۱۰ (ب)



شکل (۳) نمودار اشباع مغناطیسی نانو کامپوزیت مغناطیسی

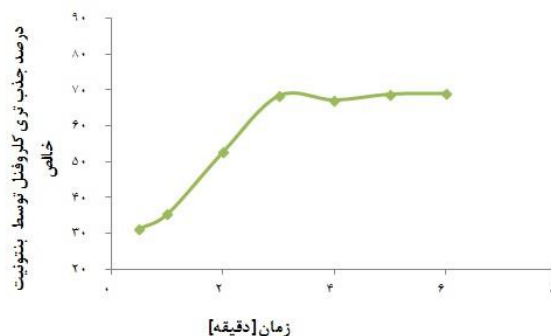


شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت مغناطیسی

مقایسه زمان و درصد جذب آلاینده تری کلرو فنل از محلول آبی توسط بنتونیت مغناطیسی سنتز شده و بنتونیت خالص شده از معدن بنتونیت خیرآباد استان کرمان

جدول ۲ پیوندهای شیمیایی و گروه های عاملی مربوط به پیک های جذبی

عدد موجی	گروه عاملی
بنتونیت	
۳۶۲۴	-OH
۳۴۴۳	پیوند هیدروژنی H-O-H
۱۶۳۸-۱۶۹۸	تغییر شکل H-O-H
۱۰۸۶	Si-O-Si
۷۹۶	ارتعاش کششی Si-O کوارتز و سیلیکا
۵۱۶	تغییر شکل Al-O-Si
۴۶۹	تغییر شکل Si-O-Si
مگنتیت	
۵۹۲	گروه Fe-O
نانوکامپوزیت مغناطیسی	
۹۱۷	Al-Fe-OH



شکل (۷) تاثیر زمان های مختلف بر جذب تری کلرو فنل توسط بنتونیت خالص

جدول (۱) پارامترهای BET

نمونه	سطح ویژه (M ² /g)	میانگین قطر منافذ (nm)	حجم منافذ (cm ³ /g)
بنتونیت خالص	۱۶/۶۳۱	۲۴/۲۱۶	۰/۱۰۰۷
نانوکامپوزیت مغناطیسی	۱۰۸/۷۳	۱۰/۶۹	۰/۲۹۰۶

۳-۸- بحث

در این مطالعه، یک روش آسان، کارآمد و اقتصادی برای ساخت نانو ذرات بنتونیت سوپر پارامغناطیسی به روش هم رسوبی انجام گرفته و به منظور کاهش هزینه های روش های معمول جداسازی نظیر فیلتراسیون و سانتیفیوژ، با استفاده از خاصیت سوپر پارامغناطیسی نانو کامپوزیت و کمک گرفتن از یک آهنربای دستی در کمتر از چند ثانیه جاذب از محلول آبی جدا شد. در مقایسه ای که در جذب تری کلرو فنل از محلول های آبی صورت گرفت، در شرایط pH بهینه، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تری کلرو فنل، درصد جذب توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی ۹۶/۷۷۷٪ بدست آمد. در حالی که درصد جذب بدست آمده توسط بنتونیت خالص در مدت زمان ۳ ساعت، ۶۸/۲۵٪ بود. این نشان دهنده این است که نانوذرات مغناطیسی به دلیل اندازه کوچک ذرات و سطح ویژه زیاد ($108/73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) جذب بیشتر را در مدت زمان کمتر نسبت به بنتونیت خالص نشان دادند.

مراجع

- [1] S. Hashemian, H.Saffari, S. Ragabion (2014) "Adsorption of Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite", *Water Air Soil Pollut.*, 226, 1-10.
- [2] R. Srinivasan (2011) "Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water ", *Advances in Materials Science and Engineering.*, 2011.
- [3] P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, et al. (2012) "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review", *Science of The Total Environment.*, 424, 1–10.
- [4] A. Bhatnagar, M. Sillanpää (2010) "Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review ", *Chemical Engineering Journal.*, 157, 277–296.
- [5] D. Krishnaiah, S.M. Anisuzzaman, A. Bono, R. Sarbatly (2013) "Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) onto activated carbon" , *Journal of King Saud University – Science*, 25, 251–255.
- [6] T. Viraraghavan, F.de Maria Alfaro (1998) "Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite" *Journal of Hazardous Materials*, 57, 59–70.
- [7] R. Ganigar, G. Rytwo, Y. Gonen, A. Radian, Y.G. Mishael (2010) "Polymer–clay nanocomposites for the removal of trichlorophenol and trinitrophenol from water" *Applied Clay Science*, 49,311–316.
- [8] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran (2014) " Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite" *Journal of Water Process Engineering*, 1, 46–53.
- [9] L.A. Rodrigues, T.M.B. Campos, M.O. Alvarez-Mendes, A. Coutinho, dos reis, K.K. Sakane, G.P. Thim (2012) " Phenol removal from aqueous solution by carbon xerogel" *J Sol-Gel Sci Technol*, 63, 202–210.
- [10] M. Kilic, E. Apaydin-Varol, A.E. Pütün (2011) " Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics" *Journal of Hazardous Materials*, 189, 397–403.
- [11] S. Hashemian (2015) "MnFe₂O₄ /bentonite nano composite as a novel magnetic material for adsorption of acid red 138". *African Journal of Biotechnology*, 9, 8667-8671.
- [12] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, et al. (2000) "Adsorption of phenol by bentonite". *Environmental Pollution*, 107, 391-398.
- [13] O.V. Makarchuk, T.A. Dontsova, I.M. Astrelin (2016) "Magnetic Nanocomposites as Efficient Sorption Materials for Removing Dyes from Aqueous Solutions." *Nanoscale Res Lett.*, 11.
- [14] R.D. Ambashta, M. Sillanpää (2010) "Water purification using magnetic assistance: A review. " *Journal of Hazardous Materials*. 180, 38–49.
- [15] G. Crini (2006) "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review." *Bioresource Technology*, 97,1061–1085.
- [16] T.P.A. Shabeer, A. Saha, V.T. Gajbhiye, et al. (2015) "Exploitation of Nano-Bentonite, Nano-Halloysite and Organically Modified Nano-Montmorillonite as an Adsorbent and Coagulation Aid for the Removal of Multi-Pesticides from Water: A Sorption Modelling Approach." *Water Air Soil Pollut*, 226, 1-14.
- [17] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, et al. (2012) "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review." *Journal of Hazardous Materials.*, 211–212, 317-331.
- [18] F.A.Banat, B. Al-Bashir, S.Al-Asheh, et al.(2000) "Adsorption of phenol by bentonite." *Environmental Pollution.*, 107, 391-398.
- [19] N.N.Nassar (2010) "Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents" *Journal of Hazardous Materials.*, 184, 538-546.
- [20] F.S. Hashem (2013) "Removal of Methylene Blue by Magnetite-Covered Bentonite Nanoparticles." *Eur. Chem. Bull.*, 2, 524–529.
- [21] Z.Lou, Z.Zhou, W.Zhang, et al. (2015) "Magnetized bentonite by Fe₃O₄ nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, 49,199-205.
- [22] Y. Liu, M. Chen, H.Yongmei (2013) "Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles." *Chemical Engineering Journal.*, 218, 46-54.

Comparison of equilibrium time and adsorption rate of TCP from aqueous solution by pure bentonite and magnetized bentonite nanocomposite prepared from bentonite mines of Kheirabad-Kerman

Rouhollah Soltani Goharrizi¹, Amir Sarrafi^{2,*}, Lobat Taghavi¹, Abdolreza Karbasi³, Shahram Moradi Dehaghi⁴

1. Department of Natural resources and Environment, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran
3. Department of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran.
4. Department of Chemistry, Tehran North Branch of Islamic Azad University, Tehran, Iran

ABSTRACT

Organic pollutants of wastewaters have always been one of the most important environmental challenges. Absorption of contaminants from aqueous solution by nano-bentonite is an efficient way due to smaller size and increased surface area of the particles. In this study, bentonite prepared from bentonite mines of Kheirabad was purified by sedimentation method. Magnetic nano composite was synthesized by co-precipitation method. The properties of nanocomposite was studied using FTIR, XRD, VSM, BET and TEM analyses. The adsorption process of TCP, a toxic carcinogen phenolic derivative (initial concentration of 100 mg/L) by pure bentonite and magnetic nano composites (1 gr/L) was evaluated at pH= 5, 23-25 °C and different times. The results indicated that the percentage of adsorption of TCP by magnetized bentonite nano composite due to increased surface area ($108.73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and magnetized nano particles in 60 minutes was attained %96.777, compared to pure bentonite which adsorbed %68.25 of TCP in 3 hours.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: May 22, 2017

Received in revised form: December 12, 2017

Accepted: February 25, 2018

Key words:

Bentonite,
Magnetic nanocomposite,
Adsorption,
Trichlorophenol

All right reserved.

* Corresponding author
Sarafi@mail.uk.ac.ir