

ORIGINAL ARTICLE

Adsorption of Chromium VI from Aqueous Solutions onto Nanoparticle Sorbent: Chitozan-Fe-Zr

Maryam Khodadadi¹,
Mohammad Hossien Saghi²,
Nammam Ali Azadi³,
Shahram Sadeghi⁴

¹ Ph.D Student in Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, School of Public Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

² PhD Student in Environmental Health Engineering, Students' Research committee, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, Department of Biostatistics, School of Public Health, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

(Received December 30, 2015 Accepted June 11, 2016)

Abstract

Background and purpose: Various contaminants are released into water resources each year as a result of urbanization and industrialization. Chromium VI is one of the most toxic metals released into the aquatic environments, wastewater, and soil mainly via industrial sewage. The purpose of this study was to evaluate the performance of iron-zirconium/chitosan magnetic nanoparticles composite in removal of hexavalent chromium VI from aquatic environments.

Materials and methods: A pilot-study was conducted in laboratory scale. Nanocomposites synthesis was done using chemical precipitation and tested by SEM, XRD, and FTIR. Various factors such as contact time (0-720 min), initial pH of the solution (2-12), adsorbent dose (0.4-2 gr), initial concentration of metal (0-10 milligrams per liter), and the system temperature (15-35 °C) were studied. The concentration of heavy metal chromium was measured using a spectrophotometer at 540nm.

Results: The results showed that the highest removal efficiency of heavy metal chromium was obtained at pH 4.0 (52.99%). Moreover, addition of 1 gr composite in the same concentration could boost removing the hexavalent chromium by more than 91%. Increasing the concentration levels of heavy metals had little impact on the removal efficiency. Adsorption isotherms fitted the Freundlich isotherm.

Conclusion: According to the results, the adsorbent showed a high performance in removing chromium VI from aquatic environments.

Keywords: composite magnetic nanoparticles, iron, zirconium-chitosan, adsorption, heavy metals

بررسی کارایی کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم / کیتوسان، جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی

مریم خدادادی^۱
محمد حسین ساقی^۲
نمامعلی آزادی^۳
شهرام صادقی^۴

چکیده

سابقه و هدف: آلاینده های متعددی در نتیجه شهرسازی و صنعتی شدن وارد منابع آبی می گردد. کروم شش ظرفیتی از جمله آلاینده هایی است که به دلیل سمیت و به لحاظ تاثیرات مضر یکی از آلاینده های بسیار مهم در منابع آب های سطحی و زیرزمینی، خاک و فاضلاب می باشد. هدف از این مطالعه تعیین کارایی کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم/ کیتوسان، جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی و بررسی تاثیر pH، زمان، مقدار جاذب، غلظت اولیه کروم و دما بر فرایند جذب بوده است.

مواد و روش ها: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی اجرا گردید. سنتز نانو کامپوزیت مورد مطالعه به روش ترسیب شیمیایی صورت گرفت و جهت بررسی خصوصیات آن از روش های SEM, XRD, FTIR استفاده شد. تاثیر متغیرهای مختلفی از قبیل زمان تماس (۷۲۰-۰ دقیقه)، pH اولیه محلول (۱۲-۲)، دوز جاذب (۲-۴ گرم) غلظت اولیه فلز (۱۰-۰ میلی گرم بر لیتر)، و دما (۳۵-۱۵ درجه سانتی گراد) در یک سیستم ناپوسته مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گیری غلظت فلز سنگین کروم با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر صورت گرفت.

یافته ها: نتایج این تحقیق نشان داد که بالاترین راندمان حذف فلز سنگین کروم در pH برابر ۴ (۹۹/۵۲ درصد) بوده است. همچنین افزودن مقدار ۱ گرم این کامپوزیت، می تواند کروم شش ظرفیتی در همین غلظت را به میزان بیش از ۹۱ درصد حذف نماید و افزایش غلظت فلز سنگین تاثیر چندانی در راندمان حذف نداشت و ایزوترم جذب به خوبی با ایزوترم فروندلیچ همخوانی داشت.

استنتاج: با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق، جاذب مورد مطالعه کارایی بالایی در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی دارد.

واژه های کلیدی: کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی، آهن- زیرکونیوم/ کیتوسان، جذب، فلزات سنگین

مقدمه

آلودگی آب به عنوان یک مشکل زیست محیطی عمده می باشد که در سال های اخیر توجهات جهانی را به خود معطوف داشته است (۱). آلودگی آب با فلزات سنگین، یکی از مهم ترین مشکلات جدی زیست محیطی

E-mail: Shahram.sna@yahoo.com

مؤلف مسئول: شهرام صادقی - سندج: دانشگاه علوم پزشکی کردستان، کمیته تحقیقات دانشجویی

۱. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، ایران

۲. دانشجوی دکتری گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات و فناوری دانشجویان، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

۳. استادیار، گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سندج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۱۱/۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۳/۲۲

می‌باشد. اگرچه تعدادی از فلزات سنگین از قبیل آهن، روی، مس، ید، مولیبدن جهت سلامتی انسان ضروری می‌باشد، اما بعضی از این فلزات، سمی هستند از جمله این فلزات آرسنیک نیکل، سرب، کروم، مس و ... هستند که استفاده گسترده‌ای دارند و در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شوند (۲). یکی از مهم‌ترین فلزات سمی، کروم شش ظرفیتی یا Cr(VI) است که بداخل محیط‌های آبی به طور عمده از طریق فاضلاب صنایعی مثل آبکاری، دباغی، چرم و رنگرزی وارد می‌شود. اگرچه کروم سه ظرفیتی Cr(III) جهت متابولیسم طبیعی کربوهیدرات در پستانداران مورد نیاز است، ولی کروم شش ظرفیتی بسیار سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا است و اثرات سوء بر سلامتی دارد. EPA Environmental Protection Agency مقدار مجاز کل کروم در آب آشامیدنی را $100 \mu\text{g L}^{-1}$ پیشنهاد نموده است. بنابراین حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی اهمیت زیادی دارد. تاکنون جهت حذف آن روش‌های متعددی توسعه یافته‌اند مثل ترسیب، استخراج با حلال، اسمز معکوس، احیاء و جذب. در میان این روش‌ها، روش جذب به دلیل سادگی، موثر بودن و فراوانی مواد جاذب از قبیل مواد کربنه، نانو مواد، مواد پلیمری، مواد بیولوژیکی جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۲، ۱). ترسیب شیمیایی متداولترین و موثرترین روش مورد استفاده جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین است. در این روش بیش‌تر فلزات به شکل هیدروکسید نامحلول، کربنات‌ها یا سولفیدها ترسیب یافته و سپس توسط فرایند فیلتراسیون حذف می‌شود. اما علی‌رغم استفاده متعدد از این روش، معایبی هم دارد از جمله ترسیب هیدروکسیدی نیازمند کاربرد مقادیر بالای مواد شیمیایی جهت رساندن فلزات به حد مجاز در پساب تخلیه شده می‌باشد (۵-۳).

استفاده از جاذب‌های ساخته شده از پلیمرهای طبیعی نیز بسیار مورد توجه قرار گرفته است، پلی ساکاریدهایی مثل کیتوسان و مشتقات آن نیز توجه

زیادی به خود معطوف داشته است زیرا کیتوسان یک جاذب موثر و ارزان قیمت در مقایسه با کربن فعال و دیگر جاذب‌های مورد استفاده در تصفیه آب‌های آلوده می‌باشد. بدلیل ساختار پلی کاتیونیک منحصر بفرد کیتوسان توانایی بالایی در حذف رنگ‌های آنیونی مثل رنگ‌های اسیدی، Reactive دارد. توانایی کیلاته‌کنندگی کیتوسان و مشتقات آن نیز در مورد یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته است. عمل کیلاته‌کنندگی مربوط به حضور تعداد زیادی گروه‌های عاملی مثل acetamido، آمین نوع اول و گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. در مطالعات متعددی به استفاده از کیتوسان و مشتقات آن به‌عنوان جاذب جهت آلاینده‌های آب و فاضلاب اشاره شده است. Cirelli & Miretzky حذف Hg(II) از آب را با استفاده از کیتوسان و مشتقات آنها مورد بررسی قرار دادند (۶). کیتوسان عمدتاً حاوی پلی (۴→۱) ۲- دزوکسی - D گلوکز است که یک مشتق بیوپلیمری است و دارای خاصیت پلیمری شناخته شده می‌باشد در نتیجه توجه دانشمندان به دلیل خواص کیتوسان مثل خاصیت هیدروفیل بودن آن، سازگاری بیولوژیکی، قابلیت تجزیه بیولوژیکی، غیرسمی بودن، خاصیت جذب خوب و رنج کاربرد وسیع آن، به آن معطوف شده است. کیتوسان در اشکال مختلف مثل حالت ورقه‌ای، حالت ژل مانند، بستر مانند و فیری کاربردهای فراوانی دارد (۲). به دلیل این که کیتوسان، حاوی مقادیر بالایی از گروه‌های آمین و هیدروکسیل می‌باشد، توانایی جذب بسیار بالایی در حذف انواع متعددی از فلزات مثل مس، کروم، نقره، پلاتینیوم و سرب به صورت فیزیکی و شیمیایی دارد (۲). ترکیب کیتوسان با سایر مواد نیز به‌طور وسیعی جهت حذف کاربرد دارد. انواع مختلف ترکیبات مورد استفاده شامل بنتونیت، مونت موریلونیت، کائولینیت، خاکستر روغن خرما، پیرلیت، رس فعال، پلی اورتان، پلی وینیل الکل و پلی وینیل کلراید می‌باشد. به هر حال به منظور ارتقاء خاصیت جذب مواد جاذب، توجه

آن جهت حذف فلزات سنگین کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی می باشد.

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده در این مطالعه که تجربی- آزمایشگاهی بود شامل نمک‌های دی کروماتپتاسیم و نیترات مس، NaOH و HCl، نمک‌های Fe_3O_4 و $FeSO_4$ ، اسید استیک و $ZrOCl_2$ بود که همه محصول شرکت مرک کشور آلمان بودند. کیتوسان مورد استفاده دارای درجه دی استیلاسیون برابر ۹۱/۰۴ درصد ساخت شرکت سیگما آلد ریچ بود. دستگاه‌های مورد استفاده نیز شامل: دستگاه جذب اتمی مدل مدل Varian AA240 ساخت کشور استرالیا، دستگاه اسپکتروفتومتر PG انگلستان مدل $T80^+$ UV/VIS Spectrometer، شرکت FTIR Brunker مدل 27 Tensor دارای طیف اسپکترومتری در محدوده $400-4000\text{ cm}^{-1}$ XRD مدل SEM Panalytical Philips-XPRT-PRO، دستگاه ساخت مدل KYKY-EM3200، دستگاه VSM ساخت کشور آمریکا مدل Lake share 7400 بودند.

سنتر و آماده سازی نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم / کیتوسان (MCh/Fe-Zr)

- آماده سازی نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم

متداول ترین روش تولید نانو ذرات مغناطیسی، استفاده از روش‌های شیمیایی به ویژه روش هم رسوبی است. در این روش، برای تهیه نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) معمولاً محلول‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی آهن همراه با یک عامل قلیایی مناسب مانند سود یا آمونیاک مخلوط و با کنترل شرایط آزمایش، یک محصول مغناطیسی تیره رنگ آب دوست تولید شد که شامل ذرات مگنتیک با بار الکتریکی منفی است و به یون‌های ماده قلیایی متصل می‌باشند. در این پژوهش ابتدا نمک‌های آهن ۲ و ۳ ظرفیتی با نسبت ۱:۲ در آب مقطر حل شده و سپس به محلول حاصل سود ۱/۵ مولار

زیادی به طراحی و سنتر جاذب‌های جدید معطوف شده است، به‌عنوان مثال کمپلکس ترکیب کیتوسان با فلزات مختلف، در تصفیه آلاینده‌های مختلف زیست محیطی مورد استفاده قرار گرفته است. چرا که این ترکیبات دارای پایداری شیمیایی مناسب با ظرفیت جذب بالا هستند (۷). هیدروژل کیتوسان-آهن (III) یا Ch-Fe، یک نوع اتصال عرضی آهن- کیتوسان است و از طریق اتصال زنجیره‌ای پلیمری کیتوسان بعد از کمپلکس شدن با یون‌های آهن (III) عمدتاً از طریق گروه آمین (NH_2) و گروه هیدروکسیل ($-OH$) کیتوسان، شکل می‌گیرد و گزارش شده که یک جاذب موثر جهت حذف اکسی آنیون‌هایی مثل فسفات (۸)، آرسنات (۹) و کروم (۱۰) می‌باشد. این موارد نشان‌دهنده این است که شکل هیدروژل کیتوسان می‌تواند سبب بهبود ظرفیت جذب آن شود. به هر حال به منظور ارتقاء خاصیت جذب مواد جاذب، توجه زیادی به طراحی و سنتر جاذب‌های جدید معطوف شده است، بستر هیدروژل مغناطیسی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل با روش انعقاد آبی، به‌طور موفقیت آمیزی جهت حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفته است (۱۱، ۱۲). کمپلکس مغناطیسی کیتوسان پوشش داده شده بر سطح Fe_3O_4 جهت حذف آلزارین رد (AR) از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۳). اخیراً Wan Ngah و همکاران کاربرد کامپوزیت مگنتیک/ کیتوسان (Magnetic Chitosan Composites) MCCS را جهت حذف فلزات سنگین و رنگ‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند (۱۴). کیتوسان به‌عنوان ماده پایه در مقایسه با دیگر جاذب‌ها، فرایندهای با کاربرد MCCS دارای یک ظرفیت جذب بالا، سرعت جذب سریع، حتی در مقادیر کم و زمان تماس کم می‌باشند (۱). ذرات مغناطیسی که معمولاً به کیتوسان تلقیح می‌شوند شامل Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 ، $Ni Fe_2 O_4$ ، $CoFe_2 O$ ، $CuFe_2 O$ ، $ZnFe_2 O_4$ (۱) و $Fe_3O_4 @ Zr(OH)_4$ (۱۵) می‌باشد. هدف اصلی این پژوهش سنتر کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم / کیتوسان (MCh/Fe-Zr) و بررسی کارایی

ظرفیتی، به روش رنگ-سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر بر اساس روش پیشنهادی (Cr B - ۳۵۰۰)، کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب (۱۷) انجام شد.

در این پژوهش پارامترهای مورد بررسی شامل pH (۱۲-۲)، میزان جاذب (۲-۴ گرم بر لیتر)، دمای محیط (۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد) و غلظت فلزات سنگین (۱۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۰-۷۲۰ دقیقه) بود که انتخاب آن‌ها بر اساس مطالعات قبلی (۱۸، ۱۴) انجام شد و حداقل جهت مراحل مختلف فرایند تعداد ۱۲۰ نمونه مورد آزمایش قرار گرفته است. در محاسبه ظرفیت جذب تعادلی جاذب از رابطه ۱ استفاده شد.

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

که در این رابطه q_e مقدار یون‌های جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، C_0 غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر و M وزن جاذب بر حسب گرم است. عملکرد جذب و توانایی جاذب برای جذب یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی با مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل لانگمیر پیشنهاد می‌کند که جذب در تک لایه یا در شمار ثابتی از مکان‌های جذب در سطح صورت گرفته، همه مکان‌های جذب انرژی برابر دارند و بر پایه این فرض قرار داد که ساختار جاذب همگن است (۱۹) معادله لانگمیر در رابطه ۲ بیان شده است.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

که در این رابطه q_e مقدار یون‌های جذب شده تعادلی فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه ظرفیت جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، K_L ثابت لانگمیر است بر حسب l/mg ، که انرژی جذب سطحی و میل ترکیبی مکان‌های اتصال را نشان

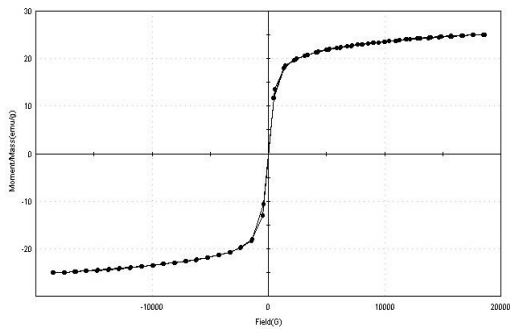
که به مدت نیم ساعت در مجاور گاز N_2 در دما $80^\circ C$ قرار گرفته بود، به تدریج اضافه گردید. به این محلول ۳۰ CC محلول $ZrOCl_2$ ۰/۵ mol/l اضافه و به مدت ۸ ساعت محلول مورد نظر همزده شد و رسوب تیره رنگ حاصل، با آب دیونیزه چندین مرحله شسته شده و سپس در اون خشک در دمای $70^\circ C$ خشک گردید (۱۶).

- آماده سازی ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4 @ Zr(OH)_4$ پوشش داده شده روی بستر کیتوسان: (MCh/Fe-Zr)

۴ گرم کیتوسان در ۴۰۰ میلی لیتر اسید استیک ۴ درصد، توسط شیکر به مدت ۱ ساعت همزده شد، سپس ۸ گرم از نانو ذرات مغناطیسی $Fe_3O_4 @ Zr(OH)_4$ به ژل کیتوسان در مدت زمان ۳ ساعت افزوده گردید، تا محلول دوغابی شکل بگیرد. به این محلول قطره قطره محلول NaOH، ۲ mol/l با استفاده از سرنگ شیشه‌ای و با همزدن شدید اضافه گردید. به ژل حاصله اجازه داده شد تا به مدت ۶۰ دقیقه در محلول NaOH ثابت بماند. سپس بستر تشکیل شده از محلول NaOH جدا شده با آب دیونیزه شسته شده تا pH آن خنثی گردد. در مرحله بعد جاذب سنتز شده MCh/Fe-Zr به کمک فریز درایر (Dena Vacuum Model: FD-500-BT) ساخت ایران به مدت یک روز خشک گردید (۱۶).

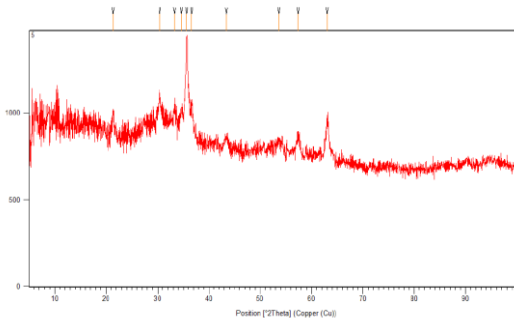
۲-۳-۳- آزمایش جذب

این تحقیق به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ سی‌سی روی شیکر انجام شد. برای تهیه محلول استوک ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم از دی کرومات پتاسیم، در آب یون زدایی شده استفاده گردید. تنظیم pH توسط محلول HCL و NaOH، ۰/۱ مولار انجام شد. سپس با اضافه کردن دوز مشخصی از جاذب به نمونه حاوی غلظت مشخصی از یون‌های فلزی، در مدت زمان مشخص عمل اختلاط نمونه روی شیکر انجام گردید. سنجش غلظت باقیمانده کروم شش

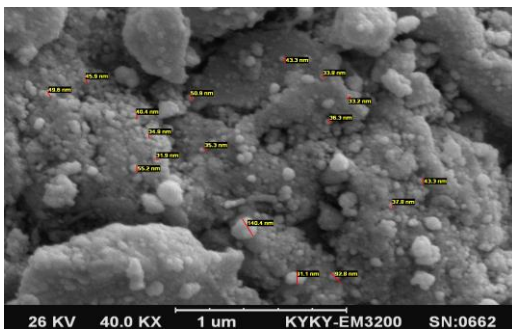


تصویر شماره ۲: منحنی VSM نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیر کونیوم / کیتوسان

با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction) ساختار کریستالی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت (تصویر شماره ۳). جهت مطالعه شکل، قطر متوسط دانه ها و جزئیات سطح آن از میکروسکوپ الکترونی رویی (Scanning Electron Microscopy) استفاده شد که تصویر شماره ۴ آن را نشان می دهد.



تصویر شماره ۳: طیف XRD کامپوزیت نانوذرات MCh/Fe-Zr



تصویر شماره ۴: تصویر SEM مربوط به کامپوزیت نانوذرات MCh/Fe-Zr

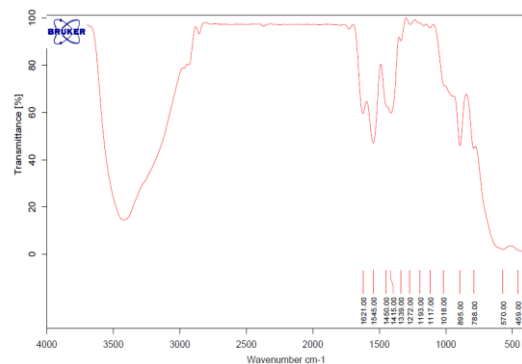
می دهد. مدل ایزوترم فروندلیچ، جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می کند. این مدل بصورت رابطه ۳ است (۲۰).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

که در این رابطه، q_e مقدار یون های جذب شده تعادلی فلز بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، k_F ثابت فروندلیچ و تعیین کننده ظرفیت جاذب و n توان فروندلیچ است که سختی یا شدت جذب را بیان می کند.

یافته ها

خصوصیات کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیر کونیوم/کیتوسان به منظور مشاهده ساختار شیمیایی کیتوسان و تغییرات حاصل شده در کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیر کونیوم/کیتوسان، از تکنیک FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) استفاده شد که در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. تعیین خصوصیات نانو کامپوزیت مورد مطالعه با استفاده از دستگاه های مختلف صورت گرفت.



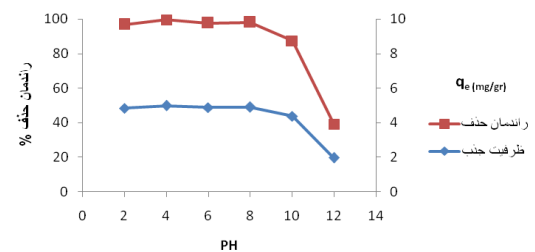
تصویر شماره ۱: طیف FTIR کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیر کونیوم/کیتوسان

برای بررسی خواص مغناطیسی، نانوذرات MCh/Fe-Zr بوسیله مگنتومتر، ارتعاش نمونه (VSM) در دمای اتاق، مورد مطالعه قرار گرفت (تصویر شماره ۲).

فرایند جذب

تأثیر pH

اثر pH در تصویر شماره ۵ نشان داده شده است. در این مطالعه اثر pH اولیه محلول در محدوده (۱۲-۲) بر میزان جذب یون‌های کروم شش ظرفیتی توسط کامپوزیت نانو ذرات MCh/Fe-Zr مورد بررسی قرار گرفت (۱۶) و بیشترین درصد حذف در pH=۴ به مقدار ۹۹/۵۲ درصد حاصل شد و مشخص شد که با افزایش pH راندمان جذب کاهش یافت.



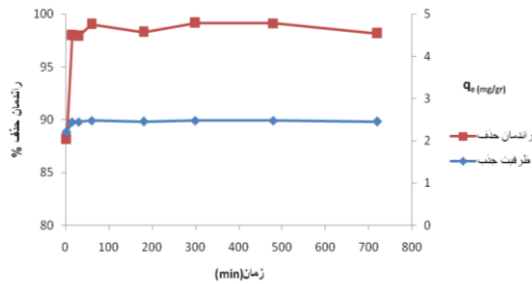
تصویر شماره ۵: مقایسه اثر تغییرات pH بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم / کیتوسان غلظت $Cr^{6+} = 5ppm$ ، سرعت ۳۰۰ rpm، زمان ۳۰ دقیقه، دمای $25^{\circ}C$ و دوز جاذب $1g/l$

تأثیر زمان تماس

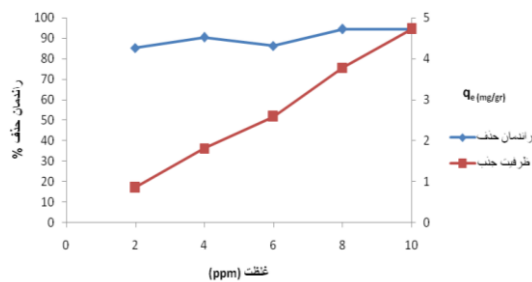
تأثیر زمان تماس بر جذب کروم در تصویر شماره ۶ نشان داده شده است. مقایسه تغییرات زمان تماس بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات کیتوزان- زیرکونیوم- آهن غلظت $Cr^{6+} = 5ppm$ ، دوز جاذب $2g/l$ ، سرعت $200rpm$ ، دمای $25^{\circ}C$ و زمان ۶۰ دقیقه و pH=۴ قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یابد. مناسب‌ترین زمان ۳۰۰ دقیقه انتخاب شد و با گذشت زمان بعد از ۳۰۰ دقیقه راندمان جذب تفاوت چندانی را نشان نداد.

درصد حذف یون‌های فلزی Cr^{6+} به وسیله نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم / کیتوسان، تحت تأثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی در محدوده ۲ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر که برای Cr^{6+} در pH برابر ۴ و مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر و برای فلز Cu^{2+} در pH برابر ۹ و مقدار جاذب $0.4g/l$ مورد بررسی قرار گرفت.

تصویر شماره ۸ اثر غلظت اولیه یون‌های فلزی را بر درصد حذف و ظرفیت جذب آن‌ها نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، درصد حذف کاهش می‌یابد.



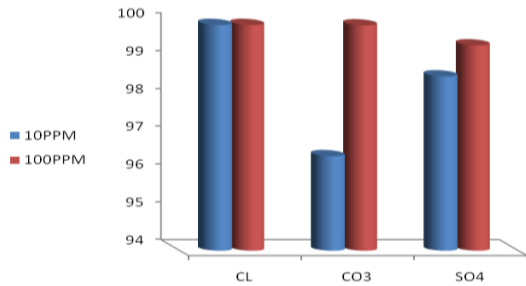
تصویر شماره ۶: مقایسه تغییرات زمان تماس بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات کیتوزان- زیرکونیوم- آهن غلظت $5ppm$ ، Cr^{6+} ، دوز جاذب $2g/l$ ، سرعت $200rpm$ ، دمای $25^{\circ}C$ و pH=۴



تصویر شماره ۸: مقایسه تغییرات غلظت بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم / کیتوسان دمای $25^{\circ}C$ ، دوز جاذب $2g/l$ ، سرعت $300rpm$ ، زمان ۶۰ دقیقه و pH=۴

تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی

تأثیر غلظت اولیه دوز جاذب کامپوزیت نانو ذرات MCh/Fe-Zr بر میزان حذف یون‌های کروم شش ظرفیتی به منظور تعیین دوز مؤثر جاذب، آزمایش‌های بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب یون‌های فلزی کروم توسط کامپوزیت نانو ذرات MCh/Fe-Zr انجام شد و با در نظر گرفتن انتخاب کمترین مقدار جاذب که می‌تواند بیشترین میزان جذب را داشته باشد، محدوده مقدار جاذب در مقادیر مختلف (۲-۰/۴) گرم در لیتر در غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. بیشترین میزان جذب در غلظت برابر



تصویر شماره ۱۰: بررسی اثر مزاحمت کننده های آنیونی بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات کیتوسان-زیر کونیوم-آهن غلظت 5ppm Cr⁶⁺ دمای 25°C، دوز جاذب 2gr/l، سرعت 200rpm، زمان 1ساعت و pH=4

بحث

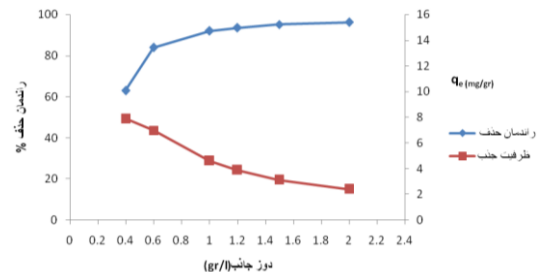
بررسی گروه‌های عاملی سطح کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیر کونیوم/کیتوسان (MCh/Fe-Zr)

همان‌طور که در تصویر شماره ۱ مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های زیر تایید کننده وجود گروه‌های عاملی مورد نظر در ساختار نانو ذره می‌باشد. پیک جذبی کیتوسان در $3459/9 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اثبات کششی O-H، پیک‌های جذبی $1545-1415 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اثبات کششی آمید I و N-H، پیک جذبی 1339 cm^{-1} مربوط به آمید II و CH_3 ، پیک جذبی 1272 cm^{-1} مربوط به اثبات کشش ارتعاشی گروه کربونیل C=O، پیک جذبی $2993/2 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اثبات ارتعاشی C-H، پیک 570 cm^{-1} مربوط به اثبات ارتعاشی Fe-O، پیک جذبی $1315-1139/8 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به اثبات کششی -C-O-C- و پیک جذبی 788 cm^{-1} مربوط به اثبات ارتعاشی Fe-O موجود در کامپوزیت آهن-زیر کونیوم/کیتوسان می‌باشد. این تغییرات در طیف FTIR نشان می‌دهد که، نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با موفقیت با کیتوسان-زیر کونیوم اصلاح شده‌اند.

بررسی خواص مغناطیسی کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیر کونیوم/کیتوسان (MCh/Fe-Zr)

ممان مغناطیسی در مقابل میدان مغناطیسی (حلقه M-H) در 300K برای MCh/Fe-Zr در تصویر شماره ۲

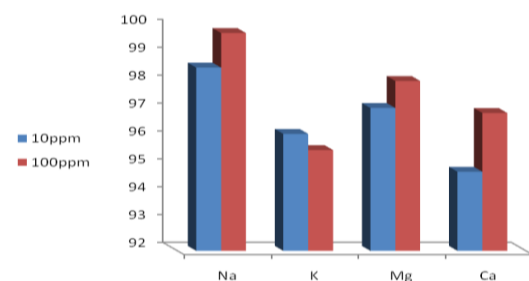
۱/۴ گرم بر لیتر بود و درصد حذفی برابر ۸۵/۵ درصد داشت تصویر شماره ۷ تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون‌های مورد مطالعه توسط جاذب را نشان می‌دهد.



تصویر شماره ۷: مقایسه تغییرات دوز جاذب بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیر کونیوم/کیتوسان، غلظت $\text{Cr}^{6+} = 5 \text{ ppm}$ ، سرعت 300 rpm، زمان 300 دقیقه، دمای 25°C و pH=4

تاثیر یون‌های مداخله گر

همان‌طور که در تصویر شماره ۹ مشاهده می‌شود اثر کاتیون‌های سدیم، پتاسیم، منیزیم و کلسیم در دو غلظت متفاوت ۱۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. غلظت 100 ppm سدیم بیش‌ترین اثر و پتاسیم 100 ppm کمترین اثر را داشته است. در تصویر شماره ۱۰ هم مشاهده می‌شود که اثر آنیون‌های کلرور، کربنات و سولفات نیز در دو غلظت متفاوت ۱۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. غلظت 100 ppm کلر و بیش‌ترین اثر و کربنات 10 ppm کمترین اثر را داشته است.



تصویر شماره ۹: بررسی اثر مزاحمت کننده های کاتیونی بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات کیتوسان-زیر کونیوم-آهن غلظت 5ppm Cr⁶⁺ دمای 25°C، دوز جاذب 2gr/l، سرعت 200rpm، زمان 1ساعت و pH=4

آمده است. منحنی مغناطش، نشان می‌دهد که MCh/Fe-Zr سوپر پارامگنتیک است و مقدار اشباع مغناطیسی آن $25/037 \text{ emu/gr}$ می‌باشد. جاذب سنتز شده بصورت دیسپرس است و می‌تواند دوباره پراکنده شود. همچنین این ذرات، خاصیت مغناطیسی خوبی داشته، که اشاره بر کاربرد بالقوه جاذب مغناطیسی است.

بررسی طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

ساختار بلوری کامپوزیت MCh /Fe-Zr در تصویر شماره ۳ ارایه شده است. الگوهای XRD، پیک‌های مشخصی را برای کامپوزیت MCh/Fe-Zr در 2θ (۲۲۰) $30/313$ ، $35/707$ (۳۱۱) $43/401$ (۴۰۰) $42/2$ (۴۲۲) $53/85$ ، $57/41$ (۵۱۱) $63/05$ (۴۴۰) $62/2$ (۶۲۲) $75/64$ ، $87/33$ (۰۳۰) $32/155$ ، $36/613$ (۶۱۱) $57/33$ ، $63/17$ (۱۸۱۱) نشان می‌دهد که با داده‌های پایگاه ICSD همخوانی دارد. پراش اشعه X نشان می‌دهد که اصلاح کیتوسان- زیرکونیم بر روری نانو ذرات مغناطیسی، نتیجه‌ای در تغییر فاز Fe_3O_4 ندارد. نتایج همچنین تبلور بالای نانو ذرات MCh/Fe-Zr را نشان می‌دهد.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل و اندازه کامپوزیت نانو ذرات MCh/Fe-Zr توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. تصویر شماره ۴ تصاویر SEM مربوط به این نانو ذرات را نشان می‌دهد که دارای شکل نامنظم هستند و ذرات کروی Fe_3O_4 چسبیده به سطح ذرات MCh-Zr با دانسیته بالا هستند و اندازه نانو ذرات سنتز شده در محدوده ۳۱/۹-۱۴۰/۴ nm می‌باشد.

تاثیر pH اولیه محلول

مطالعه اثر pH نشان می‌دهد که راندمان جذب کروم روی نانو ذرات با افزایش pH کاهش چشمگیری دارد و بیشترین حذف در pH برابر با ۴ بدست آمد که با نتایج مطالعه بابایی و همکاران در سال ۹۴ مطابقت

دارد (۲۱). دلیل این تغییرات را این گونه می‌توان توصیف کرد که با توجه به این که نقطه pH_{zpc} برای نانو ذرات تقریباً ۶/۲ بدست آمده و بار سطحی نانو ذره در این pH خنثی است، به علاوه جذب یون‌های فلزی به مقدار زیادی وابسته به پروتونه شدن و یا غیر پروتونه شدن گروه‌های آمین و کربوکسیلیک موجود در نانو ذرات کیتوسان است (۲۲). با افزایش pH محلول، گروه‌های آمین موجود در ترکیب نانو ذرات کیتوسان با درجات متفاوت پروتونه می‌شوند، در نتیجه تعداد مکان‌های در دسترس برای کی لیت کردن یون‌های فلزی کاهش یافته، موجب دفع الکترواستاتیکی کاتیون‌های فلزی می‌شود (۲۳). در pH برابر ۱، یون‌های کروم به شکل H_2CrO_4 در محیط آبی وجود دارند، در حالی که با افزایش pH بین ۶-۱ کروم به فرم‌های مختلفی مثل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و HCrO_4^- و $\text{Cr}_3\text{O}_4^{2-}$ است که شکل HCrO_4^- غالب است. لذا در pH اسیدی سطح جاذب مثبت بوده و تمایل بیشتری به جذب یون‌های با بار منفی HCrO_4^- دارد (۱۸).

در مطالعات مختلف دیگری نیز تاثیر pH بر جذب یون‌های فلزی با کیتوسان و مشتقات آن مورد بررسی قرار گرفته است.

Vasconcelos و همکاران در سال ۲۰۰۸ نیز در تحقیق خود pH برابر ۶ را به عنوان pH بهینه در آزمایش‌های جذب یون‌های مس (II) توسط کیتوسان کراس لینک شده گزارش کرده‌اند (۲۴). Alejandra Perez-Fonseca حذف یون‌های کروم (VI) را با استفاده از کامپوزیت کیتوسان پوشش داده شده بر روی فیبر Agave و پسماندهای HDPE مورد بررسی قرار داده و pH بهینه را ۴ و ماکزیم ظرفیت جذب کروم شش را 200 mg/gCr (VI) ارائه نموده‌اند (۲۵).

در پژوهشی که توسط Tingyi Liu و همکاران در سال ۲۰۱۳، با عنوان کاربرد نانو ذرات آهن صفر پوشش داده شده بر روی بستر کیتوسان جهت حذف فلزات سنگین Cr(VI) ، Cu(II) ، Cd(II) ، Pb(II) از فاضلاب

همکاران هیدروژل مغناطیسی آهن - کیتوسان جهت حذف کروم (VI) نیز نشان داد که با افزایش مقدار نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، ظرفیت جذب کاهش می یابد و ظرفیت جذب کروم (VI) بعد از زمان تماس ۳۰ دقیقه برابر $144/9$ mg/g به دست آمده است (۷).

در پژوهش Dinu و همکاران در سال ۲۰۱۰ از ترکیب کیتوزان / کلینوپتی لولایت برای حذف یون های مس استفاده شده است و میزان جاذب به کار رفته در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر را ۲ گرم در لیتر گزارش کرده اند. در این شرایط ظرفیت جذب $719/39$ میلی گرم بر گرم به دست آمده است (۲۹).

بررسی تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی

افزایش غلظت اولیه یون های فلزی، موجب افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت گردیده و ظرفیت جذب را بالا می برد. در غلظت های پایین همه یون های فلزی با مکان های جذب فعال در جاذب واکنش داده ولی هنوز مکان های جذب آزاد در سطح جاذب وجود دارد. در غلظت های بالای یون های فلزی، هر مکان جذب فعال توسط یون های فلزی بیش تری احاطه می شود، بنابراین با اشغال شدن بیش تر مکان های جذب، ظرفیت جذب افزایش می یابد. در غلظت های بالاتر ظرفیت جذب تقریباً ثابت است و این ناشی از اشباع شدن مکان های جذب است (۱۷).

کالیانی و همکاران در سال ۲۰۰۹ در تحقیق خود در حذف یون های مس توسط ترکیب کیتوسان / پرلیت نتایج مشابهی را گزارش کرده اند. با افزایش غلظت محلول یونی از ۵۰ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، ظرفیت جذب افزایش یافته است. بیشینه ظرفیت جذب با استفاده از ۵ گرم در لیتر جاذب و زمان تماس ۴ ساعت، ۱۹۶ میلی گرم بر گرم عنوان شده است (۳۰). در مطالعه از C.Zareie و همکاران در مورد حذف مس با استفاده از نانو کیتوسان نیز افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش یافته و ماکزیمم ظرفیت

صنایع آبکاری مشخص شد که میزان حذف کروم ۶ با افزایش pH کاهش می یابد. درصد حذف مس، کادمیوم و سرب با افزایش pH، افزایش یافته است (۲۶). مطالعه Nguyen و همکاران نیز در مورد حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی کیتوزان در pH برابر ۳ بهترین نتیجه را داشته و منطبق با مطالعه انجام شده می باشد (۱۸).

بررسی زمان تماس

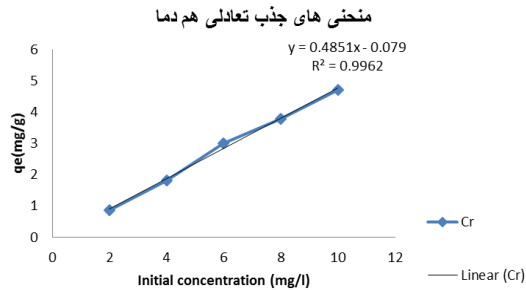
تاثیر زمان تماس بر کارایی فرایند جذب نشان داد که با افزایش زمان، راندمان جاذب در حذف کروم بیش تر می شود. مناسب ترین زمان ۳۰۰ دقیقه انتخاب شد و با گذشت زمان بعد از ۳۰۰ دقیقه راندمان جذب تفاوت چندانی را نشان نداد.

در مطالعه Al Rmalli و همکاران مدت ۱ ساعت را برای حذف جیوه بر سطح برگ درخت با ظرفیت جذب ۳۷ میلی گرم بر گرم گزارش دادند (۲۷). Zhu و همکاران از زغال فعال اصلاح شده با سیلیکون های آمین دار زمان ۳۰۰ دقیقه را برای حذف جیوه گزارش کردند (۲۸).

بررسی دوز جاذب

به منظور تعیین دوز مؤثر جاذب، آزمایش های بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب یون های فلزی کروم توسط کامپوزیت نانوذرات MCh/Fe-Zr انجام شد و با در نظر گرفتن انتخاب کم ترین مقدار جاذب که می تواند بیش ترین میزان جذب را داشته باشد، محدوده مقدار جاذب در مقادیر مختلف (۲-۴) گرم در لیتر در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم جهت در نظر گرفته شد. تصویر شماره ۷ تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون های مورد مطالعه توسط جاذب را نشان می دهد. کروم (VI) با افزایش مقدار جاذب از ۰/۴ تا ۲ گرم در لیتر، درصد حذف به ترتیب از ۶۳/۰۶ به ۹۶/۲۲ درصد افزایش و ظرفیت جذب به ترتیب از ۷/۸۸ به ۲/۴ میلی گرم بر گرم کاهش می یابد. در مطالعه Zihan Yu و

نتیجه گرفت که سطح جاذب همگن است و جذب سطحی به صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می شود.



تصویر شماره ۱۱: ایزوترم های جذب یونهای فلزی کروم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم / کیتوسان با مقدار جاذب 2gr/l برای کروم ، غلظت اولیه یونهای فلزی 10-2 mg/l ، دمای ۲۵ درجه ، pH محلول کروم = ۴

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می دهد که نانو ذرات کیتوسان به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا و دارا بودن گروههای عاملی آمین و کربوکسیل، به طور موثر قادر به حذف یون فلزی کروم هست. عواملی مانند pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه یونهای فلزی بر بیشینه ظرفیت جذب تاثیر می گذارد. بیشینه ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی در pH برابر ۴، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر و غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر، ۴/۷ میلی گرم بر گرم حاصل شد که به عنوان یک محدودیت در مقایسه با سایر جاذبها و روش های فیزیکی، ظرفیت جذب نسبتا پایینی دارد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با شماره ۱۳۹۴/۹۰ مصوب کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی کردستان می باشد و نویسندگان این مقاله بدینوسیله تشکر و سپاس خود را از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کردستان بخاطر حمایت های مالی اعلام می دارند هم چنین در پایان نیز از کلیه عزیزانی که به هر نحوی در این پژوهش اینجانبان را مساعدت کرده اند تقدیر و تشکر می گردد.

جذب در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۶/۸۸ mg/g گزارش شده است (۳۱).

بررسی اثر یون های مداخله گر

حضور یون های مداخله کننده می تواند بر حذف آلاینده هدف تاثیر گذار باشد، در مطالعه حاضر مشخص شد که افزایش سولفات می تواند بر حذف کروم شش ظرفیتی تاثیر گذار باشد.

تشبعی و همکاران در مطالعه ای نیز تحت عنوان حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانوذرات زئولیت اصلاح شده مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه آزمایش تاثیر عوامل مداخله کننده بر حذف کروم شش ظرفیتی نیز با افزودن ۱۰۰ و ۲۰۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد ۱۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر سولفات به محلول حاوی ۰/۱ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که تا غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر سولفات رقابتی وجود ندارد (۳۱).

مدل های هم دمایی جذب

همان طور که در تصویر شماره ۱۱ نشان داده شده است با افزایش غلظت یونهای فلزی ظرفیت جذب هم افزایش یافت به طوری که بیش ترین ظرفیت جذب در غلظت 10ppm یونهای فلزی مورد بررسی، برای کروم حدود 5mg/g به دست آمد. همان طور که در جدول شماره ۱ آمده است داده های تجربی با هر دو معادله مطابقت دارد.

جدول شماره ۱: پارامترهای بدست آمده از مدل های ایزوترم جذب

لانگمویر			فروندلیچ		
R ²	q _{max} (mg/g)	K _i (L/mg)	R ²	n	Log K _d (L/mg)
۰/۹۱۳۲	۰/۰۰۱۷	۳/۶۶۳	۰/۹۴	۰/۳۵۹۸	۱/۴۳۸۲

در مطالعه Nguyen و همکاران در مورد حذف کروم شش ظرفیتی با کاربرد نانوذرات مغناطیسی کیتوزان نیز مشخص گردید که که ایزوترم جذب از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت نموده است (۱۸) می توان

References

- Reddy DH, Lee SM. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Adv colloid Interface Sci* 2013; 201-202: 68-93. 68-93.
- Yousefi Z, Zazouli MA. Removal of Heavy Metals from Solid Wastes Leachates Coagulation-Flocculation Process. *Journal of Applied Sciences* 2008; 8(11): 2142-2147.
- Hasfalina CM, Maryam RZ, Luqman CA, Rashid M Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres. *APCBEE Procedia* 2012; 3: 255-263.
- Wan MW, Kan CC, Rogel BD, Maria LD. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers* 2010; 80(3): 891-899.
- Pamukoglu MY, Kargi F. Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge. *Process Biochemistry* 2006; 41(5): 1047-1054.
- Miretzky P, Cirelli AF. Hg (II) Removal from water by chitosan derivatives: a review. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3): 10-23.
- Zihan Yu, Xiaodan Zhang, Yuming Huang. Magnetic chitosan- Iron (III) Hydrogel as a fast and Reusable Adsorbent for Chromium (VI) Removal. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52(34): 11956-11966.
- Fagundes T, Bemardi EL, Rodrigues CA. Phosphate Adsorption on chitosan-Fe (III) crosslinking. *Journal of Liquid Chromatography & Related* 2001; 24(8): 1189-1198.
- Dos Santos HH, Demarchi CA, Rodrigues CA, Greneche JM, Nedelko N, Slawska-Waniewska A. Adsorption of As(III) on chitosan-Fe- Crosslinked Complex (Ch-Fe). *Chemosphere* 2011; 82(2): 278-283.
- Zimmermann AC, Mecabo A, Fagundes T, Rodrigues CA. Adsorption of Cr(VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe). *J Hazard Mater* 2010; 179(1-3): 192-196.
- Zihan Yu, Xiaodan Zhang, Yuming Huang. Magnetic chitosan- Iron (III) Hydrogel as a fast and Reusable Adsorbent for Chromium (VI) Removal. *Ind Eng Chem Research* 2013; 52(34): 11956-11966.
- Zhu H, Fu Y, Jiang R, Yao J, Xiao L, Zeng G. Novel Magnetic Chitosan/Poly (vinyl alcohol) Hydrogel Beads: Preparation Characterization and Application for Adsorption of Dye from Aqueous Solution. *Bioresource Technology* 2004; 105: 24-30.
- Fan L, Zhang Y, Li X, Luo C, Lu F, Qiu H. Removal of Alizarin Red from water Environment using Magnetic Chitosan With Alizarin Red as Imprinted Molecules. *Colloids Surf B* 2012; 91: 250-257.
- Wang Ngah WS, Fatinathan S. Adsorption of Cu (II) ions in Aqueous solution using chitosan beads, chitosan- GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chem Eng J* 2008; 143(1-3): 62-72.
- Jing Wang, Weihong Xu, Liang Chen, Xingjiu Huang, Jinhui Liu. Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water. *Chem Engin J* 2014; 251: 25-34.
- Samarghandi M, Ahmadzadeh A, Yamini Y, Asgari G. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and Its Performance Study in the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(1): 159-161.
- Eaton AD, Franson MAH. Standard methods for the examination of water & wastewater.

- American Public Health Association. 21th ed, 2005.
18. Thinh NN, Hanh PT, Ha le TT, Anh le N, Hoang TV, Hoang VD. Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2013; 33(3): 1214-1218.
 19. Chen AH, Liu SC, Chen CY, Chen CY. Comparative adsorption of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *J Hazard Mater* 2008; 154(1-3): 184-191.
 20. Ekhlasi L, Younesi H, Mehraban Z, Bahramifar N. Synthesis and Application of Chitosan Nanoparticles for Removal of Lead Ions from Aqueous Solutions. *Water and Wastewater* 2013; 24(1): 10-18.
 21. Babaei A A, Baboli Z, Ahmadi M, Jaafarzadeh N, Goudarzi G, Mostufi A. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by nano-sized magnetite modified with SDS. *Iranian South Medical Journal (ISMJ)* 2015; 18 (5): 944-959.
 22. Sreejalekshmi KG, Krishnan KA, Anirudhan TS. Adsorption of Pb (II) and Pb (II)-citric acid on sawdust activated carbon: kinetic and equilibrium isotherm studies. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 1506-1513.
 23. Chu k H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 2002; 90(1): 77-95.
 24. Vasconcelos HL, Camargo TP, Goncalves NS, Neves A, Laranjeria MCM, Faver VT. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper (II) ions adsorption. *React Funct Polym* 2008; 68(2): 572-579.
 25. Alejandra Perez-Fonesca A, Gomez C, Davila H, Gonzalez-Nunez R. Chitosan Supported onto Agave Fiber-Postconsumer HDPE Composite for Cr (VI) Adsorption. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51(17): 5939-5946.
 26. Tingyi Liu, Xi Yang, Zhong-Liang Wang, Xiaoxing Yan. Enhanced chitosan beads-supported Fe⁰- nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. *Water Res* 2013; 47(17): 6691-6700.
 27. Al Rmalli SW, Dahmani AA, Abuein MM, Gleza AA. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L). *J Hazard Mater* 2008; 152(3): 955-9
 28. Zhu J, Yang J, Deng B. Enhanced mercury ion adsorption by amine modified activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 166(2-3): 866-872.
 29. Dinu MV, Dragan ES. Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/ clinoptilolite composites: Kinetics and isotherm. *Chem Eng J* 2010; 160(1): 157-163.
 30. Swayampakula K, boddu VM, nadavala SK, Abburi K. Competitive adsorption of Cu(II), Co(ii) and Ni(ii) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *J Hazard Mater* 2009; 170 (2-3): 680-689.
 31. Zareia C, Najafpour G, Sharifzadeh baei M. Preparation of Nanochitosan as an Effective Sorbent for the Removal of Copper Ions from Aqueous Solution. *International Journal of Engineering* 2013; 26(8): 829-836.
 32. Tashauoei HR, Movahedian-Attar H, Kamali M, Amin MM, Nikaeen. Hexavalent Chromium Removal using Surfactant Modified Nano-Zeolites, 13th National Conference on Environmental Health, November 2009, Kerman; 1-14.