ORIGINAL ARTICLE

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

Maryam Khodadadi[1],
Mohammad Hossien Saghi[2],
Nammam Ali Azadi[3],
Shahram Sadeghi[4]

[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 results 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. Nancomposites 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 ℃) 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 absorbent showed a high performance in removing chromium VI from aquatic environments.

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

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26 (141): 70-82 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۴۱ مهر سال ۱۳۹۵ (۸۲-۷۰)

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]
نامعلی آزادی[۳]
شهرام صادقی[۴]

چکیده

سابقه و هدف: آلاینده‌های متعددی در نتیجه شهرسازی و صنعتی شدن وارد منابع آبی می‌گردد. کروم شش ظرفیتی از جمله آلاینده‌هایی است که به دلیل سمیت و به لحاظ تاثیرات مضر یکی از آلاینده‌های بسیارمهم در منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی، خاک و فاضلاب می‌باشد. 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 روش‌ها: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی اجرا گردید. سنتز نانوکامپوزیت 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(۲-۰/۴گرم) غلظت اولیه فلز (۱۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر)، و دما (۳۵-۱۵درجه سانتی‌گراد) در یک سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری غلظت فلز سنگین کروم با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر صورت گرفت.

یافته‌ها: نتایج این تحقیق نشان داد که بالاترین راندمان حذف فلز سنگین کروم درpH برابر۴(۹۹/۵۲ درصد) بوده است. همچنین افزودن مقدار ۱گرم این کمپوزیت، 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 به‌عنوان یک مشکل زیست محیطی عمده می‌باشد که در سال‌های اخیر توجهات جهانی را به خود معطوف داشته است(۱). آلودگی آب با فلزات سنگین، یکی از مهم‌ترین مشکلات جدی زیست محیطی

مولف مسئول: شهرام صادقی- سنندج: دانشگاه علوم پزشکی کردستان، کمیته تحقیقات دانشجویی E-mail: Shahram.snna@yahoo.com
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، سنندج، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۱۰/۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۴/۱۱/۳ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۳/۲۲

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

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 می شود. 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. Environmental Protection Agency (EPA) مقدار مجاز کل کروم در آب آشامیدنی را $۱۰۰\ \mu g\ L^{-1}$ 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 روش ها، 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 می باشد(۵-۳).

استفاده از جاذب‌های ساخته شده از پلیمرهای طبیعی نیز بسیار مورد توجه قرار گرفته است، پلی‌ساکاریدهایی 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 عمدتا 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 فیبری کاربردهای فراوانی دارد(۲). به‌دلیل این‌که 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 به‌صورت فیزیکی و شیمایی 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

زیادی به طراحی و سنتز جاذب‌های جدید معطوف شده است، به‌عنوان مثال کمپلکس ترکیب کیتوسان با فلزات مختلف، در تصفیه آلاینده های 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) عمدتا از طریق گروه آمین(NH2 –) و گروه هیدروکسیل (OH-) کیتوسان، شکل می گیرد و گزارش شده که یک جاذب موثر جهت حذف اکسی آنیون هایی 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 سنتز جاذب‌های جدید معطوف شده است، بستر هیدروژل مغناطیسی کیتوسان/ پلی‌وینیل الکل با روش انعقاد آنی، به‌طور موفقیت‌آمیزی جهت حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفته است(۱۲،۱۱). کمپلکس مغناطیسی کیتوسان پوشش داده شده بر سطح Fe_3O_4 جهت حذف آلیزارین رد (AR) ازمحیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است(۱۳). اخیرا Wan Ngah و همکاران کاربرد کامپوزیت مگنتیک/ کیتوسان MCCS (Magnetic Chitosan Composits) 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 معمولا به کیتوسان تلقیح می شوند شامل Fe_3O_4, Fe_2O_3, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O$ $CuFe_2O$, $ZnFe_2O_4$ (۱) و Fe_3O_4 @ $Zr(OH)_4$ (۱۵) می‌باشد. هدف اصلی این پژوهش سنتز کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم/ کیتوسان(MCh/Fe-Zr) و بررسی کارایی 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، نمک های 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 آلدریچ 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، FTIR شرکت Brunker مدل Tensor 27 دارای طیف اسپکترومتری در محدوده Cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰، XRD مدل Panalytical Philips-XPERT-PRO، دستگاه SEM مدل KYKY-EM3200، دستگاه VSM ساخت کشور آمریکا مدل Lake share 7400 بودند.

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

- آماده سازی نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیم

متداول‌ترین روش تولید نانو ذرات مغناطیسی، استفاده از روش‌های شیمیایی به ویژه روش هم‌رسوبی است. در این روش، برای تهیه نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) معمولا 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 بارالکتریکی منفی است و به یون‌های ماده قلیایی متصل می‌باشند. در این پژوهش ابتدا نمک‌های آهن ۲و۳ ظرفیتی با نسبت ۱:۲ در آب مقطر حل شده و سپس به محلول حاصل سود ۱/۵ مولار

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

که به مدت نیم ساعت در مجاور گاز N_2 در دما ۸۰°C قرار گرفته بود، به تدریج اضافه گردید. به این محلول۳۰CC محلول ۰/۵ mol/l، $ZrOCl_2$ 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 ۷۰°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 محلولNaOH ثابت بماند. سپس بستر تشکیل شده از محلول NaOH جداشده با آب دیونیزه شسته شده تا pH آن خنثی گردد. در مرحله بعد جاذب سنتزشده MCh/Fe-Zr به کمک فریز درایر(Dena Vacuum Model: FD-500-BT) ساخت ایران به مدت یک روز خشک گردید(۱۶).

۲-۲-۳- 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 HCLو 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 ظرفیتی، به روش رنگ‌سنجی 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(۲-۰/۴گرم بر لیتر)، دمای محیط (۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد) و غلظت فلزات سنگین (۱۰-۰میلی‌گرم 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.

$$q_e = \frac{(Co - Ce) \times V}{M} \qquad (۱)$$

که در این رابطه q_eمقدار یون‌های جذب شده به ازای واحد جرم جاذب، C_0 غلظت اولیه یون های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم درلیتر و M وزن جاذب بر حسب گرم است. عملکرد جذب و توانایی جاذب برای جذب یون های فلزات سنگین از محلول‌های آبی با مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل لانگمیر پیشنهاد می‌کند که جذب درتک 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 رابطه۲ بیان شده است.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \qquad (۲)$$

که در این رابطه q_e مقدار یون های جذب شده تعادلی فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه ظرفیت جذب سطحی بر حسب میلی گرم 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

می‌دهد. مدل ایزوترم فروندلیچ، جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند. این مدل بصورت رابطه ۳ است(۲۰).

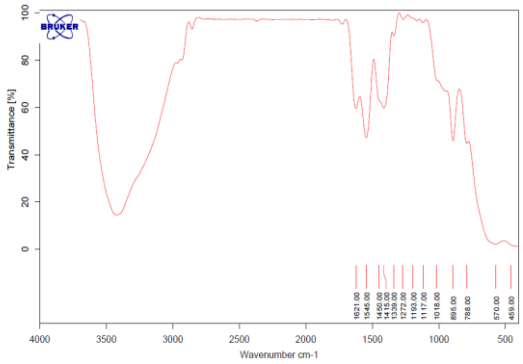
$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (۳)$$

که در این رابطه، q_e مقدار یون‌های جذب شده تعادلی فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون فلزی در محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر، K_F ثابت فروندلیچ و تعیین‌کننده ظرفیت جاذب و n توان فروندلیچ است که سختی یا شدت جذب را بیان می‌کند.

یافته ها

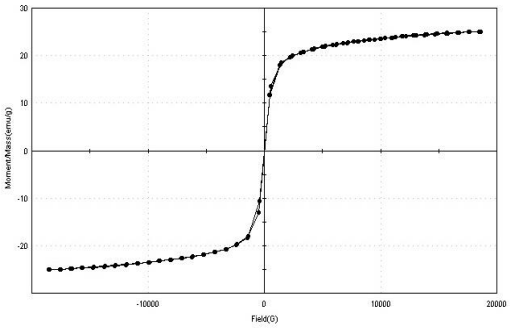
خصوصیات کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیم/کیتوسان

به منظور مشاهده ساختار شیمیایی کیتوسان و تغییرات حاصل شده در کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیم/کیتوسان، از تکنیک FTIR(Fournier transform infrared spectroscopy) استفاده شد که در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. تعیین خصوصیات نانو کامپوزیت مورد مطالعه با استفاده از دستگاه‌های مختلف صورت گرفت.



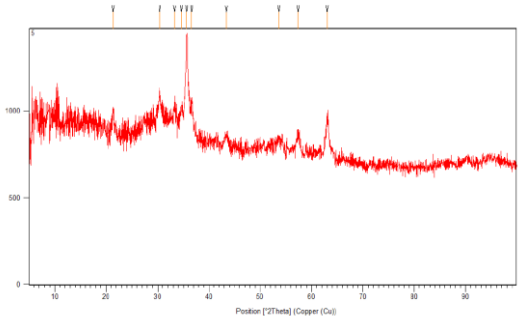
تصویر شماره ۱:طیف FTIR کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیوم/کیتوسان

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

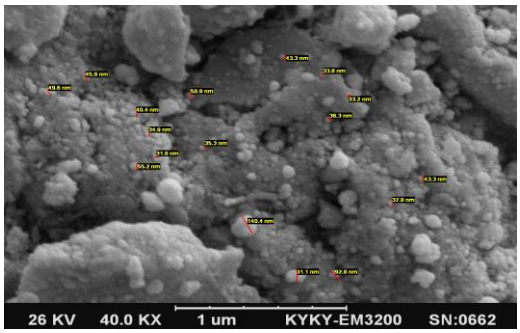


تصویر شماره ۲: منحنی VSM نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیوم / کیتوسان

با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (X- ray Diffraction) ساختار کریستالی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت (تصویر شماره۳) .جهت مطالعه شکل، قطر متوسط دانه ها و جزئیات سطح آن از میکروسکوپ الترونی رویشی (Scanning Electron Microscopy) استفاده شد که تصویر شماره ۴ آن را نشان می دهد.



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



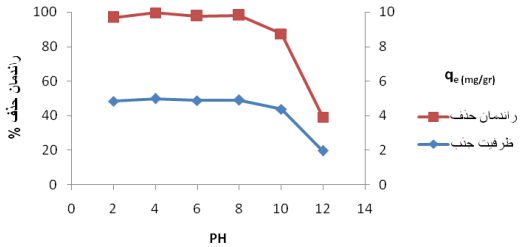
تصویر شماره ٤: تصویر SEM مربوط به کامپوزیت نانوذرات MCh/Fe-Zr

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

فرایند جذب

تاثیر 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 نانوذرات 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.



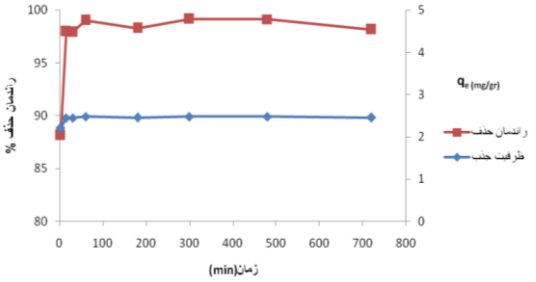
تصویر شماره ۵: مقایسه اثر تغییرات pH بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیم /کیتوسان غلظت Cr^{6+}= ۵ppm، سرعت ۳۰۰ rpm، زمان ۳۰۰دقیقه، دمای ۲۵°c و دوز جاذب ۱ g/l

تاثیر زمان تماس

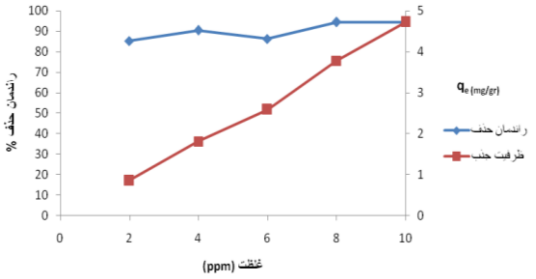
تاثیر زمان تماس بر جذب کروم در تصویر شماره ۶ نشان داده شده است. مقایسه تغییرات زمان تماس بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات کیتوزان- زیرکونیوم- آهن غلظت 5ppm Cr^{6+}،دوز جاذب 2g/l، سرعت 200rpm، دمای 25°c و pH=4 مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یابد. مناسب‌ترین 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- زیرکونیم /کیتوسان، تحت تاثیر غلظت اولیه یون های 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 ۰/۴ گرم در لیتر 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 می یابد.



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، سرعت200rpm، دمای 25°c و pH=4



تصویر شماره ۸: مقایسه تغییرات غلظت بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیم /کیتوسان دمای ۲۵°c، دوز جاذب ۲gr/l، سرعت rpm ۳۰۰، زمان ۶۰ دقیقه و pH=۴

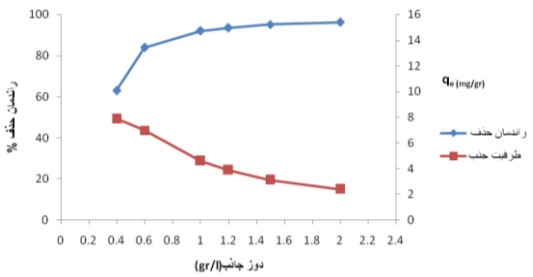
تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی

تاثیر غلظت اولیه دوزجاذب کامپوزیت نانوذرات 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 نانوذرات 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

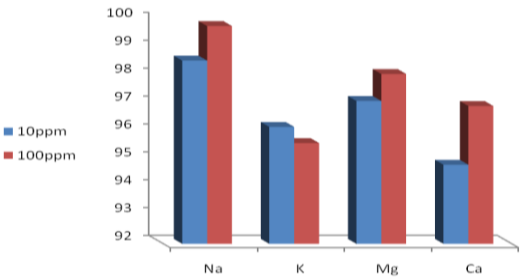
۱/۴ گرم بر لیتر بود ودرصد حذفی برابر ۸۵/۵ درصد داشت تصویر شماره ۷ تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون‌های مورد مطالعه توسط جاذب را نشان می دهد.



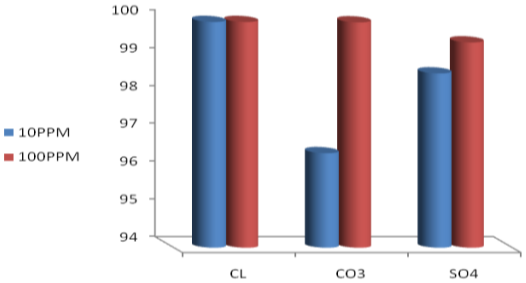
تصویر شماره ۷: مقایسه تغییرات دوز جاذب بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیم /کیتوسان ،غلظت Cr^{6+}= ۵ ppm ، سرعت rpm ۳۰۰، زمان ۳۰۰دقیقه، دمای ۲۵°c و pH=۴

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 میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. غلظت ppm۱۰۰ سدیم بیش‌ترین اثر و پتاسیم ۱۰۰ ppm کمترین اثر را داشته است .در تصویر شماره۱۰ هم مشاهده می‌شود که اثر آنیون‌های کلرور، کربنات و سولفات نیز در دو غلظت متفاوت ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. غلظت ppm۱۰۰ کلر و بیش‌ترین اثر و کربنات ۱۰ 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 –زیرکونیوم – آهن غلظت Cr^{6+} 5ppm دمای 25°c،دوز جاذب 2gr/l، سرعت200rpm، زمان 1ساعت وpH=4



تصویر شماره ۱۰: بررسی اثر مزاحمت کننده های آنیونی بر راندمان حذف کروم با استفاده از نانو ذرات کیتوسان- زیرکونیوم- آهن غلظت Cr^{6+} 5ppm دمای 25°c، دوز جاذب 2gr/l، سرعت 200rpm، زمان 1ساعت وpH=4

بحث

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

همان‌طور که در تصویر شماره ۱ مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های زیر تاییدکننده وجود گروه‌های عاملی مورد نظر در ساختار نانو ذره می باشد. پیک جذبی کیتوسان در ۳۴۵۹/۹ cm^{-1} مربوط به اثبات کششی O-H، پیک‌های جذبی ۱۵۴۵ cm^{-1}–۱۴۱۵ مربوط به اثبات کششی آمید I و N-H، پیک جذبی cm^{-1} ۱۳۳۹ مربوط به آمید II و CH_3، پیک جذبی ۱۲۷۲ cm^{-1} مربوط به اثبات کشش ارتعاشی گروه کربونیل C=O، پیک جذبی ۲۹۹۳/۲ cm^{-1} مربوط به اثبات ارتعاشی C-H، پیک ۵۷۰ cm^{-1} مربوط با اثبات ارتعاشی Fe-O، پیک جذبی ۱۳۱۵ cm^{-1}–۱۱۳۹/۸ مربوط به اثبات کششی C-O-C- و پیک جذبی cm^{-1} ۷۸۸ مربوط به اثبات ارتعاشی Fe-O موجود در کمپوزیت آهن – زیرکونیم/کیتوسان می باشد. این تغییرات در طیف FTIR نشان می دهد که، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با موفقیت با کیتوسان- زیرکونیم اصلاح شده اند.

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

ممان مغناطیسی در مقابل میدان مغناطیسی(حلقه M-H) در ۳۰۰K برای MCh/Fe-Zr در تصویر شماره ۲

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

آمده است. منحنی مغناطش، نشان می‌دهد که MCh/Fe-Zr سوپر پارامگنتیک است و مقدار اشباع مغناطیسی آن emu/gr ۲۵/۰۳۷ 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 2Ø، (۲ ۲ ۰) ۳۰/۳۱۳، (۳ ۱ ۱) ۳۵/۷۰۷، (۴ ۰ ۰) ۴۳/۴۰۱، (۴ ۲ ۲) ۵۳/۸۵، (۵ ۱ ۱) ۵۷/۴۱، (۴ ۴ ۰) ۶۳/۰۵، (۶ ۲ ۲) ۷۵/۶۴، (۰ ۱ ۱) ۳۲/۱۵۵، (۶ ۱ ۱) ۳۶/۶۱۳، (۰ ۳ ۰) ۵۷/۳۳، (۱۸ ۱ ۱) ۶۳/۱۷ نشان می دهد که با داده های پایگاه ICSD همخوانی دارد. پراش اشعه X نشان می دهد که اصلاح کیتوسان- زیرکونیم بر روری نانو ذرات مغناطیسی، نتیجه‌ای در تغییر فاز Fe_3O_4 ندارد. نتایج همچنین تبلور بالای نانوذرات 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 نانوذرات سنتز شده در محدوده nm ۳۱/۹-۱۴۰/۴ می باشد.

تاثیر pH اولیه محلول

مطالعه اثرpH نشان می‌دهد که راندمان جذب کروم روی نانوذرات با افزایشpH 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 می توان توصیف کرد که با توجه به این که نقطه pH_{zpc} برای نانوذرات تقریبا ۶/۲ بدست آمده و بار سطحی نانوذره در این pH خنثی است، به‌علاوه 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 $Cr_2O_7^{2-}$ و $HCrO_4^-$ و $Cr_3O_4^{2-}$ 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 ماکزیمم ظرفیت جذب کروم شش را (VI) ۲۰۰mg/gCr ارائه نموده‌اند(۲۵).

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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

صنایع آبکاری مشخص شد که میزان حذف کروم ۶ با افزایش pH کاهش می‌یابد. 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 می‌باشد(۱۸).

بررسی زمان تماس

تاثیر زمان تماس بر کارایی فرایند جذب نشان داد که با افزایش زمان، راندمان جاذب در حذف کروم بیش‌تر می‌شود. مناسب‌ترین 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 میلی‌گرم بر گرم گزارش دادند(۲۷). Zhu و همکاران از زغال فعال اصلاح شده با سیلیکون‌های آمین دار زمان ۳۰۰ دقیقه را برای خذف جیوه گزارش کردند(۲۸).

بررسی دوزجاذب

به منظور تعیین دوز مؤثر جاذب، آزمایش‌های بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب یون‌های فلزی کروم توسط کامپوزیت نانوذرات 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 ۱۰ میلی‌گرم جهت در لیتر در نظر گرفته شد. تصویر شماره ۷ تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف یون‌های مورد مطالعه توسط جاذب را نشان می‌دهد. 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 میلی‌گرم برگرم کاهش می‌یابد. در مطالعه Zihan Yu و 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 ۱۴۴/۹ mg/g به دست آمده است(۷).

در پژوهش Dinu و همکاران در سال ۲۰۱۰ از ترکیب کیتوزان /کلینوپتی لولایت برای حذف یون‌های 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 ۷۱۹/۳۹ میلی گرم بر گرم به دست آمده است(۲۹).

بررسی تاثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی

افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، موجب افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت گردیده و ظرفیت جذب را بالا می‌برد. در غلظت‌های پایین همه یون‌های فلزی با مکان‌های جذب فعال در جاذب واکنش داده ولی هنوز مکان‌های جذب آزاد در سطح جاذب وجود دارد. در غلظت‌های بالای یون‌های فلزی، هر مکان جذب فعال توسط یون‌های فلزی بیش‌تری احاطه می‌شود، بنابراین با اشغال شدن بیش‌تر مکان‌های جذب، ظرفیت جذب افزایش می یابد. در غلظت های بالاتر ظرفیت جذب تقریبا ثابت است و این ناشی از اشباع شدن مکان‌های 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 میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب افزایش یافته است. بیشینه ظرفیت جذب با استفاده از ۵ گرم در لیتر جاذب و زمان تماس ۴ ساعت،۱۹۶ میلی‌گرم بر گرم عنوان شده است(۳۰). در مطالعه C.Zareie و همکاران در مورد حذف مس با استفاده از نانو کیتوسان نیز افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش یافته و ماکزیمم ظرفیت

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

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

بررسی اثر یون های مداخله گر

حضور یون‌های مداخله‌کننده می‌تواند بر حذف آلاینده هدف تاثیرگذار باشد، در مطالعه حاضر مشخص شد که افزایش سولفات می‌تواند بر حذف کروم شش ظرفیتی تاثیرگذار باشد.

تشیعی و همکاران در مطالعه‌ای 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 میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر سولفات به محلول حاوی ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که تا غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر سولفات رقابتی وجود ندارد(۳۱).

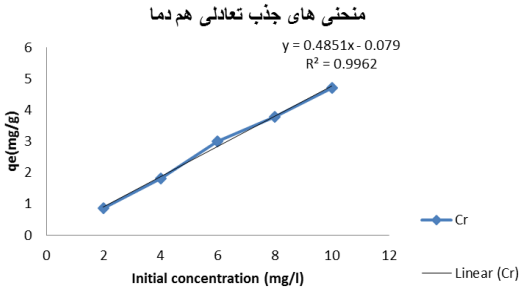
مدل‌های هم دمایی جذب

همان‌طور که در تصویرشماره۱۱ نشان داده شده است با افزایش غلظت یونهای فلزی ظرفیت جذب هم افزایش یافت به طوری‌که بیش‌ترین ظرفیت جذب در غلظت 10ppm یون‌های فلزی مورد بررسی، برای کروم حدود 5mg/g به‌دست آمد. همان‌طور که در جدول شماره ۱ آمده است داده‌های تجربی با هردو معادله مطابقت دارد.

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

یون فلزی	فروندلیچ			لانگمویر		
	Log K(L/mg)	n	R^2	K_l (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
Cr^{6+}	۱/۴۳۸۲	۰/۳۵۹۸	۰/۹۴	۳/۶۶۳	۰/۰۰۱۷	۰/۹۱۳۲

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



تصویر شماره ۱۱: ایزوترم‌های جذب یونهای فلزی کروم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیم /کیتوسان با مقدارجاذب 2gr/l برای کروم ، غلظت اولیه یونهای فلزی mg/l 2-10 ، دمای۲۵ درجه، pH محلول کروم=۴

در پایان می‌توان نتیجه گیری کرد که نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می دهد که نانو ذرات کیتوسان به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا و دارابودن 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 می‌گذارد. بیشینه ظرفیت جذب کروم شش ظرفیتی در pH برابر۴، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر و غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر،۴/۷ میلی گرم بر گرم حاصل شد که به‌عنوان یک محدودیت در مقایسه با سایر جاذب‌ها و روش‌های فیزیکی، ظرفیت جذب نسبتا پایینی دارد.

سپاسگزاری

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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

References

1. 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.
2. Yousefi Z, Zazouli MA. Removal of Heavy Metals from Solid Wastes Leachates Coagulation-Flocculation Process. Journal of Applied Sciences 2008; 8(11): 2142-2147.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Miretzky P, Cirelli AF. Hg (II) Removal from water by chitosan derivatives: a review. J Hazard Mater 2009; 167(1-3): 10-23.
7. 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.
8. Fagundes T, Bemardi EL, Rodrigues CA. Phosphate Adsorption on chitosan-Fe (III) crosslonking. Journal of Liquid Chromatography & Related 2001; 24(8); 1189-1198.
9. Dos Santos HH, Demarchi CA, Rodrigues CA, Greneche JM, Nedelko N, Slawska-Waniewska A. Asorption of As(III) on chitosa-Fe- Crosslinked Comlex (Ch-Fe). Chemosphere 2011; 82(2): 278-283.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Wang Ngah WS, Fatinathan S. Adsorptio 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.
15. Jing Wang, Weihong Xu, Liang Chen, Xingjiu Huang, Jinhuai Liu. Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water. Chem Engin J 2014; 251: 25-34.
16. 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.
17. Eaton AD, Franson MAH. Standard methods for the examination of water & wastewater.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]

American Public Health Associatin. 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)-citricacid 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 Fe^0- 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 (Ricin us 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 Cu^{2+}, Co^{2+}, and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/ clinoptilolite copmposites: Kinetics and isotherm. Chem Eng J 2010; 160(1): 157-163.
30. Swayampakula K, boddu VM, nadavala SK, Abburi K. Competitive adsorption of cull), 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-04-20]