



شرکت مهندسی آب، فاضلاب و کوار

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



1276P-NWWCE

حذف فلزات سمی از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت‌های مغناطیسی کیتوسان

اشرف همایونفرد^۱، مهساسادات میرعلینقی^۲، رضا حاجی سید محمدشیرازی^۳، الهام منیری^۴

۱-دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط‌زیست گرایش منابع آب

۲-استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین

۳-استادیار دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

۴-استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین

a.homayonfard@gmail.com

خلاصه

سالانه حجم انبوهی فاضلاب از منابع خانگی، کشاورزی و صنعتی در محیط‌زیست رها می‌شوند که حاوی غلظت بالایی از انواع آلاینده‌های آلی و معدنی نظیر حلال‌های هیدروکربنی، فلزات سنگین، حشره کش‌ها و مواد رنگزا هستند. فلزات سنگین به آن گروه از فلزات گفته می‌شود که دارای چگالی 6gcm⁻³ و وزن اتمی بیش از 50gmol⁻¹ باشند. این فلزات به دلیل تجزیه‌ناپذیری در محیط‌زیست و ارگانیک‌های زنده تجمع پیدا می‌کنند؛ و موجب آلودگی اکوسیستم‌های آبی و بروز بیماری‌ها و عوارض زیان‌بار متعدد می‌شوند. برای کاهش مشکل آلودگی آب، روش‌های مختلفی نظیر فیلتر کردن، غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی، اسمز، ته‌نشینی، انعقاد و جذب سطحی ارائه شده است. اخیراً کامپوزیت‌های مغناطیسی کیتوسان به دلیل سرعت و ظرفیت بالایشان در جذب فلزات سنگین بدون ایجاد آلودگی ثانیه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. در این مقاله مروری، پیشرفت‌های اخیر در حوزه‌ی حذف فلزات سنگین از آب و پساب به روش جذب سطحی با کامپوزیت‌های مغناطیسی بر پایه‌ی کیتوسان ارائه شده است و چگونگی سنتز و اصلاح آن‌ها با طیف وسیعی از مواد نظیر لیگاندهای کی لیٹ کننده، نانومواد، اکسیدهای معدنی و مواد زیستی برای بهبود قابلیت MCC ها در جذب سطحی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: کیتین، کیتوسان، تصفیه فاضلاب، پلیمر زیستی، ذرات نانو، MCC

۱. مقدمه

در حال حاضر، آب یکی از حیاتی‌ترین منابع برای انسان است و در سراسر جهان از اهمیت اقتصادی، اجتماعی، سیاسی و زیست‌محیطی به سزایی برخوردار است [۱]. در سال‌های اخیر، آلودگی آب به یک معضل محیط‌زیستی جدی تبدیل شده است؛ به‌ویژه ورود آلاینده‌های مختلف به سامانه‌های آبی، در پی رشد سریع شهرنشینی و صنعتی شدن مورد توجه جهانی قرار گرفته است. آلاینده‌هایی که از نگرانی‌های اصلی به شمار می‌آیند، شامل فلزات، مواد رنگزا، زیاده‌های زیست‌تخریب‌پذیر، فسفات‌ها و نیترات‌ها، فلوراید، مواد شیمیایی سمی و خطرناک، آلاینده‌های رادیواکتیو، داروها و محصولات مراقبت شخصی هستند [۲]. مقادیر اندک هر یک از این ترکیبات آلودگی‌های بسیاری را ایجاد می‌کند. از این رو، تصفیه پساب موضوعی با اهمیت است. پژوهشگران علوم مواد، محیط‌زیست و شیمی تجزیه در تلاشند که روش‌های حذف انواع آلاینده را توسعه بخشند. اخیراً روش جذب سطحی به یک به فن‌آوری پرکاربرد برای حذف هر دو نوع آلاینده‌ی آلی و معدنی تبدیل شده است [۳]. بدین منظور مواد مختلفی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴]. بدون تردید کربن فعال، رایج‌ترین جاذب مورد استفاده برای زدودن آلاینده‌های مختلف در سراسر جهان است. با این وجود، کربن فعال نسبتاً گران است. همین امر، کاربرد آن را در برخی موارد محدود می‌سازد. جاذب‌های مقرون به صرفه‌ی جایگزین برای تصفیه‌ی جریان‌های پساب حاوی فلزات سنگین مورد نیاز است. استفاده از جاذب‌های متشکل از پلیمرهای طبیعی توجه بسیاری را به خود معطوف کرده است و پلی ساکاریدهایی نظیر کیتوسان و مشتقات آن به دلیل ویژگی‌های خاص مورد علاقه‌ی پژوهشگران هستند [۵]. کیتوسان در مقایسه با کربن فعال و سایر جاذب‌های رایج

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

به کار رفته در تصفیه‌ی مواد آلی و معدنی، جاذبی کم‌هزینه و کارآمد است [۶]. گزارشات متعددی درباره‌ی عملکرد کیتوسان به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها از آب و پساب‌های شامل فلزات، مواد رنگزا، موادمفول، فلوراید و فسفات‌ها ارائه شده است [۶]. ساختار بی‌نظیر پلی کاتیونی کیتوسان توانایی آن در حذف قابل ملاحظه‌ی مواد رنگزای آنیونی مانند رنگزاهای اسیدی، ری را تضمین می‌کند [۷]. پروتونه شدن گروه‌های آمین کیتوسان در محیط‌های اسیدی منجر به جذب آنیون‌های فلزی از طریق تبادل یون می‌شود [۸]. خواص کی‌لیت‌کنندگی کیتوسان و مشتقات آن برای یون‌های فلزی توسط موزارلی و همکارانش مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۸]. کی‌لیت‌کنندگی را می‌توان ناشی از فراوانی گروه‌های عاملی (نظیر استامید، آمین نوع اول و یا گروه‌های هیدروکسیل) دانست که به آن قابلیت متصل شدن^۱ با یون‌های فلزی مختلف را می‌بخشد. گزینش‌پذیری کیتوسان ویژگی بسیار مطلوبی است؛ از این نظر که یون‌های فلزات قلیایی و یون‌های فلزی فلزات قلیایی خاکی (که فراوان اما غیر سمی هستند) کی‌لیت نمی‌شوند، در صورتی که یون‌های فلزات واسطه و پس واسطه^۲ (که معمولاً در سطوح اندک و به‌شدت سمی هستند) جدا می‌شوند [۸].

جداسازی جاذب‌های بر پایه‌ی کیتوسان از محلول آبی پس از انجام فرایند جذب سطحی با روش‌های جداسازی مرسوم نظیر فیلتر کردن، ته‌نشینی دشوار است؛ زیرا ممکن است موجب انسداد فیلترها شوند و یا از آن‌ها عبور کنند به علاوه، مواد جاذب به دلیل تولید لجن در صورت رهاشدن در طبیعت آلودگی ثانویه ایجاد می‌کنند. در سال‌های اخیر برای غلبه بر این مشکلات و سهولت جداسازی و بازیابی مواد جاذب فرایند جداسازی مغناطیسی به‌عنوان روشی جایگزین برای تصفیه‌ی آب و پساب ارائه شده است [۹]. مزیت اصلی این فناوری خالص سازی از پساب در زمانی کوتاه با استفاده انرژی و بدون تولید آلودگی است [۱۰]. جداسازی مغناطیسی نخستین بار توسط ویلیام فولارتون^۳ در ۱۹۷۲ به‌عنوان روشی برای جداسازی مواد معدنی آهن‌دار به کار رفت [۱۱]. در طول دهه‌های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰، دانشمندان دریافته‌اند که مواد دارای خاصیت مغناطیسی برای جداسازی، آلاینده‌های فلزی از انواع ماتریس‌ها سودمند هستند. تاوُلر^۴ و دیگران در سال ۱۹۹۶ بازیافت رادیوم، سرب، و پولونیوم را از نمونه‌های آب دریا با یک جاذب مغناطیسی شامل منگنز دی اکسید پوشانده شده با مگنتیت گزارش دادند [۱۱].

۲. خاصیت مغناطیسی

خاصیت فیزیکی است که با تاثیر بر ویژگی‌های فیزیکی مواد آلاینده‌ها در آب می‌تواند درپالایش آب مورد استفاده قرار گیرد [۱]. این روش همراه با سایر فرایندها، خالص سازی آب/ پساب را تسهیل می‌سازد. کامپوزیت‌های مغناطیسی آلاینده‌ها را از فاضلاب‌های آبی جذب می‌کنند و سپس با یک فرایند مغناطیسی ساده از محیط جدا می‌شوند. به علاوه، با اصلاح شیمیایی پوسته‌های پلیمری این کامپوزیت‌های مغناطیسی، می‌توان از آن‌ها در حوزه‌های متنوعی همچون ذخیره‌سازی داده‌ها با چگالی بالا، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، دارو رسانی، درمان، تشخیص، جداسازی زیستی و تثبیت آنزیم‌ها استفاده کرد [۱].

۳. فلزات سنگین

فلزات سنگین از آلاینده‌های پایدار و بادوام محیط‌زیست به شمار می‌آیند. چون نمی‌توانند مانند آلوده‌کننده‌های آلی از طریق شیمیایی با فرایندهای زیستی، در طبیعت تجزیه شوند. یکی از نتایج مهم پایداری این فلزات، تجمع زیستی فلزات در زنجیره غذایی می‌باشد. این فلزات با ایجاد مکانیسم‌های متعدد سبب به هم خوردن تعادل بدن در موجودات زنده به‌ویژه انسان می‌شوند و در طیف گسترده‌ای، عوارض و اختلالات را بوجود می‌آورند. این عوارض و اختلالات در تمامی ارگان‌ها دیده می‌شوند و فاکتورهای مختلفی از جمله نوع و میزان فلز در آن‌ها دخالت دارند از مهم‌ترین اختلالات و عوارض آن‌ها می‌توان به سرطان‌زایی، اثر بر سیستم اعصاب مرکزی و محیطی، اثر بر روی پوست، اثر بر روی سیستم خون‌ساز، اثر بر سیستم قلبی و عروقی، آسیب به کلیه‌ها و تجمع در بافت‌های مختلف اشاره کرد. در بین فلزات سنگین سرب، جیوه و کادمیوم حوادث ناگواری را بوجود آورده‌اند [۱۲]. مکانیسم اثر سمی فلزات سنگین از نظر زیست شیمیایی ناشی از تمایل شدید کاتیون‌های این فلزات به واکنش با گوگرد است. کاتیون‌های فلزات سنگین یا ملکول‌هایی که این فلزات را در بر دارند از طریق بلع وارد بدن می‌شوند و به آسانی به گروه‌های سولفو هیدریل (-SH) که در بدن

¹Coordinating

²Post transition

³ William Fullarton

⁴ towler

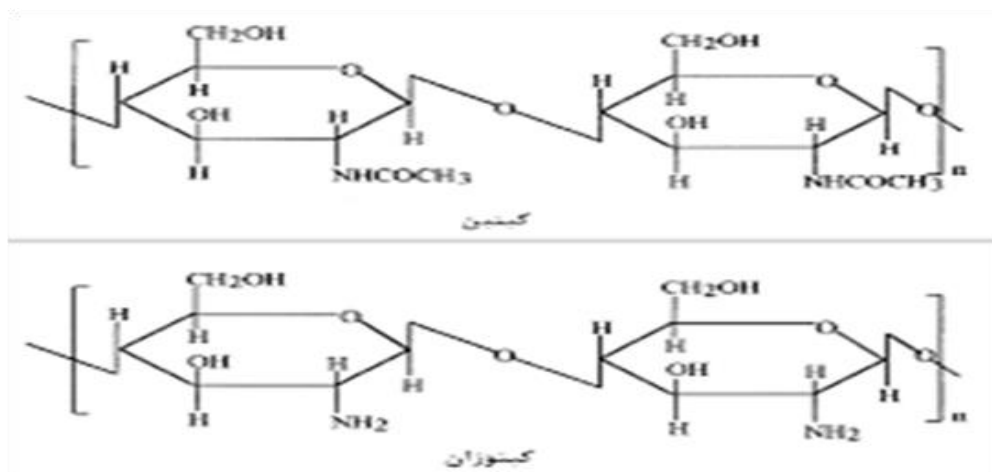
انسان به وفور یافت می‌شوند، متصل می‌گردند. پیوند فلزگوگرد حاصل، معمولاً در آنزیم‌هایی که سرعت واکنش‌های سوخت و سازی مهم در بدن انسان را کنترل می‌کنند اثر می‌گذارد، لذا این آنزیم‌ها نمی‌توانند وظیفه عادی خود را انجام دهند و سلامتی انسان به خطر افتاده و گاهی به مرگ منتهی می‌شود [۱۳]. و با توجه به گسترش روز افزون این آلاینده‌ها در محیط‌زیست و تاثیر نامطلوب آن‌ها بر محیط اطراف، سازمان محیط‌زیست بین الملل از کشورها درخواست نموده تا در اجرای برنامه فلزات سنگین مهم، در سطح ملی و منطقه‌ای مشارکت و همکاری نمایند [۱۲].

۴. کیتوسان^۱

کیتوسان مشتقی از گلوکان با واحدهای تکرار شونده‌ی کیتین است. کیتین و ترکیب استیل دار شده آن (کیتوسان) دو پلیمر طبیعی شناخته شده‌اند که پس از سلولز فراوان‌ترین پلیمرهای موجود در طبیعت به شمار می‌آیند سابقه استخراج و استفاده از این پلیمرها به بیش از ۲۲۲ سال پیش باز می‌گردد و پلی ساکارید نیتروژن دار به طور وسیعی در پوست حشرات، دیواره سلولی قارچ‌ها و همچنین پوست سخت پوستان یافت می‌شود. این ماده‌ی پلی ساکارید نیتروژنه، سفید، سخت، غیرالاستیک بوده و منبع عمده‌ی آلودگی‌های سطحی در مناطق ساحلی می‌باشد [۱۴].

کیتوسان، سه گروه فعال، شامل یک گروه آمین و دو گروه هیدروکسیلی در ۲-C و ۳-C و ۶-C با واحدهای تکرار شونده‌ی کیتین دارد که موجب می‌شود پایه‌ی مناسبی برای سنتز کامپوزیت‌های مغناطیسی باشد با اصلاحاتی در گروه آمین و هیدروکسیل می‌توان مشتقات مختلفی از کیتوسان به دست آورد که کاربردهای زیادی دارند [۱۵].

کیتوسان یا پلی - (۱-۴) - ۲-آمینو - ۲-دی‌اکسی - D-b گلوکز، یک پلی ساکارید با سازگاری زیستی ایده‌آل، زیست تخریب پذیر، با سمیت سلولی کم، خطی، ناهمگن، وزن مولکولی زیاد و مقرون به صرفه بودن و ویژگی‌های شیمیایی خاص است [۱۶]. کیتین و ترکیب استیل دار شده آن (کیتوسان) دو پلیمر طبیعی شناخته شده‌اند و پس از سلولز فراوان‌ترین پلیمرهای موجود در طبیعت به شمار می‌آیند [۱۴]. در واقع کیتوسان از استیل-زدایی کیتین در شرایط قلیایی تولید می‌شود در این فرایند، گروه‌های استیل کیتین هیدرولیز و به گروه‌های آمین آزاد تبدیل می‌شوند در این مرحله درجه‌ی استیل‌زدایی کیتوسان وابسته به دما، زمان و غلظت سدیم هیدروکسید مورد استفاده برای استیل زدایی است درجه‌ی استیل زدایی (DD) بر ظرفیت جذب سطحی کیتوسان موثر است. درجه‌ی بالای استیل‌زدایی عموماً از حضور مقدار زیادی از گروه‌های آمین ناشی می‌شود. درجه استیل‌زدایی معمولاً همراه با ویژگی‌های دیگری مانند وزن مولکولی، بلورینگی و توزیع گروه‌های آمین برای تعیین خصوصیات فیزیکی، شیمیایی، و زیستی کیتوسان استفاده می‌شود و واکنش پذیری آن را در محلول مشخص می‌کند [۱۶]. و از آنجا که کیتوسان در محلول‌های اسیدی آبی محلول است، می‌تواند مانع استفاده از حلال‌های آلی خطرناک در هنگام تهیه کامپوزیت‌ها شود [۱۲]. شکل ۱. ساختار مولکولی کیتین و کیتوسان را نشان می‌دهد.

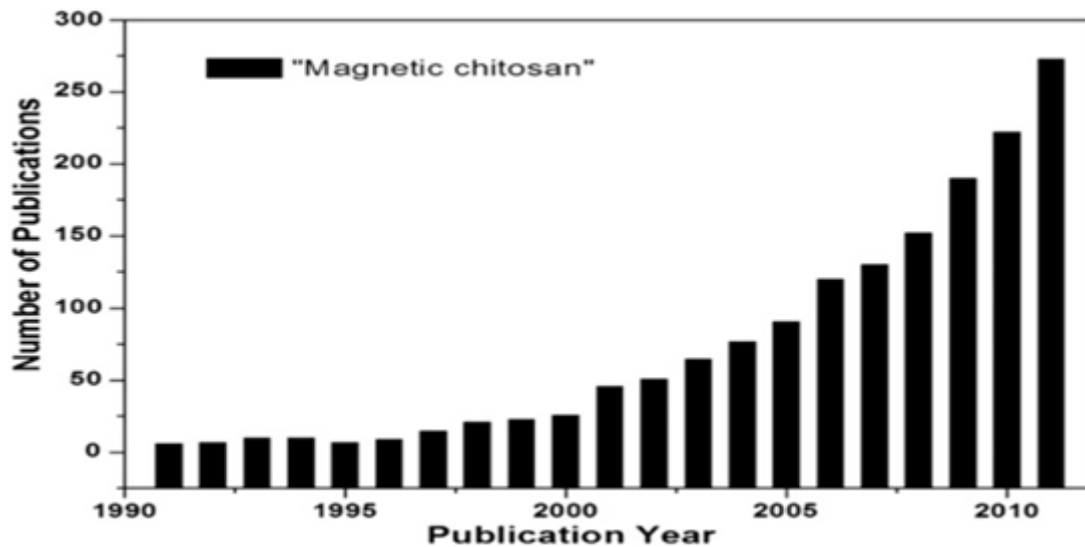


شکل ۱- ساختار مولکولی کیتین و کیتوسان

¹ Chitosan

۵- کامپوزیت های مغناطیسی کیتوسان (MCC)^۱

کامپوزیت مغناطیسی کیتوسان (MCC) از یک ماتریکس پلیمری کیتوسان و یک فاز پراکنده‌ی شامل ذرات مغناطیسی تشکیل یافته است. کیتوسان به دلیل ویژگی های زیستی و شیمیایی قابل توجه، به صورت گسترده به عنوان ماده‌ی پایه، برای سنتز حامل های مغناطیسی^۲ بررسی شده است. در سالیان اخیر، عملکرد عالی MCC ها مورد توجه جهانی قرار گرفته است و تحقیقات وسیعی درباره‌ی سنتز و کاربرد آن ها در حوزه های مختلف علوم صورت گرفته است. رشد قابل ملاحظه‌ی نشریات (شکل ۲) در این موضوع بازتابی از این علاقه است.



شکل ۲- گراف نشان دهنده‌ی تعداد نشریات فهرست شده توسط Scopus تا ۱۳۱۱ اکتبر ۲۰۱۲. "کیتوسان مغناطیسی" به عنوان کلید واژه برای جستجو و رسم گراف انتخاب شده است.

مواد بر پایه‌ی کیتوسان مغناطیسی دارای کاربردهای مختلفی در زمینه‌های زیست پزشکی (حامل های دارو رسان هدفمند، ماهیچه‌ی مصنوعی، ترمیم و بازسازی استخوان، ضد سرطان، سلول های زیست سوختی^۳)، زیست محیطی (تجزیه‌ی آلاینده های سمی، حذف آلاینده ها)، تجزیه‌ای (سنسورهای زیستی، جداسازی، کروماتوگرافی بر پایه‌ی میل ترکیبی^۴)، روشگرهای فلوتورسانس است [۱۸-۱۷]. به علاوه، MCCs ها در مقایسه با سایر جاذب ها ظرفیت جذب سطحی زیاد و سرعت جذب بالایی دارند، حتی هنگامی که در مقادیر اندک در زمانی کوتاه مورد استفاده قرار گیرند. به طور خلاصه، MCC ها (الف) در برابر جذب شونده ها گزینش پذیر، (ب) اقتصادی، (ج) دوستدار محیط زیست، (د) قابل بازیابی، و (ه) بسیار مقیاس پذیر هستند.

مواد پلیمری به عنوان حامل های پایه برای تهیه‌ی کامپوزیت های مغناطیسی بسیار جذاب هستند، زیرا آن ها دارای گروه های عاملی متنوعی روی سطح خود هستند که می توانند برای کاربردهای ویژه، استحکام مکانیکی عالی برای استفاده های بلند مدت مناسب باشند. همچنین مواد پلیمری می توانند به سرعت و با بازده بالا تولید شوند. ذرات مغناطیسی به طور طبیعی تمایل به انباشتگی دارند، اما در محیطی با مواد پلیمری به صورت انباشته در نمی آیند [۱۹]. از میان تمام پلیمر های طبیعی مورد آزمایش، کیتوسان به دلیل سازگاری زیستی، تجزیه پذیری زیستی، مقرون به صرفه بودن، در دسترس بودن، قابلیت تغییر، سمیت سلولی کم، و خواص شیمیایی اغلب به عنوان یک ماده‌ی پایه برای تهیه‌ی مواد مغناطیسی انتخاب می شوند [۲۰-۱۹]. کیتوسان یک پلیمر زیستی پلی کاتیونی است که از کیتین (دومین پلیمر زیستی فراوان در طبیعت) حاصل می شود [۲۱]. کیتین ارزان است. زیرا به آسانی از

^۱ Magnetic Chitosan Composites

^۲ Magnetic carriers

^۳ Biofuel

^۴ Affinity chromatography

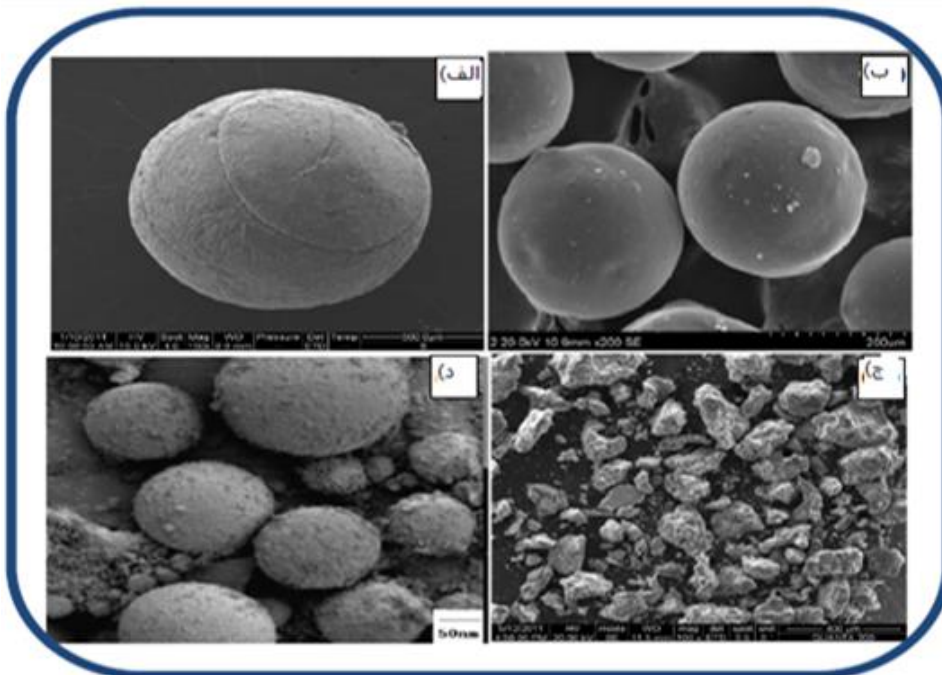
^۵ Highly scable

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

پوسته‌ی میگو، خرچنگ دریایی، ولاسترها به دست می‌آید که محصولات دور ریختنی صنعت فرآوری غذاهای دریایی هستند. کیتوسان دارای یک گروه آمین و دو گروه هیدروکسیل در بخش باقیمانده‌ی گلوکوزیدی تکرار شونده است [۲۲]. که آن را به یک ماتریکس مناسب برای سنتز کامپوزیت-های مغناطیسی تبدیل می‌سازد [۲۳]. انحلال پذیری کیتوسان در محیط‌های آبی اسیدی، مانع از استفاده از حلال‌های آلی زیان‌بار هنگام تهیه‌ی کامپوزیت‌ها می‌شود. شکل ۳. نمونه‌ای از انواع کامپوزیت‌های کیتوسان مغناطیسی را نشان می‌دهد



شکل ۳ - الف) کیتوسان مغناطیسی دانه‌ای ب) کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با دی اتیلن تیرامین ج) نانو ذرات مغناطیسی کیتوسان د) کیتوسان قالب یونی مغناطیسی اصلاح شده با تیواوره/TiO₂

۶- نانوذرات مغناطیسی

به طور کلی، نانوذرات مغناطیسی از نظر شیمیایی بسیار فعال هستند و به آسانی در هوا اکسید می‌شوند که موجب کاهش خاصیت مغناطیسی و قابلیت پراکنندگی آن‌ها می‌شود [۲۴-۲۵]. هنگامی که این ذرات مغناطیسی با کیتوسان پوشانده می‌شود، نه تنها در برابر اکسایش محافظت می‌شوند، بلکه سمیت و انباشتگی آن‌ها کاهش می‌یابد و به مدت بیشتری قابل نگهداری می‌شوند [۲۶-۲۷]. جالب توجه آن‌که، پوشش کیتوسانی علاوه بر محافظت و پایدار سازی ذرات مغناطیسی می‌تواند به عنوان سطحی برای افزایش تعداد گروه‌های عاملی (به دلیل فراوانی گروه‌های آمین، هیدروکسیل، و کربوکسیل) متناسب با نوع ماده‌ی متصل به آن (گونه‌های فعال کاتالیزوری، داروهای مختلف، مکان‌های اتصال ویژه یا سایر گروه‌های عاملی کی لیت کننده) به کار رود. ورود گروه‌های عاملی کی لیت کننده عملکرد جذب سطحی کیتوسان مغناطیسی را بهبود خواهد بخشید.

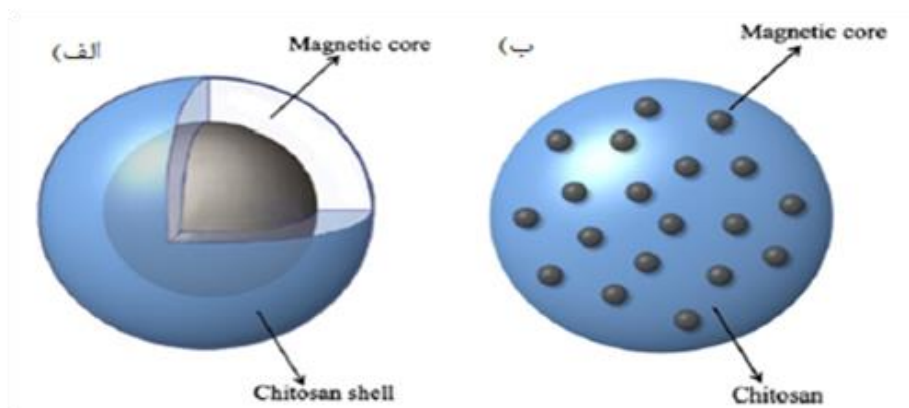
یکی از مهم‌ترین مزایای تهیه کامپوزیت‌های مغناطیسی با کیتوسان تهیه‌ی بسیار آسان ذرات مزدوج با کیتوسان (کیتوسان-مگنتیت) با استفاده از روش هم رسوبی است. زیرا گروه‌های عاملی موجود در سطح ذرات اکسید آهن به آسانی با گروه‌های عاملی کیتوسان یا مشتقاتش واکنش می‌دهند [۲۸-۲۹]. علاوه بر این، کیتوسان می‌تواند به عنوان یک عامل هدایت کننده‌ی ساختار نیز عمل کند و توانایی آن در تشکیل کی لیت‌ها و پاسخ دهی به pH در آماده‌سازی MCC ها بسیار سودمند است کیتوسان را می‌توان به آسانی با فرایندهای فیزیکی یا شیمیایی اصلاح کرد و مشتقات کیتوسان

¹ Dispersibility

با گروه‌های عاملی جدید را به دست آورد. مقالات مروری متعددی برای درک ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی کیتوسان و شناسایی آن موجود است [۳۰-۳۱].

۷. سنتز

MCC ها از دو جزء اصلی تشکیل شده‌اند: اکسید فلزی معدنی و کیتوسان آلی. به طور کلی، کیتوسان به تنهایی خواص مغناطیسی نشان نمی‌دهد. از این رو، برای بهینه سازی فرایند جداسازی باید یک جزء مغناطیسی را به آن افزود [۳۲]. ذرات مغناطیسی که معمولاً به کیتوسان متصل می‌شوند، شامل $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ها به یکی از این دو ساختار مختلف منجر می‌شود: پوسته کیتوسان-هسته مغناطیسی (شکل ۴. الف) و یا چند هسته مغناطیسی که به صورت یکنواخت در کیتوسان پراکنده شده‌اند (شکل ۴. ب). مواد پوسته کیتوسان - هسته مغناطیسی بسیار مورد توجه هستند و به صورت گسترده سنتز و برای تصفیه آب به کار برده می‌شوند



شکل ۴ - الف) پوسته کیتوسان - هسته مغناطیسی؛ ب) چندین هسته مغناطیسی که به صورت یکنواخت در کیتوسان پراکنده شده‌اند.

۸- کاربرد MCCها در تصفیه آب

۸-۱- حذف فلزات

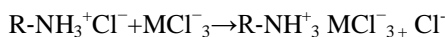
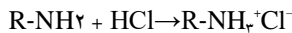
بدان گونه که قبلاً گفته شد، حضور یون‌های فلزی سمی در محلول‌های آبی به یک معضل بزرگ جهانی تبدیل شده است. MCC ها به دلیل توانایی اتصال قوی توجه بسیاری را در فرایند حذف فلزات سنگین به خود معطوف کرده‌اند. در جدول ۱ تعدادی از MCC ها که برای تصفیه آب‌های آلوده به فلزات به کار می‌روند، فهرست شده است. مقدار جذب یون‌های فلزی به Ph ، دما، و گروه‌های عاملی مختلف موجود روی MCC ها بستگی دارد در اینجا تاثیر عوامل مذکور بر حذف یون‌های فلزی را به اختصار بیان می‌کنیم.

۸-۲- اثر pH

در فرآیند جذب، pH محلول یکی از پارامترهای مهم است که بر حلالیت یون فلزی، درجه یونش، ویژگی‌های سطحی MCC ها تاثیر می‌گذارد. از این رو، در اغلب مطالعات مربوط به جذب سطحی یون‌های فلزی روی MCC ها اثر pH مورد بررسی مبسوط قرار گرفته است در جدول ۱ مقادیر pH بهینه برای حذف یون‌های مختلف فلزی به وسیله MCC ها خلاصه شده است. از جدول ۱ می‌توان دید که مقادیر pH بسیار به نوع MCC ها و یون

فلزی هدف وابسته است. مقدار pH بهینه برای حذف اغلب یون‌های فلزی کاتیونی ۵ و ۵.۵ به دست آمده است. همچنین مشاهده می‌شود که در مورد یون‌های فلزی کاتیونی با افزایش pH، حذف فلز افزایش می‌یابد. در pHهای خیلی بالا حذف گاهی افزایش و گاهی کاهش یافته است.

کمپلکس‌های آنیونی مانند MCl^{-3} می‌شود و این آنیون تبادل Cl^{-} به صورت الکترواستاتیکی به MCCها طبق واکنش‌های زیر متصل می‌شود. [۳۴]:



در محدوده‌ی pH بالاتر، تعداد یون‌های H^+ کاهش می‌یابد و سطح MCCها دارای بار منفی می‌شوند که برای حذف یون‌های فلزی از طریق

بر هم کنش‌های الکترواستاتیکی مناسب‌تر است. به علاوه گروه‌های عاملی، با افزایش pH دپروتونه می‌شوند و زوج الکترون‌های آزاد برای کوئوردینه شدن با یون‌های فلزی و تشکیل کمپلکس MCC-M در دسترس قرار خواهد گرفت. جذب سطحی کاتیون‌های فلزی در مقادیر pH بسیار بالا، تشکیل گونه‌های هیدروکسید فلزی نظیر $M(OH)^+$ محلول و یا رسوب نامحلول $M(OH)_2$ نسبت داده می‌شود.

تعداد بیشتری از پژوهشگران، اثر pH را بر جذب سطحی آنیون‌ها به وسیله MCCها مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که جذب به نوع آنیون و نوع MCC وابسته است. در پژوهشی جذب Cr(VI) با استفاده از $EMCMCR^1$ در محدوده‌ی pH (شکل ۵) ۸ تا ۱۸ با سه غلظت متفاوت از یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفت [۳۵]. آن‌ها دریافتند که ظرفیت جذب با افزایش pH از ۲ تا ۸ کاهش می‌یابد و بهترین PH برای حذف Cr(VI) برابر ۲ است. در شرایط اسیدی گروه‌های آمین $-NH_2$ اغلب MCCها دارای گروه‌های عاملی مختلفی نظیر $-NH_2$, $-COOH$, $-NH_3^+$, $-OH$ و $C=S$ هستند [۳۶]. با تغییر PH محلول، رفتار این گروه‌های عاملی نیز تغییر می‌کند در PH کم، بیشتر این گروه‌های عاملی موجود در MCCها پروتونه و دارای بار مثبت می‌شوند. به علاوه، حضور فراوان H^+ و H_3O^+ در محلول آبی ممکن است با یون‌های فلزی برای جذب روی مکان‌های فعال MCC رقابت کنند. بدین ترتیب، نیروی دافعه الکترواستاتیکی میان یون‌های فلزی و MCCهای دارای بار مثبت ایجاد می‌شود و مشاهده می‌شود که میزان جذب در pHهای پایین در اغلب مطالعات کوچک است.

روند مشابهی در مطالعات حذف کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی با MCCهای مختلف مشاهده می‌شود. در پژوهشی جذب سطحی Cu(II), Ni(II), Hg(II) روی $TMCS^2$ در محدوده‌ی pH برابر ۲ تا ۸ بررسی شد [۳۷]. درصد حذف با افزایش مقادیر pH برای تمام یون‌های فلزی مورد مطالعه افزایش یافت. روند مشابهی در مطالعه‌ای دیگر دیده شد؛ جذب سطحی یون‌های $Hg(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$ روی رزین $CSTU^3$ انجام شد. افزایش pH از ۱ تا ۵ منجر به افزایش درصد حذف شد و بهترین pH برای تمام یون‌های فلزی مورد مطالعه ۵ به دست آمد. [۳۸]. هر چند که گزارش‌هایی وجود دارد که حتی در مقادیر pH کمتر نیز جذب سطحی به دلیل تشکیل آنیون فلزی MCl^{-3} مطلوب است. حضور HCL در محیط آبی منجر به پروتونه می‌شوند و به شکل $(-NH_3^+)$ در می‌آیند. از این رو، بر هم کنش قوی تری با یون‌های دارای بار منفی نظیر $HCrO_4^-$ دارند. در پژوهشی دیگر، حذف Cr(VI) با نانو ذرات مغناطیسی کیتوسان مطالعه شد. ظرفیت جذب سطحی به pH بسیار وابسته بود و حداکثر جذب در pH برابر ۳ انجام شد [۳۹]. با این حال، در پژوهش جالب دیگری جذب Cr(VI) به وسیله رزین R2 در محیط قلیایی بیش از اسیدی بود [38]. بسیاری از پژوهشگران با نقطه‌ی صفر جاذب $(PZC)^4$ کامپوزیت‌های مغناطیسی کیتوسان را برای تخمین pH ایده‌آل برای جذب سطحی فلزات را تعیین کردند [39]. برای مثال، پژوهش جالبی، جاذب $PZCLEMCN^5$ برابر ۴.۸ هر دو یون فلزی Pt(VI) آنیونی و Pd(II) کاتیونی را در pH کمتر از PZC حذف کرد. در مقادیر pH کوچکتر از PZC سطح EMCN دارای بار مثبت است، در صورتی که یون‌های فلزی به شکل $PtCl_6^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$ در می‌آیند؛ از این رو، گونه‌های آنیونی دارای کلر بر سطح EMCN دارای بار مثبت جذب خواهد شد [۴۰]. شکل ۵ تاثیرات pH را روی حذف کروم پنج ظرفیتی را نشان می‌دهد.

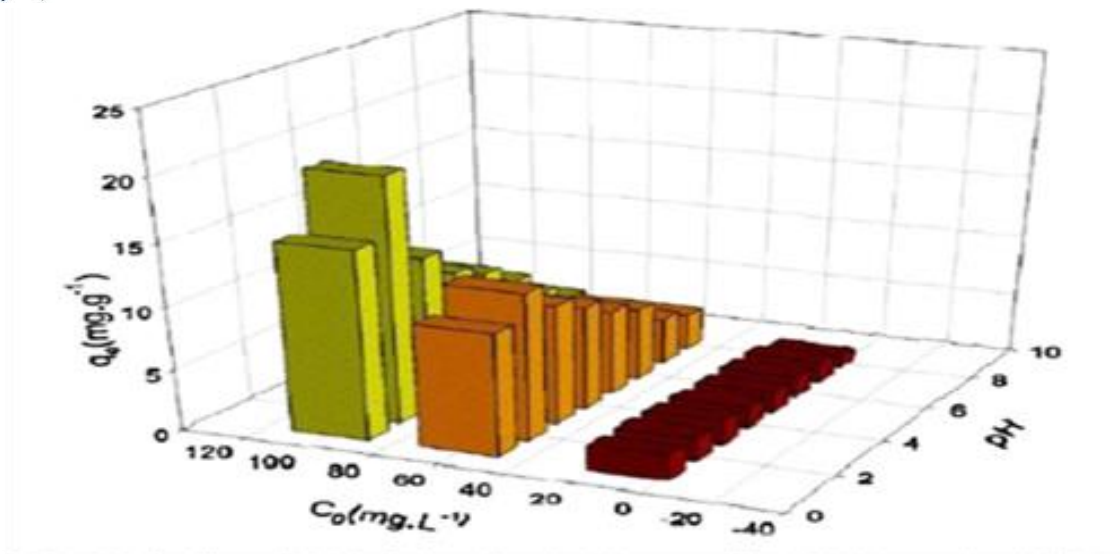
¹ Ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan

² Thiourea-modified magnetic chitosan microspheres

³ Cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea

⁴ Point of zero charge

⁵ Point of zero charge Ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles



شکل ۵ - تاثیرات pH اولیه محلول بر روی حذف کروم پنج ظرفیتی Cr(VI) به وسیله EMC/MCR با غلظت‌های اولیه متفاوت (۱۰.۶۰ و 100 mg.l^{-1})

۳-۸-تائیر دما

دمای محلول پارامتری مهم برای جذب یون‌های فلزی روی MCC ها است؛ افزایش یا کاهش دما ظرفیت جذب تعادلی MCC ها را در طول فرآیند جذب تغییر خواهد داد. همان‌گونه که از جدول شماره ۱ مشاهده می‌شود در اغلب موارد، جذب یون‌های فلزی روی MCC ها گرماده است؛ ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد؛ دلیل آن، افزایش تحرک یون‌های فلزی با افزایش دماست که موجب واجذب یا کینت زدایی از MCC ها می‌شود [۴۱]. از این رو، مقدار فلزی که می‌تواند روی MCC ها جذب شود با افزایش دما، کاهش خواهد یافت.

جذب سطحی Co(II) روی نانو جاذب کیتوسان مغناطیسی با افزایش دما از 20°C تا 45°C مورد مطالعه قرار گرفت [۴۲]. جذب با افزایش دما، کاهش یافت. ماهیت گرماده فرایند جذب ناشی از کاهش برهم کنش میان یون‌های Co(II) و کیتوسان در دمای بالاتر بود. روند مشابهی در مورد جذب سطحی Cu(II)، Ni(II)، Co(II) با جاذب CSIS^۱ مشاهده شد [۴۳].

ظرفیت جذب برای تمام یون‌های فلزی مورد مطالعه با بالا بردن دما از 15°C تا 25°C کم شد. و برهم کنش ضعیف‌تر میان یون‌های فلزی و گروه‌های فعال CSIS در دمای بالاتر گزارش شد. جذب Cu(II)، Cr(III) روی میکرو کپسول‌های مغناطیسی کیتوسان در محدوده دمایی 20°C تا 40°C مورد مطالعه قرار گرفت [۴۴]. پژوهشگران دریافتند که ظرفیت جذب از ۲۰ تا 300 mg.g^{-1} افزایش می‌یابد، سپس تا 40°C کاهش پیدا می‌کند؛ فرایند گرماده در نظر گرفته شد. در برخی پژوهش‌ها، ماهیت جذب یون‌های فلزی روی MCC ها گرمگیر گزارش شده است. برای مثال جذب Cr(VI) روی CAGS^۱ با افزایش دما از ۱۵ تا 45°C بیشتر می‌شود به این دلیل که بالا رفتن دما تعداد مکان‌های فعال جذب را افزایش می‌دهد و مقاومت در برابر نفوذ یون‌های فلزی به مکان‌های فعال را کاهش می‌دهد [۲۲]. جذب سطحی Cu(II) روی نانو ذرات مغناطیسی کیتوسان، گرمگیر گزارش شد [۴۵]. در این مطالعه، ظرفیت جذب از 29.6 mg.g^{-1} به 35.5 mg.g^{-1} با افزایش دما از 288.15 K تا 308.15 K افزایش یافت.

^۱ Cross-linked magnetic chitosan-isatin Schiff's base resin

جدول ۱- ظرفیت جذب سطحی و شرایط تجربی از MCCs برای حذف فلزات از محلول های آبی

Adsorbent	Characterization	Metal ion	Optimum pH	Optimum temperature (K)	Nature of adsorption	Adsorption capacity (mg/g)	Kinetic model	Isotherm	Reference
CaG ₂	FTIR, WAXRD and TGA	As(V)	2	298	Exothermic	62.42	PSO	Langmuir	[78]
		Cr(VI)	2	298	Endothermic	58.48	PSO	Langmuir	
Magnetic-alginate chitosan beads	XRD, FTIR, XPS	La(III)	2.8	298	Exothermic	97.1	PSO	Langmuir	[80]
CS-MCM	SEM, FTIR, TG and VSM	Cu(II)	5.5	303	-	108.0	PSO	Langmuir	[71]
CSPAA-MCM	SEM, FTIR, TG and VSM	Cu(II)	5.5	303	-	174.0	PSO	Langmuir	[71]
MCT	FTIR, SEM, EDX	Cd(II)	7.0	298	-	256.41	PSO	Langmuir	[72]
Ag-TCM	SEM, BET, VSM, FT-IR	Ag(I)	5	303	Exothermic	531.80	PSO	Langmuir	[128]
Chitosan/magnetite nanocomposite beads	XRD, FTIR, FE-SEM and TEM, VSM, SEM/EDS	Pb(II)	6	Room temperature	-	6333	-	Langmuir	[129]
		Ni(II)	6	Room temperature	-	5255	-	Langmuir	
CSTU	FTIR, ¹ H NMR, SEM, XRD, VSM and TGA	Hg(II)	5.0	303	Exothermic	135 ± 3	PSO	Langmuir	[131]
		Cd(II)	5.0	303	Exothermic	120 ± 1	PSO	Langmuir	
		Zn(II)	5.0	303	Exothermic	52 ± 1	PSO	Langmuir	
EMCR	Optical microscopy, FTIR, BET, TGA, VSM	Hg(II)	5	298	Exothermic	539.59	PSO	Langmuir	[122]
MACTS	FTIR, SEM and BET	Cu(II)	6.0	293	-	-	-	-	[127]
		Zn(II)	6.0	293	Endothermic	-	PSO	Generalized and Freundlich	
TMCS	XRD, Elemental analysis VSM, FTIR, TGA, BET.	Cr(VI)	3.0	293	-	-	-	-	
		Hg(II)	5.0	301	Exothermic	625.2	PSO	Langmuir	[123]
		Cu(II)	5.0	301	Exothermic	667	PSO	Langmuir	
Magnetic chitosan nano-adsorbent	FTIR, magnetometer	Ni(II)	5.0	301	Exothermic	153	PSO	Langmuir	
		Co(II)	5.5	298	Exothermic	275	-	Langmuir	[148]
		Cu(II)	5.0	308, 15	Endothermic	355	-	Langmuir	[135]
Magnetic chitosan nanoparticles Fe-Ce	XRD, TEM, FTIR, VSM, EDS, SEM, EDX, FTIR, VSM	UO ₂ ²⁺	4.0	298, 15	Endothermic	666.67	-	Langmuir	[150]
		Th ⁴⁺	5.5	298, 15	Endothermic	312.50	-	Langmuir	
CSE	FTIR, ¹ H NMR, WAXRD, TGA	Cu(II)	5.0	301	Exothermic	101.16	PSO	Langmuir	[121]
		Co(II)	5.0	301	Exothermic	535.1	PSO	Langmuir	
CSMD	SEM, FTIR, ¹ H NMR, WAXRD and TGA	Ni(II)	5.0	301	Exothermic	401.5	PSO	Langmuir	
		Cu(II)	5.0	301	Exothermic	95 ± 4	PSO	Langmuir	[151]
CSA	FTIR, TGA, XRD, VSM	Cu(II)	5.0	301	Exothermic	60 ± 1	-	-	
		Ni(II)	5.0	301	Exothermic	47 ± 1	-	-	
		Cu(II)	5.0	303	Exothermic	124 ± 1	PSO	Langmuir	[152]
IMCR	TGA, FT-IR, XRD, optical microscope, VSM, surface area and pore size	Cd(II)	5.0	303	Exothermic	84 ± 2	PSO	Langmuir	
		Ni(II)	5.0	303	Exothermic	67 ± 2	PSO	Langmuir	
NIMCR	FTIR, SEM, EDX	U(VI)	5.0	298	-	169.77	PSO	Langmuir	[146]
		Cu(II)	6.0	295 ± 2	-	961.5	-	Langmuir	[144]
α-KA-CCMIPs	TEM, XRD, VSM, FTIR, EDS	Cu(II)	6.0	295 ± 2	-	961.5	-	Langmuir	[144]
CMC	FTIR, SEM, EDS	Cr(VI)	4.0	-	-	604	First-order rate equation	Langmuir	[134]
EMCN	TEM, XRD, FTIR, TGA	Pb(IV)	2.0	298	-	171	-	Langmuir	[137]
XMCS	FTIR, XPS, XRD	Co(II)	5.0	303	-	185	PSO	Langmuir	[130]

۹. نتیجه گیری

آلودگی آب توسط فلزات سمی و ترکیبات آلی، مشکلات زیست محیطی جدی ایجاد نموده است. لذا ضروری است که حضور آنها در محیط کنترل شود در بین تمام روش های پیشنهادی، جذب سطحی توسط جاذب ها یکی از مرسوم ترین روش ها می باشد عیب اصلی استفاده از محصولات شیمیایی مصنوعی (آلومینات سولفات و پلیمرهای ساختگی) برای تصفیه آب، خطر آلودگی محیط زیست می باشد. در نتیجه استفاده از روش های سبز یک نیاز اقتصادی است. کیتوسان به علت طبیعت آلی و زیست تخریب پذیری بسیار مورد توجه می باشد؛ با توجه به ماهیت کاتیونی کیتوسان، مولکول زنجیره ای آن اطراف ذرات جامد معلق و مواد معدنی و فلزات سنگین مانند روی، کروم، آرسنیک، آمینو اسیدها و پروتئین ها را می گیرد و آنها را لخته می کند. کیتوسان همچنین در جذب مواد رادیواکتیو و پاک سازی مواد نفتی و روغنی، سمی، آروماتیک و به ویژه پلی کلروبی فنیل نیز به کار می رود. استفاده از کیتوسان، سیستم را بهبود بخشیده و کاهش چشمگیری در بو و مزه را به دنبال دارد. مخصوصا استفاده از روش های مغناطیسی برای جداسازی جاذب های مبتنی بر کیتوسان از محلول های آبی در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته و هدف اصلی این فناوری این است که مقدار زیادی از فاضلاب را بتوان در دوره بسیار کوتاه و با استفاده از انرژی کم و بدون ایجاد آلاینده ثانویه تصفیه کرد.



1. Savenije HHG., Why water is not an ordinary economic good, or why the girl special. Phys Chem Earth, 2002(27). pp.741-4.
2. Aguilera-Klink F, Pérez-Moriana E, Sánchez-García J. The social construction of scarcity. The case of water in Tenerife (Canary Islands). Ecol Econ, 2000(34),pp. 233-45.
3. Srivastava HP, Arthanareeswaran G, Anantharaman N, Starov VM. Performance of modified poly(vinylidene fluoride)membrane for textilewastewater ultrafiltration Desalination, ۲۰۱۱(۲۸۲),pp. ۹۴- 88
4. O'Connell DW, Birkinshaw C, O'Dwyer TF. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. Bioresour Technol ۲۰۰۸(۹۹), pp.۶۷۰۹-۲۴
5. Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. Adv Colloid Interface 2011;166:36-59.
6. Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. Chem Eng J, 2011(168),PP.504-493.
7. Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. Prog Polym Sci 2008;33:399-447.
8. Muzzarelli RAA, Tanfani F, EmanuelliM, Mariotti S. N-(carboxymethylidene)chitosans and N-(carboxymethyl)chitosans: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate. Carbohydr Res 1982;107:199-214.
9. Barquist K, Larsen SC. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. Microporous Mesoporous Mater 2010;130:197-202.
10. Feng Y, Gong J-L, Zeng G-M, Niu Q-Y, Zhang H-Y, Niu C-G, et al. Adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. Chem Eng J 2010;162:487-94.
11. Yavuz CT, Prakash A, Mayo JT, Colvin VL. Magnetic separations: from steel plants to biotechnology. Chem Eng Sci 2009;64:2510-21.

۱۲. محمد شفيعی، م. محمد شفيعی، الف. (۲۰۱۶)، فلزات سنگين، منابع و اثرات آن بر انسان، International Conference on

Architecture, Urbanism, Civil Engineering, Art, Environment Future Horizons & Retrospect، تهران

۱۳. مقصودی، و، رضوی، ج، رجبي، ن. (۱۳۸۸)، اثرات ضد میکروبی کیتوسان بر رشد کپک‌ها در میوه توت فرنگی، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۳۴(۱۳۹۱).

۱۴. پورعینی، ف. نیکزاد، م. (۱۳۹۴)، کیتوسان و کاربرد آن در تصفیه فاضلاب، دومین همایش ملی راهکارهای پیش روی بحران آب در ایران و خاورمیانه، شیراز.

۱۵. قبادی، ج. آرامی، م. بهرامی، ه. (۱۳۹۱)، شیراز اصلاح نانو لوله‌های کربنی و بررسی کاربرد آن در حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۷(۱۳۹۲)۱۱۲-۱۰۳

۱۶. انصاری جعفری، ح. (۱۳۹۳)، نانو کامپوزیت مغناطیسی Cofe2O4/کیتوسان: سنتز، تعیین مشخصات و کاربرد آن در جذب سطحی رنگزای اسید از محلول آبی، هم اندیشان چرخه علم و صنعت، ۴۸(۱۲)

17. Ma W, Ya F-Q, Han M, Wang R. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle. J Hazard Mater, 2007(143), PP. 296-302.
18. Li J, Zhang Y, Shen F, Yang Y. Comparison of magnetic carboxymethyl chitosan nanoparticles and cation exchange resin for the efficient purification of lysinetagged small ubiquitin-like modifier protease. J Chromatogr B, 2012(907), PP. 159-62
19. Dodi G, Hritcu D, Lisa G, Popa MI. Core-shell magnetic chitosan particles functionalized by grafting: synthesis and characterization. Chem Eng J, 2012(203), PP. 130-41.
20. Singh J, Srivastava M, Dutta J, Dutta PK. Preparation and properties of hybrid



- monodispersed magnetic α -Fe₂O₃ based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications. *Int J Biol Macromol*, 2011(48), PP. 170–6.
21. Muzzarelli RAA, Boudrant J, Meyer D, Manno N, DeMarchis M, Paoletti MG. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: a tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. *Carbohydr Polym*, 2012(87), PP. 995–1012.
 22. Agrawal P, Strijkers GJ, Nicolay K. Chitosan-based systems for molecular imaging. *Adv Drug Deliv Rev*, 2010(62), PP. 42–58.
 23. Li W, Xiao L, Qin C. The characterization and thermal investigation of chitosan-Fe₃O₄ nanoparticles synthesized via a novel one-step modifying process. *J Macromol Sci A Pure Appl Chem*, 2010(48), PP. 57–64.
 24. Lu A-H, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chem Int Ed*, ۲۰۰۷(۴۶), PP. ۱۲۲۲–۴۴.
 25. Wu W, He Q, Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res Lett*, 2008(3), PP. 397–415.
 26. Belessi V, Zboril R, Tucek J, Mashlan M, Tzitzios V, Petridis D. Ferrofluids from magnetic-chitosan hybrids. *Chem Mater*, ۲۰۰۸(۲۰), PP. ۳۲۹۸–۳۰۵.
 27. Pillai CKS, Paul W, Sharma CP. Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation. *Prog Polym Sci*, ۲۰۰۹(۳۴), PP. ۶۴۱–۷۸.
 28. Yang P-F, Lee C-K. Hyaluronic acid interaction with chitosan-conjugated magnetite particles and its purification. *Biochem Eng J*, 2007(33), PP. 284–9.
 29. Zou X, Geng H, Lin M, Xiong X. Facile one-pot preparation of superparamagnetic chitosan sphere and its derived hollow sphere. *J Appl Polym Sci*, 2012(123), PP. 3587–94.
 30. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog Polym*, ۲۰۰۶(۳۱), PP. ۶۰۳–۳۲.
 31. Guibal E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Prog Polym Sci*, 2005(30), PP. 71–109
 32. Broomberg J, Gelinas S, Finch JA, Xu Z. Review of magnetic carrier technologies for metal ion removal. *Magn Electr Sep*, 1999(9), PP. 169–88.
 33. Singh J, Srivastava M, Dutta J, Dutta PK. Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic α -Fe₂O₃ based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications. *Int J Biol Macromol*, 2011(48), PP. 170–6.
 34. Zhou L, Liu Z, Liu J, Huang Q. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres. *Desalination*, 2010(258), PP. 41–7.
 35. Hu X-j, Wang J-s, Liu Y-g, Li X, Zeng G-m, Bao Z-l, et al. Adsorption of chromium(VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 2011;185:306–14.
 36. Fan L, Luo C, Lv Z, Lu F, Qiu H. Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn²⁺ from aqueous solutions. *Colloids Surf B*, 2011(88), PP. 574–81.
 37. Zhou L, Wang Y, Liu Z, Huang Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *J Hazard Mater*, 2009(161), PP. 995–1002.
 38. Monier M, Abdel-Latif DA. Preparation of cross-linked magnetic chitosan phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, 2012(209–210), PP. 240–9.
 39. Thanh NN, Hanh PTB, Ha LTT, Anh LN, Hoang TV, Hoang VD, et al. Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Mater Sci Eng C*, 2013(33), PP. 1214–8.
 40. Zhou L, Xu J, Liang X, Liu Z. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. *J Hazard Mater*, 2010(182), PP. 518–24.
 41. Fan L, Luo C, Lv Z, Lu F, Qiu H. Removal of Ag⁺ from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag⁺. *J Hazard Mater*, 2011(194), PP. 193–201.
 42. Chang Y-C, Chang S-W, Chen D-H. Magnetic chitosan nanoparticles: studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. *React Funct Polym* 2006;66:335–41.
 43. Monier M, Ayad DM, Wei Y, Sarhan AA. Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *J Hazard Mater*, 2010(177), PP. 962–70.



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



44. Zhang S, Zhou Y, NieW, Song L, Zhang T. Preparation of uniformmagnetic chitosan microcapsules and their application in adsorbing copper ion(II) and chromium ion(III). Ind Eng Chem Res 2012;51:14099–106.
45. Yuwei C, Jianlong W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. Chem Eng J 2011;168:286–92.