

حذف فلزات سنگین از پساب توسط نانو کامپوزیت کیتوزان-رس

زینب رحیمی زاده^۱، امیرحسین حمیدیان^{۲*}، سیدولی حسینی^۳

۱. فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۲. دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۳. دانشیار گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۴/۱۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۰/۸)

چکیده:

در سال‌های اخیر تولید پلیمرهای زیستی به دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین آن‌ها، به عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین مورد توجه اکثر محققین قرار گرفته است. پلیمر زیستی کیتوزان دارای توانایی منحصربه‌فردی در انعقاد و لخته‌سازی ذرات معلق و کلوئیدی، جذب روغن و گریس محلول و فلزات سنگین است. در این مطالعه به بررسی حذف یون فلزات سنگین (Cu, Co, Cd, Al, Fe و Pb) از پساب ساختگی توسط نانوکامپوزیت کیتوزان-رس پرداخته شد. با اضافه کردن جاذب به محیط واکنش، درصد جذب یون فلزات سنگین (Cu, Co, Cd, Al, Fe و Pb) توسط جاذب کیتوزان-رس در اسیدیته‌ها، زمان‌های تماس و مقادیر مختلف از ماده جاذب مورد آزمایش قرار گرفت. طبق نتایج با افزایش pH پساب ساختگی، درصد جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و در pH بین ۵ تا ۶ به حداکثر خود رسید. درصد جذب برای فلزات بستگی به مدت زمان تماس داشت، به طوری که با افزایش مدت زمان تماس، درصد جذب برای فلزات نیز افزایش یافت و بعد از گذشت سه ساعت به حالت تعادل رسیدند. همچنین درصد جذب بستگی به مقدار ماده جاذب داشت. با افزایش مقدار جاذب به پساب ساختگی، درصد جذب فلزات افزایش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوکامپوزیت کیتوزان-رس توانایی خوبی جهت حذف فلزات سنگین (Cu, Co, Cd, Al, Fe و Pb) از پساب را دارد.

کلید واژگان: فلز سنگین، نانوکامپوزیت، کیتوزان، رس، جذب، پساب

۱. مقدمه

عمومی‌ترین جاذب مورد استفاده کربن فعال است که در کاربردهای مختلف استفاده می‌گردد. از طرفی کربن ماده ای گران است بنابراین نیاز به جاذب‌های کم هزینه و ارزان منجر به تحقیقات گسترده در این زمینه شده است (Wang *et al.*, 2006; Periasamy *et al.*, 1995).

جاذب‌های ارزان قیمت جاذب‌هایی هستند که به فراوانی یافت شده و در دسترس باشد و هزینه آماده سازی آن‌ها پایین باشد. این جاذب‌ها عمدتاً از فعالیت‌های صنعتی و به‌خصوص کشاورزی تهیه می‌شوند (Bialek *et al.*, 1999). مطالعات مربوط به حذف فلزات سنگین به وسیله جاذب‌های ارزان و طبیعی از دهه ۱۹۷۰ شروع شد. در این زمینه می‌توان به مطالعات لارسن و شوب اشاره کرد. در این مطالعات از کربن فعال حاصل از سوزاندن کاه، برای حذف کادمیوم استفاده شده است (Larson and Schierup, 1981). همچنین جاذب‌های ارزان قیمت دیگری مانند حلزون بی‌صدف، زغال پوسته برنج، نمک دریا، پوست زیتون تلخ و چوب درخت ساج به منظور حذف فلزات سنگین به کار گرفته شده است.

اخیراً تولید پلیمرهای زیستی به دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین آن‌ها، به عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین مورد توجه اکثر محققین قرار گرفته است. استفاده از پلیمرهای زیستی مانند کیتین و کیتوزان یکی از روش‌های جذب و حذف یون‌های فلزات سنگین حتی در غلظت‌های کم است (Crini 2006). کیتوزان با نام علمی پلی [β - ۱)

انتشار فلزات سنگین در محیط‌زیست که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت توأم است یکی از مشکلات محیط‌زیستی در بسیاری از کشورها است. این فلزات در فرآیندهای مختلف صنعتی مانند ذوب، تخلیص و استخراج فلزات از طریق گازهای آلوده و یا پساب‌های صنعتی در محیط‌زیست منتشر می‌شوند. این فلزات قابل تجزیه زیستی نبوده، می‌توانند در بدن موجودات زنده تجمع نموده و اثرات سمی آن‌ها در بدن موجودات زنده مزمن می‌باشد (Shukla *et al.*, 2005). بنابراین با توجه به این اثرات مخرب، حذف و کاهش این آلاینده‌ها از آب و فاضلاب امری ضروری است.

به‌دلیل افزایش آگاهی افراد نسبت به نقش فلزات سنگین در محیط‌زیست، توجه به توسعه روش‌های موثر برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده به مقدار زیادی افزایش یافته است. روش‌های مختلفی جهت حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی به کار رفته است (Kadiverlu *et al.*, 2001) که هر کدام از آنها دارای مزایا و معایبی بر اساس سادگی، انعطاف پذیری، موثر بودن فرآیندها، قیمت، مشکلات فنی و نگهداری هستند (Kadiverlu *et al.*, 2001; Bishnoi *et al.*, 2004). ولی بیشتر آن‌ها به دلیل هزینه زیاد یا حذف ناقص فلزات سنگین و تولید لجن‌های سمی دارای کاستی‌هایی می‌باشند (Kadiverlu *et al.*, 2001). روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان یکی از پرکاربردترین روش‌های معرفی شده است و امروزه به عنوان یک روش اقتصادی و کاربردی برای حذف فلزات سنگین از محلول آبی محسوب می‌شود.

طور گسترده به عنوان جاذب مورد بررسی و استفاده قرار گرفته اند (Amit and mika, 2009). در چند سال گذشته استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری رس برای حذف آلاینده‌های آنیونی و غیریونی، آلاینده‌های آلی، علف کش آنیونی و آترازین مورد توجه بوده اند (Radian and Mishael, 2008, Zadaka wt al., 2009). Kanchana و همکاران در سال ۲۰۱۲ از نانوکامپوزیت کیتوزان - رس جهت حذف فلز سنگین سرب استفاده کردند و گزارش نموده اند که نانو پلیمر کیتوزان به همراه رس یک جاذب مناسب برای حذف سرب (II) از پساب است. همچنین بهترین عملکرد برای حذف سرب در مقدار جاذب شش گرم، زمان تماس ۳۰۰ دقیقه و در محدوده pH برابر شش است. Fan و همکاران گزارش کردند که نانوکامپوزیت کیتوزان - رس قادر است کروم را از محلول آبی جذب نماید.

در این پژوهش، کارایی نانوکامپوزیت کیتوزان - رس در حذف یون‌های فلزات سنگین (Al, Cd, Co, Cu, Fe) و Pb از پساب مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین تاثیر پارامترهایی مانند pH، دوز جاذب و مدت زمان بر روی میزان جذب بررسی می‌گردد.

۲. مواد و روش ها

۲.۱ تهیه کیتین و کیتوزان

برای تهیه کیتین از پوسته‌ی میگو استفاده می‌شود. پوسته‌ها با آب به طور کامل شستشو می‌شوند و به مدت ۴ ساعت در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵ درصد خیسانده شده تا بقایای گوشت میگو و احشا داخلی

← (۴-۲- آمینو -۲- داکسی -D- گلوکوپیرانوز] کوپلیمری از [(۱ ← ۴) -۲- استامید و ۲- داکسی -β -D- گلوکان] یک پلی آمینو ساکارید است که از سنتز کیتین بدست می‌آید. کیتین بعد از سلولز فراوان‌ترین پلی ساکارید در جهان بوده که می‌توان آن را از پوسته سخت پوستان مانند میگو، خرچنگ، حشرات،

قارچ‌ها و سخت پوستان دیگر استخراج کرد (Tseng and Juang, 2001). کیتوزان دارای ۳ نوع گروه عاملی فعال، یک گروه آمین همراه دو گروه اولیه و ثانویه هیدروکسیل به ترتیب در موقعیت کربن ۲، ۳ و ۶ می‌باشد (Qi et al., 2004). گروه آمین به شدت نسبت به یون‌های فلزات واکنش‌گر هستند. به علاوه اتم‌های نیتروژن الکترون آزاد دارند که با کاتیون‌های فلزی واکنش می‌دهند. بنابراین گروه آمین مسئول جذب کاتیون‌های فلزی از طریق مکانیسم کی‌لیت شدن هستند (Gaibal et al., 2004). کیتوزان به واسطه جذب سطحی، تبادل یونی و کی‌لیت شده قادر است با یون‌های فلزی ترکیب شود (Qi et al., 2004).

تحقیقات زیادی پیرامون تهیه کامپوزیت‌های جدید پلیمری صورت پذیرفته است که در سال‌های اخیر به دلیل دستیابی به خواص کارآمدتر، مورد توجه بیشتر محققان قرار گرفته است (Jayakumar et al., 2005). کامپوزیت‌های پلیمری، به صورت اشکال مختلف، نظیر دانه، غشا، شمع و ... قابل استفاده هستند. اما استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری برای حذف یون‌های سمی، بسیار اندک بوده است (Habraken et al., 2009; Sairam et al., 2007). مشتقات کیتوزان به

۵۰ درصد (وزنی - وزنی) سدیم هیدروکسید اضافه می گردد. مخلوط به دست آمده روی اجاق الکتریکی به مدت ۴ ساعت جوشانده و سپس خنک شده و پس از چند بار شستشو با آب مقطر، صاف و توزین می گردد. آن گاه کیتوزان به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک می گردد.

۲.۲ تهیه نانو کامپوزیت کیتوزان - رس

نانورس مونتمریلونیت از شرکت Sigma Aldich با اندازه ذرات ۱-۲ نانومتر تهیه گردید. ۴ گرم نانو رس (montmorillonite) با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط می شود. محلول کیتوزان (شامل مقدار ۰/۰۶۶، ۰/۱۳۲، ۰/۱۶۶، ۳/۳۰ و ۶/۶۰ گرم می باشد) با حل کردن در محلول آبی ۱٪ حجمی استیک اسید به دست می آید و pH محلول حاصل به وسیله محلول ۲۰٪ حجمی NaOH بر روی ۴/۹۰ تنظیم می شود، سپس محلول کیتوزان به آرامی به سوسپانسیون مونتمریلونیت اضافه می شود و به وسیله همزن در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت برای به دست آوردن نانو کامپوزیت با کیتوزان به مونتمریلونیت با نسبت مولار به ترتیب ۱:۱، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۱۰ و ۱:۱۰ اضافه می شود. کامپوزیت های تشکیل شده با آب مقطر شسته می شوند تا pH محلول به ۷،۰۰ برسد و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک می شود (Wang et al., 2005).

۳.۲ تهیه محلول یون های فلزی

میگو جداسازی شود. سپس پوسته ها مجدداً با آب شستشو شده و در آن ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت خشک می شود و بعد با دستگاه آسیاب به پودر تبدیل می شود. آن گاه استخراج کیتین از پوسته ها طی مراحل زیر صورت می گیرد (Chang and Tsai et al., 1997):

۱،۱،۲ استخراج کیتین از پوسته میگو:

جداسازی مواد پروتئینی از پوسته: این عمل با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید یک نرمال در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت انجام می شود. نسبت وزنی پودر پوسته میگو به محلول سود، ۱ به ۲۰ است. سپس بقایای پوسته را صاف کرده و مواد باقی مانده روی صافی با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو می گردد.

جداسازی مواد معدنی از پوسته: بقایای پوسته حاصل از مرحله قبل به مدت یک ساعت در محلول اسید کلریدریک ۱/۴ نرمال قرار داده می شود. نسبت وزنی پوسته به اسید، ۱ به ۱۰ است. سپس بقایای پوسته صاف شد و مواد باقی مانده روی صافی تا رسیدن به pH خنثی شستشو می گردد. کیتین بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک می گردد.

۲،۱،۲ تبدیل کیتین به کیتوزان:

برای استیل زدایی کیتین و تبدیل آن به کیتوزان، مقدار ۱۰g از پودر کیتین خشک شده، توزین و به یک بالن ۲/۵ لیتری منتقل می شود. سپس، روی آن محلول

موجود در پساب اندازه گیری شدند. دمای انجام آزمایش 25 ± 1 در نظر گرفته شده بود. برای بررسی اثر زمان ماند (زمان تماس جاذب با یون‌های فلزی) بر مقدار جذب یون فلزات سنگین توسط نانوکامپوزیت کیتوزان - رس از سه ارلن حاوی محلول پساب ساختگی با غلظت ۴۰ ppm و حجم محلول ۵۰ میلی-لیتر تهیه و با زمان‌های تماس ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی اثر مقدار ماده جاذب بر میزان جذب فلزات از مقادیر ۰/۲، ۰/۵ و ۰/۸ گرم جاذب در pH، زمان، دما و غلظت ثابت از فلزات مورد بررسی قرار گرفت. در انتها درصد جذب فلزات از پساب توسط رابطه ۱ محاسبه شد (Asrari *et al.*, 2010):

$$\text{درصد جذب فلزات} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه فلزات در محلول و غلظت آن بعد از انجام آزمایش می باشد. جهت اطمینان از صحت نتایج، هر آزمایش سه بار تکرار شد.

۳. نتایج

۳.۱ اثر pH محلول بر میزان جذب یون فلزات سنگین

نتایج مربوط به اثر افزایش pH اولیه پساب‌های ساختگی بر مقدار جذب یون فلزات توسط نانوکامپوزیت کیتوزان-رس در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در شکل دیده می‌شود، در زمان تماس ثابت (۱۲۰ دقیقه) و غلظت و حجم ثابت (غلظت ۴۰ ppm و

در این مطالعه از پساب‌های ساختگی تحت شرایط آزمایشگاهی استفاده شد. برای تهیه محلول فلزی mg/l ۱۰۰۰ فلزات سنگین مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها از محلول تیترازول آماده که حاوی نمک فلزات می باشد، استفاده شد (Ansari *et al.*, 1999). محلول تیترازول موجود با دقت در بالن ژوژه به حجم ml ۱۰۰۰ رسانده شده و از این محلول برای ساخت غلظت‌های پایین‌تر در آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

۴.۲ آزمایش‌های جذب

آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته و در ارلن ۱۰۰ ml شامل ۵۰ ml محلول فلزات سنگین در سرعت (۱) rpm ۱۲۰، غلظت ۴۰ ppm فلزات سنگین و در دمای محیط انجام گرفت. جهت تعیین اثر pH، پساب‌هایی با اسیدیته ۳، ۵، ۶، ۸ و با غلظت ۴۰ ppm از فلزات (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Pb) و حجم ۵۰ میلی لیتر در ۴ ارلن جداگانه ساخته شدند. برای تنظیم اسیدیته در محدوده مورد نظر از محلول سود (NaOH) ۰/۱ مولار و اسید کلریدریک (HCl) ۰/۱ مولار (Zulkali *et al.*, 2006) استفاده شد. ۰/۵ گرم جاذب به هر ارلن اضافه شد و مخلوط جاذب و پساب ساختگی با اسیدیته معین به مدت دو ساعت روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm قرار گرفت. در نهایت به منظور محاسبه درصد جذب فلزات سنگین، مخلوط پساب ساختگی و جاذب با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ از یکدیگر جدا و به وسیله دستگاه جذب اتمی غلظت نهایی یون فلز سنگین

دمای ثابت 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد و مقدار جاذب 0.5 گرم با گذشت زمان، درصد جذب نیز افزایش می‌یابد. نرخ جذب یون‌های فلزات سنگین در زمان‌های اولیه سریع بود، و به تدریج و با گذشت زمان درصد جذب نیز کاهش می‌یابد و پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت می‌گردد. بیشترین مقدار جذب بعد از گذشت 120 دقیقه اتفاق افتاد.

۴. بحث و نتیجه گیری

بر اساس نتایج به دست آمده در شرایط تعیین شده، مشخص گردید که با افزایش اسیدیته پساب ساختگی، درصد جذب فلزات سنگین (Al, Cd, Co, Cu, Fe) و Pb) توسط نانوکامپوزیت کیتوزان - رس افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار جذب در pH بین ۷-۵ رخ داد که به این علت است که در pH کمتر از ۳ ذرات کیتوزان حل می‌شود و در pH بالاتر از ۷، یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند. مقدار pH به عنوان یک پیراسنجه مهم شمرده می‌شود که بر واکنش‌های شیمیایی و زیستی در فاضلاب‌ها تاثیر می‌گذارد (Zhang and Frankenberger, 2003). وابستگی جذب سطحی به pH، به دلیل رقابت برای مکان‌های سطحی میان یون‌های فلزی و یون‌های هیدروژن است (Kurniawan et al., 2006). در pH کمتر از سه ذرات کیتوزان حل می‌شود و در pH بالاتر از هفت، یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند (Macafee et al., 2001). همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد حذف یون‌های فلزی با افزایش pH، افزایش می‌یابد، این امر بدین صورت قابل توضیح است که افزایش در حذف فلز با افزایش pH می‌تواند بر

حجم 50 میلی‌لیتر) از پساب، مقدار دمای ثابت 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد و مقدار ماده جاذب 0.5 گرم، با افزایش مقدار pH، درصد جذب فلزات افزایش می‌یابد. برای فلزات Al, Co و Fe نرخ جذب در pH بین ۳ تا ۵ افزایش و سپس به تدریج کاهش می‌یابد. درصد جذب برای فلز مس از pH برابر ۳ تا pH=۶ افزایش و سپس به تدریج کاهش یافت. بیشترین میزان جذب برای فلز Pb و Cd در pH بین ۵ تا ۶ انجام شد.

۲.۳ اثر مقدار جاذب بر میزان جذب یون فلزات

سنگین

شکل ۲ تاثیر جرم جاذب را بر راندمان جذب یون‌های فلزی نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب از 0.2 گرم به 0.8 گرم در pH برابر با ۵، غلظت 40 ppm، حجم 50 میلی‌لیتر، زمان تماس 120 دقیقه و دمای ثابت 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد، راندمان جذب برای فلزات سنگین (Al, Cd, Co, Cu, Fe) و Pb) افزایش می‌یابد.

۳.۳ اثر زمان تماس بر میزان جذب یون فلزات

سنگین

یکی دیگر از عواملی که می‌تواند بر جذب یون فلزات از محلول ساختگی تاثیر گذارد، زمان تماس است. زمان تماس بیانگر سرعت جذب می‌باشد، به همین جهت یک پارامتر مهم در کاربرد عملی یک جاذب می‌باشد. شکل ۳ اثر زمان تماس را بر درصد جذب یون فلزات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در غلظت اولیه 40 ppm، حجم 50 میلی‌لیتر، در pH ثابت برابر ۵،

اساس کاهش در رقابت‌های بین پروتون و کاتیون‌های فلزی برای گروه عاملی مشابه و کاهش در بار سطحی مثبت، که منجر به دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های سطح و فلز می‌شود، باشد. جذب یون‌های فلزی مقدار زیادی به پروتونه شدن و یا غیرپروتونه شدن گروه‌های آمین و کربوکسیلیک موجود در ذرات کیتوزان وابسته می‌باشد. کاتیون‌های فلزی توسط گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل کیتوزان جذب می‌شود. در pH پایین رقابت بیشتری بین یون های H^+ موجود در محلول و یون فلز سنگین برای تشکیل پیوند با گروه های عاملی وجود داشته، در نتیجه جذب یون توسط جذب کاهش می‌یابد (Laus et al., 2010, Sreejalekshmi et al., 2009, Cho et al., Khalek et al., 2012). همچنین در تحقیقات 2012 و Kanchana et al., 2012 نیز در تحقیقات خود که به بررسی تاثیر pH اولیه بر میزان جذب یون‌های فلزی توسط کیتوزان پرداختند، به نتایج مشابهی دست یافتند. همان گونه که اشاره شد، گروه‌های آمین موجود در سطح کاتالیست در pH اسیدی پروتونه شده و جایگاه‌های فعال برای جذب یون‌های فلزی با یون‌های پروتون اشغال می‌گردد و این امر سبب می‌گردد که میزان جذب در محیط اسیدی کاهش یابد.

یکی از پارامترهایی که به شدت ظرفیت جذب بیولوژیکی را تحت تاثیر قرار می‌دهد، مقدار جذب می‌باشد. با افزایش مقدار جذب تعداد جایگاه‌های قابل دسترس افزایش یافته و کارایی جذب برای حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج آزمایش مشخص شد که با افزایش مقدار ماده جذب به دلیل افزایش سطح تماس جذب، درصد حذف فلزات (Al،

با افزایش مدت زمان تماس ذرات جذب با محلول حاوی یون‌های فلزی، درصد جذب نیز افزایش می‌یابد و در مدت زمان ۱۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه بیشترین مقدار جذب یون‌های فلزی رخ داد و سپس به تدریج با افزایش مدت زمان به حالت تعادل می‌رسد. این امر به این دلیل است که در زمان‌های اولیه تماس، مکان‌های خالی بر سطوح جذب برای جذب فلزات وجود داشته و با گذشت زمان به تدریج این مکان‌ها اشغال شده و منجر به پس زدن فلز از سطح جذب و کاهش فرآیند جذب می‌شود (Saravanane et al., 2002). Dahe Fan et al., 2006, Kanchana et al., 2012, Prakash et al., 2012 گزارش کردند که با افزایش زمان تماس راندمان حذف یون فلزات افزایش یافته و در زمان‌های تماس اولیه بیشترین درصد جذب صورت می‌گیرد و بعد از آن به آهستگی افزایش خواهد یافت که احتمالاً ناشی از عمل دفع یون فلز توسط جذب می‌باشد.

نتایج بدست آمده با مطالعات انجام شده در گذشته نیز هم‌خوانی دارد. Bassi et al., 2012 و Wan cho et al., 2000 طی مطالعات خود گزارش کردند که کیتوزان، توانایی بالایی در حذف فلزات مس، کادمیوم، سرب از محلول آبی را دارد. علاوه بر این مطالعات صورت گرفته توسط Cervera et al., 2003 نشان داد، اضافه کردن خاک رس به کیتوزان سبب ایجاد یک غشا ساده، بهبود ثابت گرمایی و کاهش میزان تبلور شده

اقتصادی مقرون به صرفه است بلکه بکارگیری دو پلیمر کیتین و کیتوزان در صنایع مختلف به ویژه در زمینه مهندسی آب و فاضلاب به جای استفاده از انواع مواد شیمیایی ناسازگار با محیط زیست گامی موثر در حل مشکلات محیط زیستی جوامع انسانی و رشد اقتصادی کشور به شمار می رود. طبق نتایج این مقاله کاربرد کیتوزان در بخش تصفیه خانه های صنایع توصیه می گردد، زیرا از یک سو استفاده از ضایعات آبریان به منظور تصفیه پساب نسبت به سایر روش های حذف مانند اسمز معکوس، رزین های تعویض یون، ته نشینی شیمیایی و ... بسیار کارا می باشد و از سوی دیگر منجر به سالم نگاه داشتن آب های سطحی که عمده ترین منابع آب آشامیدنی است، می گردد.

است. کیتوزان به تنهایی در pH اسیدی ناپایدار بوده، خاک رس اضافه شده به این ترکیب به عنوان یک جاذب کار می کند و این به علت عملکرد گروه OH است.

در ایران تولید کیتین و کیتوزان از پوسته خرچنگ، لابستر و میگو گزارش گردیده است ولی در حال حاضر به دلایل متعددی هم چون هزینه زیاد جمع آوری و نگهداری مواد اولیه، فساد پذیری بالا، فصلی بودن صید این آبریان، کمبود و پراکندگی مقدار اندک کارگاه های فرآوری آبریان و ... تولید صنعتی از آنها صورت نمی گیرد در حالی که هزینه تولید این مواد در مقایسه با کاربردهای فراوان و کم نظیرشان پایین است. استخراج کیتین از ضایعات سخت پوستان صید شده در آب های شمال و جنوب کشورمان نه تنها از نظر

References

Amit, B., Mika, S., 2009. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for detoxification of water and wastewater- A short review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152, 26–38.

Ansari, M.H., Deshkar, A.M., Kelkar, P.S.D.M., Dharmadhikari, M.Z., Hasan, R., 1999. Parameters *Water Sciences Technology*. 40(7)1, 109-119.

Asrari, E., Tavallali, H., Hagshenas, M., 2010. Removal of Zn(II) and Pb(II) ions Using Rice Husk in Food Industrial Wastewater. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 14(4), 159-162

Bailey, S.E., Olin. T.J., Bricka. R.M., Adrian. D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33, 2469-2479

Bassi, R., Prasher, S.H.O., Simpson, B. K., 2000. Removal of selected metal ions from aqueous solutions using chitosan flakes. *Seraration Science and Technology* 35,547-560

Bishnoi, N.R., M. Bajaj, Sharma, N., Gupta, A., 2004. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology* 91, 305-307.

Cervera, M.L., Arnal, M.C., Guardia, M.D.L., 2003. Removal of heavy metals by using adsorption on alumina or chitosan. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375(6), 820–825.

- Chang, K. L., Tsai, G., 1997. Response surface optimization and kinetics of isolating chitin from pink shrimp (*Solenocera melantho*) shell waste. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 45(5), 1900-1904.
- Cho, D.W., Jeon, B.H., Chon, C.M., Kim, Y., Schwartz, F.W., Lee, E.S., 2012. A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chemical Engineering Journal*, 654-662.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085.
- Fan, D., Zhu, X., Xu, M., Yan, J., 2006. Adsorption of Cr(VI) by Chitosan coated Montmorillonite. *Journal of Biological Sciences* 6(5), 941-945.
- Habraken, W.J.E.M., Wolke, J.G.C., Jansen, J.A., 2007. Ceramic composites as matrices and scaffolds for Drug delivery in tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews* 59, 234-248.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Reis, R.L., Mano, J.F., 2005. Graft copolymerized chitosan—present status and applications. *Carbohydrat Polymers* 62, 142-158.
- Kadaverlu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresources Technology* 76, 63-65.
- Kanchana, V., Gomathi, T., Geetha, V., Sudha, P. N., 2012. Adsorption analysis of Pb (II) by nanocomposites of chitosan with methyl cellulose and clay. *Der Pharmacia Letter* 4(4), 1071-1079.
- Khalek, M.A., Mahmoud, G.A., El-Kelesh, N.A., 2012. Synthesis and characterization of poly-methacrylic acid grafted chitosan-bentonite composite and its application for heavy metals recovery. *Chemistry and Materials Research* 2(7), 1-13.
- Kurniawan, T.A., Chan, Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118, 83-98.
- Larson, V. J., and Schierup, H. H., 1981. The use of straw for removal of metals from wastewater. *Journal of Environmental Quality* 10(2), 188-193.
- Laus, R., Costa, T. G., Bruno S., Valfredo, T.F., 2010. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 183, 233-241.
- Mcafee, B.J., Gould, W.D., Nadeau, J.C., Costa, C.A., 2001. Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus Oryzae*. *Separation Science and Technology* 36(14), 3207-3222.
- Periasamy, K., Namasivayam, C., 1995. Removal of Ni (II) from from aqueous solution and Nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls. *Waste Management* 15, 63-68.
- Prakash, N., Sudha, P.N., Renganathan, N.G., 2012. Copper and cadmium removal from synthetic industrial wastewater using chitosan and nylon 6. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 2930-2941.
- Qi, L., Xu, Z., 2004. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles, Colloids and Surface. *Physicochemical and Engineering Aspects* 251, 183-190.
- Radian, A., Mishael, Y.G., 2008. Characterizing and designing polycation-clay nanocomposites as a basis for imazapyr controlled release formulation. *Environmental Science & Technology* 42(5), 1511-1516.
- Sairam, C., Viswanathan, N., Meenakshi, S., 2009. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials* 163, 618-624.

Saravanane, R., Sundararajan, T., Sivamurthyreddy, S., 2002. Efficiency of chemically modified low cost adsorbents for the removal of heavy metals from wastewater: A comparative study. *Indian Journal of Environmental Health* 44(2), 78-87.

Shukla, S.R., Pai, R.S., 2005. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibers. *Bioresource Technology* 96, 1430-1438.

Sreejalekshmi, K.G., Anoop, K., Anirudhan, T.S., 2009. Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1506-1513.

Tseng, F. C., Juang, T. S., 2001. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *Journal of Hazardous Materials* 81, 167-177.

Wang, S., Wu, H., 2006. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* B136, 482-501.

Wang, S.F., Shen, L., Tong, Y.J., Chen, L., Phang, I.L., Lim, P.Q., Liu, T.X., 2005. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability* 90(1), 123-131.

Zadaka, D., Nir, S., Radian, A., Mishael, Y.G., 2009. Atrazine removal from water by polycation-clay composites: effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. *Water Research* 43(3), 677-683.

Zhang, Y., Frankenberger, W.T., 2003. Factors affecting removal of selenate in agricultural drainage water utilizing rice straw. *Science of the Total Environment* 305, 207-216.

Zulkali, M.M.D., Ahmad, A.L., Norulakmal, N.H., 2006. *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution. *Bioresource Technology* 97, 21-25.

Removing Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Chitosan – Clay Nanocomposites

Zeynab Rahimizadeh¹, Amir Hossein Hamidian^{2*}, Seyed Vali Hosseini³

1. M.Sc., Department of Environment, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2. Associate Professor, Department of Environment, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

3. Associate Professor, Department of Fisheries and Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: 29-Dec.-2014

Accepted: 9-Jul-2014

Abstract

During the recent years, production of biological polymers has been considered as a tool for absorbing heavy metals. This is because of their non-toxicity properties and accessibility in the environment as well as their low price. Chitosan biological polymer has showed an extraordinary capability in coagulation and flocculation of suspended and colloidal particles, absorption of dissolved grease and oil and heavy metals. In this study, removing heavy metals (Al, Cd, Co, Cu, Fe and Pb) ions from aqueous solutions using chitosan – clay nanocomposites was investigated. After the addition of the absorbent into the reaction environment, parameters including absorption percentage of heavy metals (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Pb) by chitosan-clay absorbent in acidities, contact time and the amount of absorbent matter were investigated. According to the results, by increasing pH of the solution, the adsorption of the metal ions was increased and the maximum adsorption occurred in pH 5 to 6. Absorption percentage had proportion with contact time: by increasing contact time, absorption percentage increased and reached equilibrium state after 3 hours. Also absorption percentage had proportion with the amount of the absorbent. By increasing the absorbent amount into the solution, metal absorption percentage was increased. So it can be concluded that chitosan-clay nanocomposites has a good ability in removing heavy metals (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Pb) from solution.

Keywords: Heavy metal, Nanocomposite, Chitosan, Clay, Adsorption, Aqueous solution

* Corresponding Author, Tel: +989124774245

Email: a.hamidian@ut.ac.ir