

A Review on Natural Adsorbents/ Nano-adsorbents Based on Chitosan for Removal of Metal Contaminants from Water

Mohammad Hossein Noori Shamsi, Mostafa Jafari*
and Mohammad Shahin

Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Nano Technology Research Group, Fars Branch, Shiraz, Iran.

*Corresponding Author, Email: m.jafari@acecr.ac.ir

Received: 12/5/2018

Revised: 31/10/2018

Accepted: 1/11/2018

Abstract

Water contamination is one of the most important challenges involved in the human health and environment. In particular and due to the high growth of industry, the contamination by heavy metals is very worrying and of much concern. Heavy metals can provide the incidence of many dangerous diseases especially different types of cancers. During the recent years, chitosan and chitosan nanoparticles and their derivations have attracted many researches on adsorption of contaminants especially heavy metals, due to their content of OH and NH₂ groups, non-toxicity, low cost and availability. In this review paper, preparation of chitosan, chitosan nanoparticles and kinds of modified chitosan have been investigated and their applications in heavy metals adsorption process from aqueous solutions have been briefly outlined. The effect of significant parameters on the adsorption process such as chitosan crystallization, the concentration of adsorbent, the initial concentration of heavy metals, process time, solution pH, and temperature as well as isotherm and adsorption kinetics have been investigated. Then the response surface methodology (RSM) has been explained and common methods for optimizing the adsorption process parameters for heavy metals have been examined. Finally, recycling and reuse of chitosan-based adsorbents in the absorption process have been evaluated.

Keywords: Chitosan, Chitosan Nanoparticles, Heavy Metals, Isotherms and Adsorption Kinetics, Response Surface Methodology.

مروری بر جاذب‌ها و نانوجاذب‌های طبیعی کیتوسان مورد استفاده در حذف آلاینده‌های فلزی آب

محمد حسین نوری شمسی، مصطفی جعفری* و محمد شاهین
کارشناس ارشد، گروه نانو تکنولوژی، معاونت پژوهشی جهاد
دانشگاهی فارس، شیراز، ایران.

* نویسنده مسئول، ایمیل: m.jafari@acecr.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۲

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۷/۰۸/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۱۰

چکیده

آلودگی آب از مهم‌ترین چالش‌های پیشرو بر سلامتی انسان و محیط زیست است. در این بین آلودگی ناشی از فلزات سنگین به سبب رشد روزافزون صنایع بسیار نگران‌کننده بوده و مورد توجه قرار دارد. فلزات سنگین می‌توانند زمینه بروز بسیاری از بیماری‌های خطرناک به‌ویژه انواع سرطانها را فراهم سازند. کیتوسان، نانوذرات کیتوسان و مشتقات آنها به‌علت دارا بودن گروه‌های OH و NH₂، غیرسمی بودن، قیمت پایین و در دسترس بودن در طی سال‌های اخیر برای جذب سطحی آلاینده‌ها مخصوصاً فلزات سنگین، توجه بسیاری از محققین را به‌خود جلب کرده‌اند. در این مقاله مروری، آماده‌سازی کیتوسان، نانوذرات کیتوسان و انواع کیتوسان اصلاح‌شده بررسی شده و کاربردهای آن در فرایند جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی به‌طور خلاصه آورده شده است. تأثیر پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب نظیر بلوری شدن کیتوسان، میزان غلظت جاذب، غلظت اولیه فلزات سنگین، زمان فرایند، pH محلول و دما و همچنین ایزوترم و سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ادامه روش پاسخ سطح توضیح داده شده و روش‌های متداول برای بهینه‌یابی پارامترهای فرایندی جذب سطحی برای فلزات سنگین استفاده شده است. در نهایت بازیابی جاذب‌های بر پایه کیتوسان و استفاده مجدد از آنها در فرایند جذب نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: کیتوسان، نانوذرات کیتوسان، فلزات سنگین، ایزوترم و سینتیک جذب، روش پاسخ سطح.

قرار دارد (Dabrowski, 2001).

به طور کلی جاذب ایده‌آل برای حذف یون‌های فلزات سنگین باید دارای ویژگی‌هایی نظیر سطح ویژه بزرگ، ظرفیت جذب بالا، حجم و اندازه ذرات بالا، ثبات مکانیکی، سازگاری دسترسی آسان، سهولت بازسازی، کم‌هزینه بودن، سازگاری با محیط‌زیست و انتخاب‌پذیری بالا باشد (Marković et al., 2015). اغلب جاذب‌های رایج، ظرفیت جذب و میزان جداسازی پایین و قابلیت انتخاب پذیری کمی دارند. بنابراین ساخت جاذب‌های با ظرفیت جذب بالا امری بسیار ضروری است.

کیتوسان یکی از این جاذب‌های طبیعی و زیست‌سازگار با کارایی بالا و مؤثر برای جذب فلزات سنگین است. مطالعات بسیاری در زمینه به‌کارگیری کیتوسان در حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی منتشر شده است. کیتوسان نه تنها موجب حذف یون‌های سمی Cd و Pb از آب می‌شود، بلکه قادر به حذف ایزوتوپ‌های رادیواکتیو مانند کبالت-60 از فاضلاب‌های هسته‌ای نیز هست. همچنین کیتوسان می‌تواند سبب کاهش یون‌های فلزی نامطلوب، هر چند بی‌ضرر، نظیر Fe (II) از آب آشامیدنی شود که سبب ایجاد خواص نامطلوب ارگانولپتیکی در آب می‌شود (Muzzarelli et al., 1989).

Gamage and Shahidi (2007) به بررسی حذف یون‌های فلزی (Zn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Fe(II), Hg(II)) از فاضلاب معدن روی پرداختند. آن‌ها نشان دادند که pH 7 بیشترین قابلیت کیلیت‌سازی یون‌ها را در مقایسه با pH 5 و 6 فراهم می‌کند که به دلیل دسترسی بیشتر گروه‌های آمینی در pH‌های بالاتر است.

Liu et al. (2010) با استفاده از سیستم کیتوسان / نانو آهن صفر به مطالعه حذف کروم (IV) موجود در فاضلاب پرداختند. مکانیسم حذف شامل جذب فیزیکی کروم (IV) در سطح یا درون دانه‌های کیتوسان به دلیل حضور گروه‌های آزاد آمینی و هیدروکسیل است و متعاقباً واکنش بین کروم (IV) و نانوذرات آهن صفر که موجب کاهش کروم (IV) به کروم (III) می‌شود. نرخ کاهش با افزایش دما و مقدار نانو آهن صفر افزایش می‌یابد. در حالی که، افزایش مقدار اولیه کروم (IV) و pH موجب کاهش آن می‌شود.

Rorrer et al. (1993) حداکثر ظرفیت جذب Cd^{2+} توسط کیتوسان مغناطیسی متخلخل با قطر دانه‌های 1 mm و 3 mm

در سال‌های اخیر، آلودگی آب به یک مشکل فراگیر و نگرانی عمیق تبدیل شده است که با افزایش روز افزون جمعیت و فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی مختلف میزان آلودگی آب‌ها به صورت فزاینده‌ای افزایش یافته است (Fan et al., 2017). اغلب صنایع با توجه به مشکلات اقتصادی و فرهنگی، بدون رعایت ملاحظات زیست‌محیطی با تخلیه پساب سمی و شیمیایی حاوی فلزات سنگین در چاه جاذب یا داخل کانال‌های آب سطحی باعث آلودگی شدید سفره‌های آب زیرزمینی و سطحی شده و مسائل و مشکلات عدیده‌ای را برای شهروندان مناطق ایجاد نموده است (Igberase et al., 2017; Reddy and Lee, 2013). یکی از خطرناک‌ترین صنایع دارای فلزات سنگین، صنایع آب‌کاری است. این فلزات به‌طور گسترده در این صنایع وجود داشته و غلظت‌های کم آن باعث سردرد، سرگیجه، حالت تهوع و ... و در غلظت‌های بالاتر می‌تواند باعث بروز سرطان‌های ریه، مجاری تنفسی و استخوان و ... شود (Nuhoglu et al., 2011; Al Othman et al., 2002).

حذف آلودگی‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های در حال حاضر برای انسان‌ها است. فلزات سنگین از قبیل نیکل، آرسنیک و کروم و ... می‌توانند بسیار سمی و سرطان‌زا باشند. آن‌ها با محیط‌زیست سازگار نبوده و در موجودات زنده انباشته می‌شوند. بنابراین از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های آب به‌شمار می‌آیند.

فرآیند جذب از بهترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین به‌شمار می‌رود که دارای مزیت‌هایی از جمله کاربرد ساده و مؤثر، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، عدم تولید لجن، امکان احیاء ماده جاذب و هزینه کم (در صورت استفاده از جاذب‌های طبیعی و ارزان) نسبت به سایر روش‌های تصفیه است (Nithya et al., 2016; Rahimi et al., 2015). امروزه از جذب به‌طور گسترده‌ای در فرآیندهای صنعتی برای تصفیه فاضلاب‌های مختلف استفاده می‌شود. از جمله کاربردهای صنعتی جذب می‌توان به جداسازی آلاینده‌های نفتی از آب، جداسازی مخلوط سیال‌ها از هم، خنثی‌سازی گازهای ناشی از مواد زائد و ... اشاره کرد. پدیده جذب برای جداسازی مواد سمی، موادی که توسط دیگر فرآیندهای تصفیه به سختی جداسازی می‌شوند و یا موادی که غلظت کمی در پساب دارند، بسیار مورد توجه

همراه پارامترهای تأثیرگذار روی فرایند جذب آنها مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرد.

۲- کیتوسان

۱-۲- معرفی و کاربردها

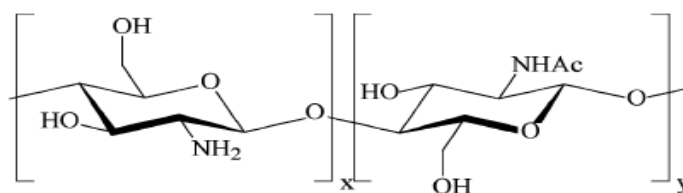
کیتوسان یک ماده تجدیدپذیر بوده که توسط N-دی استیلیشن کیتین (دومین پلیمر فراوان در طبیعت) تهیه می‌شود و بیشترین قابلیت کیلیت‌سازی را در بین پلیمرهای طبیعی حاصل شده از فرآوری غذاهای دریایی دارد (Becker et al., 2000). این ماده دارای خواص ویژه‌ای در جذب فلزات سنگین است که از گروه‌های آمینو و هیدروکسیل برخوردار بوده و سمیت کمی دارد (Igberase et al., 2017; Saber-Samandari et al., 2014). کیتوسان از حلالیت کمی در محیط‌های آبی (در شرایط خنثی و قلیایی) و بسیاری از حلال‌های آلی برخوردار است. در حال حاضر کیتوسان به دلیل مجموعه‌ای از خواص شامل سمیت بسیار کم، هزینه فرآوری پایین، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و خواص آنتی‌باکتریال کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف از جمله پزشکی، داروسازی، فرایندهای جذب سطحی و غیره دارد (Saber-Samandari et al., 2014). در شکل ۱ ساختار شیمیایی کیتوسان نشان داده شده است.

۲-۲- انواع جاذب‌های بر پایه کیتوسان

همانطور که اشاره شد کیتوسان می‌تواند به‌عنوان جاذب در حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد. این جاذب‌ها می‌توانند به‌شکل مواد ترکیبی برپایه کیتوسان نظیر کامپوزیت‌ها و نانو کامپوزیت‌های کیتوسان، کیتوسان‌های اصلاح شده با عوامل شیمیایی و ذرات مغناطیسی به کار برده شوند. در جدول ۱ چند مورد از مطالعات اخیر انجام شده روی جاذب‌های پایه کیتوسان مشاهده می‌شود.

را به ترتیب ۵۱۸ mg/g و ۱۸۸ mg/g گزارش کردند. با کاهش قطر ذرات، فاصله توزیع یون‌های کادمیم در ماتریس متخلخل کاهش می‌یابد. در نتیجه حجم داخلی بیشتری در دسترس یون‌های کادمیم قرار می‌گیرد. به‌طور مشابه در مطالعه‌ای دیگر نشان داده شد که تعداد سایت‌های فعال جذب در کیتوسان با کاهش اندازه ذرات، افزایش می‌یابد (Huang et al., 1996).

(Luo et al., 2015) با ساخت میکروکره‌های هیبریدی کیتوسان- سلولز- نانو ذرات Fe_2O_3 متخلخل نشان دادند که در محلول‌های آبی چند فلزی دارای سرب (II)، کادمیم (II) و مس (II)، یون Pb^{2+} دارای بیشترین انتخاب‌پذیری و یون Cu^{2+} دارای کمترین انتخاب‌پذیری است. در مطالعه‌ای دیگر، Li و همکارانش با ساخت یک کامپوزیت چندعاملی کیتوسان- اکسید گرافن- سولفیدریل، سیستم جدیدی برای حذف یون‌های سرب (II)، کادمیم (II) و مس (II) از محلول‌های چند فلزی پیشنهاد دادند. سیستم آن‌ها شامل گروه‌های عاملی -OH، -COOH، -SH و $-NH_2$ است که موجب تغییر ظرفیت جذب در جاذب می‌شود. گروه‌های آمینی موجب افزایش ظرفیت جذب یون‌های سرب (II) و مس (II) می‌شود. گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل برای جذب یون‌های سرب (II)، روی (II) و مس (II) موثرند و گروه‌های سولفیدریل نیز به‌منظور افزایش توانایی جذب سرب (II)، کادمیم (II) و مس (II) مورد استفاده قرار می‌گیرند. پژوهشگران دریافتند که حداکثر ظرفیت جذب در محلول سه‌تایی مربوط به یون Cd^{2+} و کمترین ظرفیت جذب مربوط به یون Pb^{2+} است. در حقیقت، میزان جذب تحت تأثیر پارامترهای متعددی از قبیل خواص فیزیکوشیمیایی جاذب، اثرات الکترواستاتیکی، دسترسی سایت‌های فعال در محلول، ساختار متخلخل و ثابت پایداری جهت برهم‌کنش با سطح جاذب است (Li et al., 2015). در این مطالعه انواع جاذب‌های بر پایه کیتوسان به



شکل ۱- ساختار شیمیایی کیتوسان (Bodnar et al., 2005)

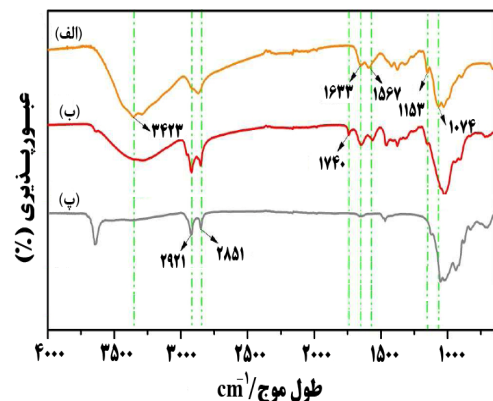
جدول ۱- مطالعات انجام شده برای جذب سطحی فلزات سنگین توسط جاذب‌های بر پایه کیتوسان

مرجع	ایزوترم جذب	مدل سینتیکی	آلاینده	مشخصه یابی	نام جاذب
Gogoi et al. (2016)	لانگمویر، فرندلیچ	شبه درجه اول، شبه درجه دوم	As(V)	SEM, XRD, TEM, FT-IR	نانوکامپوزیت کیتوسان/ نانو خاک رس
Igberase et al. (2017)	-	-	Cr(VI)	XRD, TGA, FT-IR	کیتوسان پیوند داده شده با گلوکارآلدئید
Nithya et al. (2016)	لانگمویر و فرندلیچ	شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای	Cr(VI)	FT-IR, XRD, SEM	نانوکامپوزیت کیتوسان/ سیلیکاژل
Rahimi et al. (2015)	-	-	Pb(II)	SEM, FT-IR	نانوکامپوزیت کیتوسان/ FeOOH
Saber-Samandari et al. (2014)	لانگمویر، فرندلیچ و تمکین	شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الویج و نفوذ بین‌ذره‌ای	Pb(II)	SEM, FT-IR	نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن-هیدروکسی آپاتیت
Sheshmani et al. (2015)	لانگمویر و فرندلیچ	-	Pb(II)	FT-IR, XRD, SEM	نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کیتوسان/FeOOH
Zavareh et al. (2015)	لانگمویر و فرندلیچ	شبه درجه اول و شبه درجه دوم	As(III)	SEM, XRD, FT-IR, BET	نانوکامپوزیت مس-کیتوسان/آلومینا
Becker et al. (2000)	-	-	Ni(II), Zn(II), Cd(II)	-	مشتقات کیتوسان
Jansson-ChARRIER et al. (1996)	لانگمویر و فرندلیچ	نفوذ بین‌ذره‌ای و نفوذ خارجی	V(IV)	-	کیتوسان
Kyzas et al. (2009)	-	نفوذ بین‌ذره‌ای	Cu(II), Cr(VI)	FT-IR	مشتقات کیتوسان
Qi and Xu (2004)	لانگمویر و فرندلیچ	-	Pb(II)	ESEM, AFM, XRD, FT-IR	نانوکامپوزیت کیتوسان
Alizadeh et al. (2018)	لانگمویر و فرندلیچ	شبه درجه اول، شبه درجه دوم و لانگمویر-هینشلوود	Cd(II)	FE-SEM, FT-IR, XRD, EDX	نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان/EDTA/TiO ₂
Fan et al. (2017)	لانگمویر و فرندلیچ	-	Pb(II), Cu(II)	SEM, XRD, FT-IR	تترا اتیل پنتامین اصلاح شده با کیتوسان/CoFe ₂ O ₄
Gokila et al. (2017)	لانگمویر و فرندلیچ	شبه درجه اول و شبه درجه دوم	Cr(VI)	XRD, FT-IR, SEM, DSC	نانوکامپوزیت آلجینات/ کیتوسان
Kumar and Jiang (2016)	لانگمویر و فرندلیچ	شبه درجه اول و شبه درجه دوم	As(III), As(V)	XRD, TEM, TGA, FT-IR, SEM, EDX, XPS	کیتوسان عامل‌دار شده با اکسید گرافن
Li et al. (2017)	لانگمویر، فرندلیچ و تمکین	شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الویج	Cu(II)	SEM, BET, XRD, FT-IR, TGA, VSM	کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی
Maity and Ray (2018)	لانگمویر و فرندلیچ	-	Pb(II), Cd(II)	SEM, EDX, XRD, NMR, FT-IR, TGA	کیتوسان پیوند داده شده با اسید پلی متاکریلیک و نانولوله‌های کربنی
Sutirman et al. (2018)	لانگمویر و فرندلیچ	-	Cu(II)	FT-IR, NMR, SEM, BET, EDX	کیتوسان پیوند داده شده با پلی وینیل پیرولیدون
Wang et al. (2016)	لانگمویر و فرندلیچ	شبه درجه اول و شبه درجه دوم	Pb(II)	SEM, FT-IR, XRD	کیتوسان پوشش داده شده با اکسید گرافن
Xie et al. (2015)	لانگمویر، فرندلیچ و تمکین	شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای	Cu(II), Cd(II)	XRD, SEM, TEM, FT-IR, TGA, XPS	کامپوزیت کیتوسان/OREC-Fe ₃ O ₄
Zhang et al. (2016)	لانگمویر و فرندلیچ	شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای	Cr(VI)	SEM, XRD, TEM, FT-IR	کامپوزیت کیتوسان/ اکسید گرافن اصلاح شده

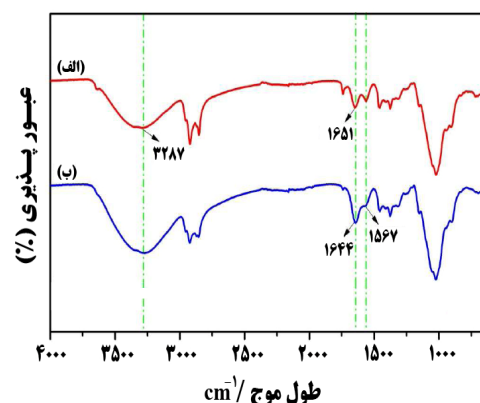
۲-۳- شناسایی کیتوسان

۲-۳-۱- طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

(Xie et al., 2015) در کار خود از آزمون FTIR برای شناسایی جاذب کیتوسان/OREC-Fe₃O₄ استفاده کردند که OREC یک نوع خاک رس با قابلیت جذب بالا است. در طیف مربوط به کیتوسان خالص (شکل ۲)، وجود پیک پهن در ناحیه ۳۴۲۳ cm⁻¹ هم‌پوشانی ارتعاش کششی O-H و N-H را نشان داده و پیک‌های جذبی در ناحیه‌های ۱۶۳۳ cm⁻¹ و ۱۵۶۷ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O و تغییر زاویه ای N-H هستند. دو پیوند پلی‌ساکارید در نواحی ۱۱۵۳ cm⁻¹ و ۱۰۷۳ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C-O است. برای OREC، پیوند کششی آب در ۳۶۴۴ cm⁻¹، ارتعاش کششی Si-O در ۱۰۲۵ cm⁻¹ و ارتعاش خمشی Si-O در ۲۹۲۱ cm⁻¹ و ۲۸۵۱ cm⁻¹ به ارتعاش مقارن و غیرمقارن CH₂ روی سطح OREC نسبت داده شده است. در



شکل ۲- طیف FTIR از (الف): کیتوسان، (ب): کیتوسان/OREC و (پ): کیتوسان/OREC-Fe₃O₄ (Xie et al., 2015)



شکل ۳- طیف FTIR از کیتوسان/OREC-Fe₃O₄ (الف) قبل و (ب) بعد از جذب فلزات مس و کادمیم (Xie et al., 2015)

مورد کیتوسان/OREC-Fe₃O₄، مشاهده شده است که پس از فرایند اصلاح سطح، اکثر موقعیت پیوندها ثابت بوده (مشابه ساختار کریستالی کیتوسان و OREC) که نشان‌دهنده حفظ ساختار کریستالی پس از فرایند اصلاح سطح است.

شکل ۳ طیف FTIR، کیتوسان/OREC-Fe₃O₄ قبل و بعد از جذب مس (Cu) و کادمیم (Cd) را نشان می‌دهد. حضور پیک جذبی در ناحیه ۱۷۴۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N- بوده که در کیتوسان خالص مشاهده نشده است. بعد از جذب فلزات مس و کادمیم، ارتعاش پیوند آمینی در ۱۵۶۷ cm⁻¹ به صورت ضعیف تری نمایان شده که نشان می‌دهد گروه‌های آمینی گروه‌های اصلی جذب هستند (Xie et al., 2015).

۲-۳-۲- طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

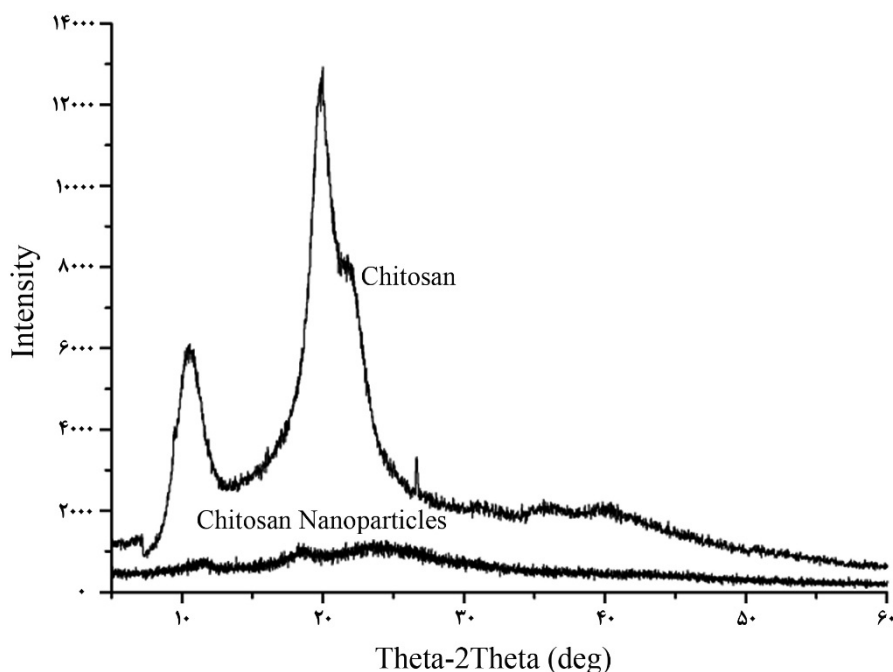
شکل ۴ طیف XRD کیتوسان و نانوکیتوسان تهیه شده توسط Qi and Xu (2004) را نشان می‌دهد. دو پیک قوی در ۲θ، ۱۰/۴° و ۸/۲۱° مربوط به شبکه بلوری کیتوسان است. پیک ۲θ حدود ۲۲° مربوط به شکل تاندونی کیتوسان است. در مورد نانوذرات کیتوسان هیچ‌گونه پیک دیده نمی‌شود که نشان می‌دهد بلورهای کیتوسان این مطالعه در حالت نانو شکسته شده و تشکیل کیتوسان آمورف می‌دهد (Qi and Xu, 2004).

۳- پارامترهای تأثیرگذار بر میزان جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌های بر پایه کیتوسان

پارامترهایی شامل ساختار بلوری کیتوسان، میزان جاذب، غلظت اولیه فلز سنگین، زمان فرایند، pH محلول و دما بر روی خصوصیات جذب سطحی جاذب‌های بر پایه کیتوسان تأثیرگذار هستند.

۳-۱- اثر ساختار بلوری کیتوسان

بلورینگی یک پارامتر کلیدی در دسترسی به سایت‌های داخلی جهت جذب آب و یون‌های فلزی به‌شمار می‌آید. بلورهای کیتوسان نقش محدود کننده‌ای در ظرفیت جذب فلزی دارند (Qi and Xu, 2004). (Piron and Domard (998) در مطالعه خود بر روی سه نمونه کیتوسان با بلورینگی متفاوت مشاهده کردند که نمونه کیتوسان با مقدار بلورینگی کمتر، موجب افزایش سرعت جذب با حداکثر پایداری ظرفیت می‌شود. (Piron)



شکل ۴- طیف XRD از کیتوسان و نانوکیتوسان (Qi and Xu, 2004)

کروم استفاده شد. در این مطالعه مشاهده شد که با افزایش میزان نانوذره از ۱ گرم تا ۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول و مدت زمان ۶۰ دقیقه، میزان جداسازی کروم از ۶۱ تا ۷۵ درصد افزایش یافت. (Shankar et al., 2014) میزان جداسازی ۳ فلز سنگین نیکل، مس و کروم با استفاده از کیتوسان پیوند داده شده با آکریلونیتريت را مقایسه کردند. با افزایش میزان جاذب از ۱ گرم به ۶ گرم، میزان درصد جداسازی برای هر سه فلز افزایش یافت. بیشترین میزان درصد جداسازی برای کروم در میزان ۶ گرم جاذب برابر ۸۴٪ و برای نیکل و مس به ترتیب در میزان جاذب ۵ گرم و ۶ گرم، ۸۱٪ و ۸۶٪ به دست آمد. در مطالعات دیگری توسط سایر محققان، نتایج مشابهی به دست آمد (Cho et al., 2012; Kumar et al., 2009; Liu et al., 2015; Zhang et al., 2014). (Zhou et al., 2009) در مطالعه جداسازی مس از محلول آبی با استفاده از کیتوسان اصلاح شده مغناطیسی با اسید ketoglutaric به نتایج جدیدی در مورد اثر میزان جاذب دست یافتند. آن‌ها در این مطالعه مشاهده کردند که با افزایش مقدار جاذب از صفر تا ۷ g/L، میزان جداسازی افزایش یافته و سپس با رسیدن به مقدار ۱۲ g/L، میزان جداسازی کاهش می‌یابد. دلیل این امر تجمع ذرات جاذب در غلظت‌های بالا گزارش شد. (Sheshmani et al., 2015) نیز در جداسازی سرب

et al. (1997) مشاهده کردند که روش خشک کردن انجمادی در تهیه کیتوسان میتواند میزان بلورینگی را محدود کند و ساختار غیرمترکمی فراهم آورد. این پدیده موجب افزایش سرعت سینتیکی جذب فلز می‌شود. در ساخت نانوذرات کیتوسان مطالعه فوق، مقدار بلورینگی کاهش یافته که به دلیل استفاده از روش خشک کردن انجمادی است و افزایش میزان جذب فلزی را به همراه دارد.

۳-۲- اثر مقدار جاذب

دستیابی به مقدار بهینه جاذب جهت رسیدن به بیشترین میزان برهم‌کنش ممکن بین فلزات سنگین و سایت‌های موجود روی جاذب ضروری است. معمولاً با افزایش میزان جاذب، میزان سایت‌های در دسترس برای آلاینده (فلزات سنگین) افزایش می‌یابد. در این حالت، تعداد برخورد بیشتری بین جاذب و آلاینده اتفاق افتاده و در نتیجه میزان حذف افزایش می‌یابد. (Qi and Xu, 2004) در مطالعه خود بر روی جداسازی سرب از محلول آبی با استفاده از نانوذرات کیتوسان مشاهده کردند که با افزایش میزان جاذب از ۲۰ mg تا ۵۰ mg، میزان ظرفیت جذب و جداسازی افزایش می‌یابد. در پژوهشی توسط Sivakami et al. (2013) از نانوذره کیتوسان اصلاح شده برای جداسازی

شده است (Jansson-Charrier et al., 1996; Kumar et al., 2009; Liu et al., 2015; Saber-Samandari et al., 2014; Sivakami et al., 2013; Zhou et al., 2009).

۳-۴- اثر پارامتر زمان

زمان در ارزیابی اقتصادی فرایند جذب نقش مهمی را ایفا میکند. معمولاً در ابتدای زمان فرایند، درصد جداسازی افزایش و سپس با افزایش زمان به مقدار ثابتی می‌رسد. فرآیند جذب سطحی معمولاً در دو مرحله اتفاق می‌افتد. در مرحله اول، جذب سطحی با سرعت قابل توجهی همراه بوده و سپس در مرحله دوم کاهش پیدا می‌کند. سرعت بالای مرحله اول به دلیل جذب فیزیکی و یا تبادل یون در سطح جاذب است. به عبارتی دیگر در جاذب‌ها تعداد مشخصی سایت فعال وجود دارد و هر سایت قادر به جذب تنها یک یون در سیستم تک‌لایه است. بنابراین جذب آلاینده توسط جاذب در ابتدا سریع است. از طرفی با گذشت زمان، دسترسی به این سایت‌ها کاهش یافته و سرعت جذب کم می‌شود. (Shankar et al., 2014)

مطالعه خود اثر زمان را برای ۳ فلز نیکل، کروم و مس بررسی و مشاهده کردند که با افزایش زمان تماس، میزان جداسازی افزایش می‌یابد. با افزایش زمان تماس میزان زمان در دسترس بودن این فلزات برای جاذب بیشتر شده و این فلزات بیشتر به سطح جاذب جذب خواهند شد تا واکنش جذب به تعادل برسد. نتایج این مطالعه نشان داد که برای نیکل با افزایش زمان از ۳۰ به ۳۰۰ دقیقه، میزان جداسازی از ۱۴٪ به ۶۲/۵٪ افزایش یافت و سپس با افزایش زمان تماس به ۳۶۰ دقیقه این میزان به ۶۳٪ رسید. بنابراین زمان تعادلی برای جداسازی نیکل ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفته شد. برای کروم و مس، میزان جداسازی در زمان ۳۶۰ دقیقه به ترتیب برابر ۷۸/۵٪ و ۷۳٪ به دست آمد و این زمان به عنوان زمان تعادلی شناخته شد. محققان بسیاری در مطالعات خود، نتایج مشابهی از اثر پارامتر زمان بر میزان جذب به دست آوردند (Gogoi et al., 2016; Nithya et al., 2016; Saber-Samandari et al., 2014; Saha and Sarkar, 2016; Sheshmani et al., 2015; Zhou et al., 2009).

۳-۵- اثر دما

افزایش یا کاهش دما می‌تواند بر روی تعادل فرایند و سرعت واکنش اثر داشته باشد. مطالعات زیادی تأثیر دما را بر روی

از محلول‌های آبی با استفاده از نانو کامپوزیت اکسیدگرافن/ کیتوسان/FeOOH به این نتیجه رسیدند که با افزایش مقدار جاذب از ۱۰ mg تا ۱۰۰ mg، میزان جداسازی به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. این میزان افزایش در غلظت‌های بالاتر چندان چشمگیر نبوده و به حالت ثابتی رسیده است.

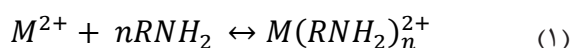
۳-۳- اثر غلظت اولیه آلاینده

میزان اولیه آلاینده یکی از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر روی فرایند جذب سطحی است. میزان غلظت فلزات سنگین در آب‌ها و فاضلاب‌های مختلف متغیر است و این باعث تغییر در میزان جداسازی فرایند جذب می‌شود. به‌طور کلی با افزایش غلظت اولیه آلاینده، درصد جذب کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند تأخیر در ایجاد تعادل بین جاذب و آلاینده باشد. چون میزان جاذب در فرایند ثابت بوده، بنابراین میزان سایت‌های فعال نیز ثابت است. در میزان سایت‌های فعال ثابت، با افزایش میزان آلاینده و با توجه به اشباع شدن این سایت‌ها، درصد جذب کاهش پیدا می‌کند (Gogoi et al., 2016). (Qi and Xu, 2004)

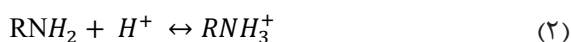
در مطالعات خود نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه سرب، زمان رسیدن به تعادل بیشتر شده و درصد جداسازی کمتر می‌شود. زمانی که غلظت‌های اولیه سرب ۳۵ mg/L و ۹۸ mg/L باشد، میزان جداسازی در ۱۰ دقیقه ابتدایی به ترتیب ۸۱/۶٪ و ۵۸٪ بوده و زمان‌های تعادل نیز ۲۰ و ۶۰ دقیقه هستند. (Nithya et al., 2016)

در مطالعات خود نتایج دست یافتند که با افزایش غلظت اولیه کروم از ۶۲/۵ تا ۱۰۰۰ mg/L، درصد جداسازی از ۹۸٪ به ۵۴٪ کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای (Eser et al., 2012) تأثیر غلظت اولیه نیکل را در ظرفیت جذب با استفاده از جاذب‌های کیتوسان بررسی کردند. در بازه غلظت ۲۵ mg/L تا ۱۰۰۰ mg/L از غلظت اولیه نیکل، میزان ظرفیت جذب از ۲/۹۴ تا ۵۵/۶ mg/g افزایش یافت. آن‌ها دلیل این روند افزایشی را ۳ دلیل دانستند. اول این که غلظت بالاتر نیکل نسبت به غلظت پایین‌تر آن میزان اتصال بیشتری با سطح جاذب برقرار می‌کند. دوم این که با افزایش غلظت نیکل، نیروی حرکتی برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز آبی و فاز جامد به‌وجود آمده و تعداد برخوردها افزایش می‌یابد. دلیل دیگر این که با افزایش غلظت یون نیکل، تعامل شدیدتری بین یون‌های نیکل و جاذب به وجود می‌آید. این نتایج توسط دیگر پژوهشگران نیز گزارش

جذب اندکی کاهش یافته و در pH ۷ تا ۸ قابلیت جذب به طور چشم‌گیری کاهش پیدا می‌کند. این پدیده ناشی از دو عامل تأثیرگذار است. اول این که کیتوسان غیرپروتون‌دار شده با داشتن جفت الکترون غیرپیوندی روی اتم نیتروژن قادر به ایجاد پیوند با نمک‌های فلزی غیراشباع است (مطابق با معادله (۱)).



دوم این که، گروه‌های آمینی کیتوسان می‌توانند با H^+ واکنش دهند (معادله (۲)).



با افزایش pH حالت کمپلکس فلز-کیتوسان تشکیل می‌شود که می‌تواند موجب افزایش جذب شود. با رسیدن به مقدار pH بالاتر، کیتوسان ممکن است در اثر فشردن شدن پروتون‌های گروه‌های آمینی دچار تجمع‌یافتگی شود که این پدیده می‌تواند روی ترکیب با Pb^{2+} تأثیر داشته و ظرفیت جذب را کاهش دهد. از طرفی یون‌های نمک‌های فلزی ممکن است به صورت گونه‌های چند هسته‌ای در آب درآیند (به طور مثال هیدرولیز Pb^{2+} و تبدیل به $Pb_2(OH)^{3+}$ و $Pb_3(OH)^{4+}$ در pH بیش از ۷)، در این حالت هر دو فرایند هیدرولیز و پلیمریزه شدن یون‌های فلزی کاهش ظرفیت جذب را به همراه دارند (Liu et al., 2008).

در پژوهش دیگری (Karthik and Meenakshi, 2015) به بررسی میزان حذف یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} توسط کیتوسان پیوند شده با پلی‌آنیلین در pH ۲ تا ۶ پرداختند. آن‌ها نشان دادند که جذب یون‌های فلزی وابسته به pH است و بیشترین جذب در pH ۶ گزارش شده است. در این pH سطح جذب باردار منفی می‌شود که موجب افزایش برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین کیتوسان و یون‌های فلزی از طریق تشکیل کمپلکس می‌شود. در مقابل، کاهش pH موجب افزایش غلظت یون‌های H^+ و پروتونه شدن گروه‌های آمینی شده که به نوبه خود سبب محدود شدن تعداد سایت‌های فعال در دسترس برای جذب یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) می‌شود. آزمایش‌ها در pHهای بالاتر از ۶ به علت تشکیل هیدروکسیدهای سرب و کادمیم انجام نشده است.

کیتوسان اصلاح شده با EDTA قادر به جذب فلزات سنگین در pHهای نسبتاً پایین است. (Inoue et al., 1997) جذب مس توسط جاذب کیتوسان-EDTA را در pH صفر نشان دادند.

فرایند جذب فلزات سنگین به روی جاذب‌های کیتوسان بررسی کرده‌اند که در اکثر این مطالعات فرایند جذب به صورت گرماده بوده است (Bhatt et al., 2015; Dhanapal and Subramanian, 2015; Hu et al., 2011; Jiang et al., 2013; Monier et al., 2012; Ngah et al., 2013; Wang et al., 2010; Zhang et al., 2010). با افزایش دما میزان تحرک فلزات سنگین بیشتر شده و بنابراین میزان واجذب آن‌ها از سطح جاذب افزایش می‌یابد. به طور مثال (Chang et al., 2006) در مطالعات خود مشاهده کردند با افزایش دما از $20^\circ C$ به $45^\circ C$ ، میزان جذب کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش واکنش‌های الکترواستاتیک بین کیتوسان (جاذب) و کبالت (آلاینده) در دمای بالا است. مطالعات دیگری همین روند کاهش میزان جذب را گزارش کردند (He et al., 2014; Qi and Xu, 2004; Turan et al., 2014). نشان داده که برخی از فرایندهای جذب فلزات سنگین به روی جاذب‌های کیتوسان گرماگیر هستند (Aliabadi et al., 2014; El-Reash et al., 2011; Gandhi and Meenakshi, 2013; Karthik and Meenakshi, 2015; Sarkar and Majumdar, Sheshmani, 2011; Yavuz et al., 2011). در مطالعه‌ای دیگر (Aliabadi et al., 2015) به این نتیجه دست یافتند که با افزایش دما از $25^\circ C$ به $80^\circ C$ میزان جذب افزایش می‌یابد. با افزایش دما میزان تحرک سرب بیشتر شده و پروتون‌ها راحت‌تر جدا می‌شوند، در نتیجه میزان جذب سرب افزایش می‌یابد. در مطالعاتی دیگر نتایج مشابه این مطالعه به دست آمد (Liu et al., 2012; Saber-Samandari et al., 2014).

۳-۶- اثر pH

pH محلول از جمله پارامترهای محیطی مؤثر بر جذب یون‌های فلزی سنگین توسط مواد بر پایه کیتوسان به شمار می‌رود. pH محلول بر پروتونه شدن سایت‌های فعال در سطح جاذب، شیمی محلول یون‌های فلزی (هیدرولیز، تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی و یا معدنی)، واکنش‌های اکسایش-کاهش، رسوب‌گذاری و شکل‌گیری و دسترسی جذب یون‌های فلزی مؤثر است (Wang and Chen, 2006, 2009).

(Liu et al., 2008) در مطالعه خود گزارش کردند که در pH بین ۲ تا ۴ ظرفیت جداسازی Pb^{2+} از $36/8\%$ به $95/3\%$ افزایش نشان می‌دهد. با رسیدن مقدار pH از ۴ به ۶ میزان

همچنین در مطالعه دیگری گزارش شد که سیستم کیتوسان-EDTA قادر به حذف یون‌های کبالت (II) و نیکل (II) در pH ۲ است (Chang and Chen, 2005). (Tan et al., 2015). با بررسی اثر pH اولیه محلول بر جذب یون‌های Pb^{2+} توسط سیستم کیتوسان مغناطیسی-EDTA نشان دادند که توانایی حذف جاذب با افزایش pH از ۱ به ۲ به مقدار ۵۰٪ افزایش یافته و در مقادیر بالاتر از ۲ تا ۶، ثابت (Plateau) است که به علت خاصیت کیلیت‌سازی عالی گروه‌های EDTA با یون Pb^{2+} در pH های پایین است. در pH بالاتر از ۵ احتمال تشکیل رسوبات هیدروکسید یون Pb^{2+} وجود دارد. همچنین روند مشابهی برای سیستم هیبریدی کیتوسان-سیلیکا-EDTA گزارش شده است (Repo et al., 2011).

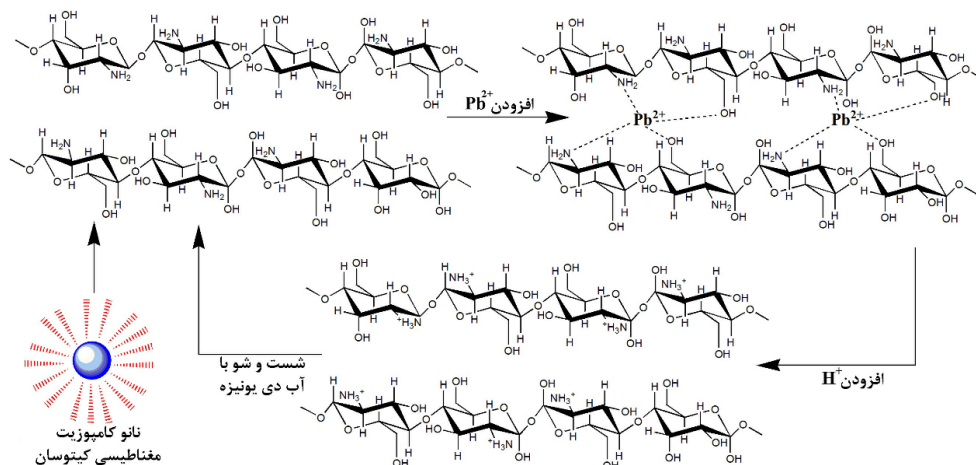
۴- روش پاسخ سطح

بهینه‌سازی فرایندها می‌تواند با بررسی اثر یک پارامتر در زمان مشخص به روی پاسخ مشخص شود. زمانی که یک پارامتر تغییر کند بقیه پارامترها در مقدار ثابتی هستند. به این روش بهینه‌سازی، روش یک متغیر در یک زمان گویند. از معایب اصلی این روش این است که برهم کنش بین پارامترها و همچنین اثرات هم‌زمان پارامترها بر روی پاسخ خروجی را در نظر نمی‌گیرد. یکی دیگر از معایب این روش، افزایش تعداد آزمایش‌های لازم برای تحقیق است که منجر به افزایش زمان، هزینه و مواد مصرفی میشود. به منظور رفع این مشکلات، بهینه‌سازی روش‌های تحلیلی با استفاده از تکنیک‌های آمار چند متغیره انجام شده است. از مهم‌ترین تکنیک‌های چندمتغیره که در بهینه‌سازی تحلیلی استفاده می‌شود، روش

پاسخ سطح است (Bezerra et al., 2008). روش‌های پاسخ سطح مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری برای ارزیابی، بهبود و بهینه‌سازی فرایندها است که برای ارزیابی فاکتورهای تأثیرگذار حتی در سیستم‌های پیچیده نیز به کار می‌رود. هدف اصلی روش‌های پاسخ سطح به دست آوردن شرایط عملیاتی بهینه برای فرایند در ناحیه مورد بررسی پارامترهای مختلف است (Witek-Krowiak et al., 2014). برای بهینه‌یابی شرایط عملیاتی مختلف، محققان از روش‌های طراحی آزمایش مختلفی از جمله Central Composite Design (CCD)، Box Behnken Design (BBD)، D-Optimal Design و ... برای کاهش زمان انجام آزمایش‌ها، کاهش هزینه و تنوع برای خروجی فرایند استفاده می‌کنند. به طور مثال (Igberase et al., 2017) از روش CCD (۵ پارامتر با ۵ سطح) برای ارزیابی ۵ پارامتر pH، دما، زمان، غلظت جاذب و غلظت اولیه آلاینده بر روی جداسازی کروم از محلول‌های آبی توسط جاذب کیتوسان استفاده کردند. ۵۰ آزمایش با تعداد تکرار ۸ عدد در نقطه مرکزی طراحی شد. (Igder et al., 2012) نیز از روش BBD تعداد ۲۷ آزمایش را برای ارزیابی فاکتورهای pH، زمان، دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده در جذب کادمیوم به وسیله نانو ذرات کربوکسی متیل کیتوسان استفاده کردند.

۵- ایزوترم های جذب

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف، تعیین ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جاذب از مهم‌ترین مشخصه‌های بهینه سازی مقدار جاذب است. بدین صورت



شکل ۵- شماتیک مکانیسم جذب و واجذب یون سرب از جاذب کیتوسان (Liu et al., 2008)

جدول ۲- ایزوترم‌های رایج جذب

نمودار	فرم خطی	فرم غیر خطی	نام ایزوترم
C_e بر حسب $\frac{C_e}{q_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_e} + \frac{1}{K_F q_e}$	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	لانگمویر
$\log C_e$ بر حسب $\ln q_e$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	فردلیچ
$\ln(q_e)$ بر حسب ε^2	$\ln(q_e) = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	دوبین رادوشکوویچ
C_e بر حسب q_e	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln a C_e$	تمکین
$\log C_e$ بر حسب $\text{Log}\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right)$	$\text{Log}\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right) - n_H \log(C_e) - \log(k_D)$	$q_e = \frac{q_{sH} C_e^n H}{K_D + C_e^n H}$	هیل
$\ln(C_e)$ بر حسب $\ln(k_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1)$	$\ln(k_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1) = \beta_{RP} \ln(C_e) + \ln(a_{RP})$	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}}$	ردلیچ-پترسون
$\ln(C_e)$ بر حسب $\ln\left(\frac{k_S}{q_e}\right)$	$\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{k_S}{q_e}\right) + \ln(a_S)$	$q_e = \frac{k_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$	سیپس
$\ln(C_e)$ بر حسب $\ln\left(\frac{q_e}{k_T}\right)$	$\ln\left(\frac{q_e}{k_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e)$	$q_e = \frac{k_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	توس
-	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{AC_e^n} + \frac{B}{A}$	$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n}$	کوبل-کوربیجان

۷- ترمودینامیک جذب

میزان انرژی آزاد گیبس در فرآیند جذب به وسیله معادله وانت هوف مطابق با معادله (۳)، به دست می‌آید.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3)$$

بر اساس قوانین ترمودینامیک، میزان انرژی آزاد گیبس از آنتالپی و آنتروپی یک فرایند بر اساس معادله (۴) به دست می‌آید.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4)$$

برای محاسبه مقادیر ترمودینامیکی جذب از پارامتر K_D بر حسب میلی‌لیتر بر گرم استفاده می‌شود. در محاسبه این مقادیر، دما بسیار مهم است. در فرآیند جذب از معادلات (۵) تا (۷) به ترتیب برای محاسبه آنتالپی (ΔH)، آنتروپی (ΔS) و

که ایزوترم‌ها ماهیت تعامل بین ماده‌ی جذب‌شونده و جاذب را توصیف می‌کنند (Kizilkaya, 2012). در جدول ۲ چند ایزوترم جذب رایج مشاهده می‌شود.

۶- سینتیک‌های جذب

سینتیک جذب برای اهداف کاربردی حذف آلاینده‌ها به وسیله روش جذب بسیار مهم است و کمک می‌کند تا مکانیزم جذب و گام‌های محدودکننده سرعت جذب درک شود (Febrianto et al., 2009). در فرآیند جذب، رفتار جاذب توسط چندین مدل سینتیکی شناخته شده، آنالیز می‌شود. مدل‌های سینتیکی به منظور تعیین ثابت‌های سرعت، سرعت جذب اولیه و ظرفیت جذب ماده‌ی جاذب، مورد استفاده قرار می‌گیرند (Du et al., 2017). در جدول ۳ چند نمونه از این مدل‌ها نشان داده شده است.

جدول ۳- مدل‌های سینتیکی رایج

نمودار	فرم خطی	فرم غیر خطی	نام مدل سینتیکی
$\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	شبه درجه اول
$\frac{t}{q_t}$ بر حسب t	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2}$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	شبه درجه دوم
$\ln t$ بر حسب q_t	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	الویچ
q_t بر حسب $t^{0.5}$	-	$q_t = k_{dt} t^{0.5} + B$	نفوذ بین ذره‌ای
$\ln(1-F)$ بر حسب t	-	$\ln(1-F) = -k_f a t, F = \frac{q_t}{q_e}$	نفوذ فیلمی مایع

انرژی آزاد گیبس (ΔG) استفاده می‌شود.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (6)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

که R : ثابت گازها و برابر $314/8 \text{ J/mol K}$ و T : دما بر حسب درجه کلوین می‌باشد.

با استفاده از معادله وانت هوف و رسم $\ln K_D$ بر حسب $1/T$ می‌توان مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی را محاسبه نمود. مقدار مثبت و منفی آنتالپی به ترتیب نشان دهنده گرماگیر و گرماده بودن فرآیند جذب است. زمانی که میزان آنتروپی مثبت باشد، نشان از وابستگی شدید جذب و آلاینده برای جذب شدن دارد. همچنین میزان منفی بودن انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب است (Chowdhury et al., 2011).

۸- واجذب

اکثر جاذب‌های برپایه کیتوسان میزان بالای بازیابی را نشان می‌دهند. در حال حاضر محلول‌های NaOH ، H_2SO_4 ، NaNO_3 ، EDTA و DPTA به‌طور گسترده برای بازیابی جاذب‌ها استفاده

می‌شوند. در جدول ۴ تعدادی از مطالعات واجذب انجام‌شده جاذب‌های بر پایه کیتوسان و در جدول ۵ تعدادی از مطالعات واجذب انجام شده بر روی سایر جاذب‌ها مشاهده می‌شود.

۹- بررسی اقتصادی جاذب‌های کیتوسان

یکی از مهم‌ترین فاکتورهای اصلی اقتصادی در فرایند جذب سطحی، میزان ظرفیت جذب در کنار هزینه آن است. محققان همواره به دنبال جاذبی کم‌هزینه و در دسترس برای جداسازی فلزات سنگین از آب بوده‌اند. برای بررسی اقتصادی هر جاذب باید قیمت آن جاذب و میزان ظرفیت جذب و کارایی آن را مورد بررسی قرار داد. امروزه مطالعات زیادی بر روی جاذب‌های کم‌هزینه شده است. ضایعات کشاورزی، ضایعات محصولات صنعتی و مواد طبیعی از جمله جاذب‌های ارزان‌قیمت و در دسترس به‌شمار می‌آیند. در ذیل تعدادی از مهم‌ترین این جاذب‌ها معرفی می‌شوند.

۱- کیتین: از لحاظ فراوانی دومین پلیمر طبیعی در بین پلیمرهای طبیعی است. یکی از مشتقات کیتین، کیتوسان بوده که ساختاری شبیه سلولز دارد و جاذب بسیار مناسبی برای فلزات سنگین است. تخمین زده می‌شود که کیتوسان می‌تواند از ماهی و اسیده‌های چرب با قیمت $15/4$ دلار به ازای

جدول ۴- تعدادی از مطالعات واجذب جاذب‌های بر پایه کیتوسان

مرجع	واجذب (%)	آلاینده	غلظت بهینه	ماده شستشو دهنده	نام جاذب
Zhou et al. (2009)	91/5	Cu(II)	100 mmol/L	Na ₂ EDTA	کیتوسان پوشش داده با نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با اسید کتوگلوکوتاریک
Gogoi et al. (2016)	97/07	As(V)	0/1 M	HCl	نانوکامپوزیت کیتوسان/ نانو خاک رس
Saber-Samandari et al. (2014)	60	Pb(II)	0/1 mol/L	HCl	نانوکامپوزیت کیتوسان/ آهن-هیدروکسی آپاتیت
Alizadeh et al. (2018)	100	Cd(II)	0/1 M	Na ₂ EDTA	نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان/ EDTA/TiO ₂
Kumar and Jiang (2016)	99	As(III), As(V)	1 mol/L	NaOH	کیتوسان عامل دار شده با اکسید گرافن
Li et al. (2017)	100	Cu(II)	0/1 M	Na ₂ EDTA	کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی
Saha and Sarkar (2012)	100	As(V)	0/08 M	H ₂ SO ₄	کیتوسان عامل دار شده با پلی اکریل آمید
Chauhan et al. (2014)	95	As(III), As(V)	0/01 M	NaOH	کیتوسان/PVA/آهن صفر ظرفیتی
Chen et al. (2013)	95/8	Cr(VI)	0/01 M	NaOH	ذرات مغناطیسی کیتوسان/ مونتموریلونیت
Debnath et al. (2014)	90	Cr(VI)	0/05 M	NaOH	کیتوسان عامل دار شده با اکسید گرافن

جدول ۵- تعدادی از مطالعات واجذب جاذب‌های مختلف فلزات سنگین

نام جاذب	ماده شستشو دهنده	غلظت بهینه	آلاینده	واجذب (%)	مرجع
پوسته نارگیل	HCl	۰/۲ mmol/L	Cu(II) Pb(II) Hg(II)	۹۴/۵	Anirudhan and Sreekmari (2011)
کربن فعال پوست نارگیل	HNO ₃ .H ₂ O ₂	۰/۵ M	As(III)	۹۴	Manju et al. (1998)
ضایعات صنعتی آهن	NaOH	۰/۱ M	As(V)	۴۹	Namasivayam and Senthilkumar (1998)
پوست بادام زمینی	HCl	۰/۲۵ M	Ni(II)	۱۰۰	Periasamy and Namasivayam (1995)
آلومینیوم اصلاح شده با زئولیت	NaOH	۰/۲۵ M	As(V)	۹۹	Xu et al. (2000)
آلومینیوم اصلاح شده با زئولیت	HCl	۰/۱ M	As(V)	۹۸	Xu et al. (2002)
خاک رس	HCl	۰/۱ M	Cd(II)	۸۹	Zhu et al. (2007)

جذب کاتولین برای جذب سرب و کادمیم به ترتیب برابر ۰/۱۲ و ۰/۳۲ میلی گرم بر گرم جاذب و میزان ظرفیت جاذب مونموریلونیت برای جذب سرب و کادمیم برابر ۰/۶۸ و ۰/۷۲ میلی گرم بر گرم جاذب است (Babel and Kurniawan, 2003).
۵- خاکستر: مطالعاتی بر روی خاکستر نیروگاه حرارتی در هندوستان به عنوان جاذب انجام و مشخص شد میزان ظرفیت این جاذب برای جذب فلز مس برابر ۱/۳۹ میلی گرم بر گرم جاذب است. این جاذب قیمتی ندارد ولی میزان ظرفیت جذب کمی دارد و جاذب مناسبی برای همه‌ی فلزات سنگین نیست (Babel and Kurniawan, 2003).

با بررسی و مقایسه جاذب‌های عنوان شده می‌توان به این نتیجه دست یافت که کیتوسان می‌تواند بسیاری از فلزات را محلول‌های آبی جدا سازد به طوری که قابلیت جداسازی آن‌ها حتی از جاذب‌های تجارتي مانند کربن فعال نیز بیشتر است. اگرچه قیمت این جاذب نسبت به جاذب‌های طبیعی دیگر بالاتر است ولی با توجه به میزان ظرفیت بسیار بالاتر جذب آن‌ها نسبت به سایر جاذب‌های طبیعی ارزش اقتصادی بالاتری را به همراه خواهد داشت، زیرا این جاذب‌ها به دلیل برخورداری از ظرفیت بالای جذب، می‌توانند در مقادیر کمتر نسبت به دیگر جاذب‌های اشاره شده مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین می‌توان از این جاذب به عنوان جاذب با ارزش اقتصادی در جداسازی فلزات سنگین از محلول‌های آبی نام برد.

۱۰- نتیجه‌گیری

کیتوسان به عنوان جاذب مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. این جاذب با توجه به ویژگی‌های خاص خود از جمله هزینه کم، عملکرد جذب عالی، سازگاری با محیط زیست

هر کیلوگرم تهیه شود (Rorrer and Way, 2002). با بررسی صورت گرفته بر روی میزان جذب این دسته از جاذبها مشاهده شده است که حداکثر میزان ظرفیت جاذب کیتوسان برای جذب فلزات Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Hg^{2+} به ترتیب برابر ۸۱۵، ۲۲۲، ۱۶۴ و ۷۵ میلی گرم بر گرم جاذب بوده است (Mckay et al., 1989). در مطالعه دیگری نیز میزان جذب Hg^{2+} برابر ۴۳۰ میلی گرم بر گرم جاذب به دست آمده است (Peniche-Covas et al., 1992).

۲- کربن فعال: یکی از جاذب‌های تجارتي و پرکاربرد در تصفیه آب کربن فعال است که حدود ۲۰ تا ۲۲ دلار به ازای هر کیلوگرم قیمت دارد و نسبت به کیتوسان از ظرفیت جذب کمتری برای فلزات سنگین برخوردار است.

۳- زئولیت: در دهه ۱۹۷۰ زئولیت‌های طبیعی به دلیل قابلیت تبادل یونی خود به طور قابل توجهی برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفتند. قیمت این زئولیتها بسته به کیفیت از ۰/۰۳ تا ۰/۱۲ دلار به ازای هر کیلوگرم متغیر است. در پژوهشی میزان جذب فلز سرب و کادمیم با استفاده از جاذب زئولیت کلینوپتیولایت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد میزان ظرفیت این جاذب برای سرب و کادمیم به ترتیب برابر ۴/۱ و ۲/۱ میلی گرم بر گرم جاذب است (Malliou et al., 1994).

۴- خاک رس: یکی از جاذب‌های طبیعی شناخته شده خاک رس است. خاک رس نیز می‌تواند تبادل یونی خوبی با فلزات سنگین داشته باشد و قیمت تقریبی آن حدود ۰/۰۴ تا ۰/۱۲ دلار به ازای هر کیلوگرم است. ظرفیت جذب جاذب‌های کاتولین و مونموریلونیت برای فلزات سنگین سرب و کادمیم توسط محققین بررسی شد. نتایج نشان داد که میزان ظرفیت

methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry”, *Talanta*, 76(5), 965-977.

Bhatt, R., Sreedhar, B., and Padmaja, P., (2015), “Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan–diethylenetriaminepentaacetic acid”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 458-466.

Bodnar, M., Hartmann, J.F., and Borbely, J., (2005), “Preparation and characterization of chitosan-based nanoparticles”, *Biomacromolecules*, 6(5), 2521-2527.

Chang, Y.-C., Chang, S.-W., and Chen, D.-H., (2006), “Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co (II) ions”, *Reactive and Functional Polymers*, 66(3), 335-341.

Chang, Y.-C., and Chen, D.-H., (2005), “Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2), 446-451.

Chauhan, D., Dwivedi, J., and Sankaramakrishnan, N., (2014), “Novel chitosan/PVA/zerovalent iron biopolymeric nanofibers with enhanced arsenic removal applications”, *Environmental Science and Pollution Research*, 21(15), 9430-9442.

Chen, D., Li, W., Wu, Y., Zhu, Q., Lu, Z., and Du, G., (2013), “Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr (VI)”, *Chemical Engineering Journal*, 221, 8-15.

Cho, D.-W., Jeon, B.-H., Chon, C.-M., Kim, Y., Schwartz, F.W., Lee, E.-S., and Song, H., (2012), “A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu (II) and As (V)”, *Chemical Engineering Journal*, 200, 654-662.

Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., and Kushwaha, P., (2011), “Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk”, *Desalination*, 265(1), 159-168.

Dąbrowski, A., (2001), “Adsorption: From theory to practice”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1), 135-224.

Debnath, S., Maity, A., and Pillay, K., (2014), “Magnetic chitosan–GO nanocomposite: synthesis, characterization and batch adsorber design for Cr (VI) removal”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 963-973.

Dhanapal, V., and Subramanian, K., (2015), “Modified chitosan for the collection of reactive blue 4, arsenic and mercury from aqueous media”, *Carbohydrate Polymers*, 117, 123-132.

Du, J., Zhang, L., Gao, H., and Liao, Y., (2017),

و زیست‌سازگاری در حوزه تصفیه آب و فاضلاب بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. برای افزایش عملکرد این جاذب‌ها می‌توان آن‌ها را به صورت نانو جاذب به کار برد یا به وسیله روش‌های مختلف اصلاح کرد. جاذب‌های کیتوسان اصلاح شده دارای ویژگی‌های گسترده‌ای شامل بازیابی آسان، عدم ایجاد آلودگی ثانویه، قابلیت اتصال قوی با یون‌های فلزات سنگین و ظرفیت جذب بالا نسبت به سایر جاذب‌ها هستند. تجزیه و تحلیل مکانیزم جذب نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی بر روی سطح کیتوسان‌های اصلاح شده عمدتاً مسئول پیوند یون‌های فلزات سنگین با نیروی الکترواستاتیک یا پیوندهای کووالانسی هستند. در این مطالعه، حذف فلزات سنگین توسط جاذب‌های بر پایه کیتوسان، اثرات متغیرهای فرآیند بر جذب سطحی و همچنین واجذب و بازیابی جاذب‌های کیتوسان مورد بررسی قرار گرفت. همچنین روش‌های پاسخ سطح برای بهینه سازی متغیرهای فرآیند و به حداکثر رساندن پاسخ خروجی به کار رفت.

۱۱- مراجع

Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., and Najafzadeh, S., (2014), “Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 518-526.

Alizadeh, B., Delnavaz, M., and Shakeri, A., (2018), “Removal of Cd (II) and phenol using novel cross-linked magnetic EDTA/chitosan/TiO₂ nanocomposite”, *Carbohydrate Polymers*, 181, 675-683.

Anirudhan, T. S., and Sreekumari, S. S., (2011), “Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons”, *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), 1989-1998.

Babel, S., and Kurniawan, T.A., (2003), “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), 219-243.

Becker, T., Schlaak, M., and Strasdeit, H., (2000), “Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives”, *Reactive and Functional Polymers*, 44(3), 289-298.

Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., and Escalera, L.A., (2008), “Response surface

- “Adsorption of Cu (II) and Ni (II) by pelletized biopolymer”, *Journal of Hazardous Materials*, 45(2-3), 265-277.
- Igberase, E., Osifo, P., and Ofomaja, A., (2017), “Chromium (VI) ion adsorption by grafted cross-linked chitosan beads in aqueous solution: A mathematical and statistical modeling study”, *Environmental Technology*, 38(24), 3156-3166.
- Igder, A., Rahmani, A.A., Fazlavi, A., Ahmadi, M.H., Azqhandi, A., Hossein, M., and Omid, M.H., (2012), “Box-behnken design of experiments investigation for adsorption of Cd²⁺ onto carboxymethyl chitosan magnetic nanoparticles”, *Journal of Mining and Environment*, 3(1), 51-59.
- Inoue, K., Ohto, K., Yoshizuka, K., Yamaguchi, T., and Tanaka, T., (1997), “Adsorption of lead (II) ion on complexed types of chemically modified chitosan”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 70(10), 2443-2447.
- Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B., and Le Cloirec, P., (1996), “Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium”, *Water Research*, 30(2), 465-475.
- Jiang, Y.-J., Yu, X.-Y., Luo, T., Jia, Y., Liu, J.-H., and Huang, X.-J., (2013), “ γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated millimeter-sized magnetic chitosan beads for removal of Cr (VI) from water: Thermodynamics, kinetics, regeneration, and uptake mechanisms”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58(11), 3142-3149.
- Karthik, R., and Meenakshi, S., (2015), “Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan”, *Chemical Engineering Journal*, 263, 168-177.
- Kizilkaya, B., (2012), “Usage of biogenic apatite (fish bones) on removal of basic fuchsin dye from aqueous solution”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33(11), 1596-1602.
- Kumar, A. S. K., and Jiang, S.-J., (2016), “Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution”, *Journal of environmental chemical engineering*, 4(2), 1698-1713.
- Kumar, M., Tripathi, B.P., and Shahi, V.K., (2009), “Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd (II) from wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1041-1048.
- Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., and Lazaridis, N.K., (2009), “Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives, Equilibrium and kinetic studies”, *Chemical Engineering Journal*, 152(2-3), 440-448.
- “Removal of methylene blue from aqueous solutions using Poly (AA-co-DVB)”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(10), 1489-1494.
- El-Reash, Y.G.A., Otto, M., Kenawy, I.M., and Ouf, A.M., (2011), “Adsorption of Cr (VI) and As (V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 49(4), 513-522.
- Eser, A., Tirtom, V.N., Aydemir, T., Becerik, S., and Dinçer, A., (2012), “Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads”, *Chemical Engineering Journal*, 210, 590-596.
- Fan, C., Li, K., Li, J., Ying, D., Wang, Y., and Jia, J., (2017), “Comparative and competitive adsorption of Pb (II) and Cu (II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/CoFe₂O₄ particles”, *Journal of Hazardous Materials*, 326, 211-220.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., and Ismadji, S., (2009), “Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616-645.
- Gamage, A., and Shahidi, F., (2007), “Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water”, *Food Chemistry*, 104(3), 989-996.
- Gandhi, M.R., and Meenakshi, S., (2013), “Preparation of amino terminated polyamidoamine functionalized chitosan beads and its Cr (VI) uptake studies”, *Carbohydrate Polymers*, 91(2), 631-637.
- Gogoi, P., Thakur, A.J., Devi, R.R., Das, B., and Maji, T.K., (2016), “A comparative study on sorption of arsenate ions from water by crosslinked chitosan and crosslinked chitosan/MMT nanocomposite”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4248-4257.
- Gokila, S., Gomathi, T., Sudha, P.N., and Anil, S., (2017), “Removal of the heavy metal ion chromium (VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1459-1468.
- He, J., Lu, Y., and Luo, G., (2014), “Ca (II) imprinted chitosan microspheres: An effective and green adsorbent for the removal of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal*, 244, 202-208.
- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., Zeng, X., Chen, A., and Long, F., (2011), “Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics”, *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 306-314.
- Huang, C., Chung, Y.-C., and Liou, M.-R., (1996),

- onto chitosan”, *Indian Journal of Chemistry Section A, Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical and Analytical Chemistry*, 28(5), 356-360.
- Monier, M., Ayad, D.M., and Abdel-Latif, D.A., (2012), “Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions by cross-linked magnetic chitosan-2-aminopyridine glyoxal Schiff’s base”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94, 250-258.
- Muzzarelli, R.A.A., Weckx, M., Filippini, O., and Sigon, F., (1989), “Removal of trace metal ions from industrial waters, nuclear effluents and drinking water, with the aid of cross-linked N-carboxymethyl chitosan”, *Carbohydrate polymers*, 11(4), 293-306.
- Namasivayam, C., and Senthilkumar, S., (1998), “Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(12), 4816-4822.
- Ngah, W.S.W., Teong, L.C., Toh, R.H., and Hanafiah, M., (2013), “Comparative study on adsorption and desorption of Cu (II) ions by three types of chitosan-zeolite composites”, *Chemical Engineering Journal*, 223, 231-238.
- Nithya, R., Gomathi, T., Sudha, P.N., Venkatesan, J., Anil, S., and Kim, S.-K., (2016), “Removal of Cr (VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly (butyl acrylate)/silica gel nanocomposite”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 545-554.
- Nuhoglu, Y., Malkoc, E., Gürses, A., and Canpolat, N., (2002), “The removal of Cu (II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*”, *Bioresource Technology*, 85(3), 331-333.
- Othman, Z.A., Hashem, A., and Habila, M.A., (2011), “Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of cadmium (II) adsorption by modified agricultural wastes”, *Molecules*, 16(12), 10443-10456.
- Peniche-Covas, C., Alvarez, L.W., and Argüelles-Monal, W., (1992), “The adsorption of mercuric ions by chitosan”, *Journal of Applied Polymer Science*, 46(7), 1147-1150.
- Periasamy, K., and Namasivayam, C., (1995), “Removal of nickel (II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls”, *Waste Management*, 15(1), 63-68.
- Piron, E., Accominotti, M., and Domard, A., (1997), “Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physicochemical parameters on the kinetics of sorption”, *Langmuir*, 13(6), 1653-1658.
- Piron, E., and Domard, A., (1998), “Interaction between chitosan and uranyl ions, Part 2: Mechanism of interaction”, *International Journal of Biological*
- Li, J., Jiang, B., Liu, Y., Qiu, C., Hu, J., Qian, G., Guo, W., and Ngo, H.H., (2017), “Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan composite adsorbent for Cu²⁺ removal”, *Journal of Cleaner Production*, 158, 51-58.
- Li, X., Zhou, H., Wu, W., Wei, S., Xu, Y., and Kuang, Y., (2015), “Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfydryl-functionalized graphene oxide composites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 389-397.
- Liu, B., Lv, X., Wang, D., Xu, Y., Zhang, L., and Li, Y., (2012), “Adsorption behavior of As (III) onto chitosan resin with As (III) as template ions”, *Journal of Applied Polymer Science*, 125(1), 246-253.
- Liu, Q., Yang, B., Zhang, L., and Huang, R., (2015), “Adsorptive removal of Cr (VI) from aqueous solutions by cross-linked chitosan/bentonite composite”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(7), 1314-1322.
- Liu, T., Zhao, L., Sun, D., and Tan, X., (2010), “Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 724-730.
- Liu, X., Hu, Q., Fang, Z., Zhang, X., and Zhang, B., (2008), “Magnetic chitosan nanocomposites: A useful recyclable tool for heavy metal ion removal”, *Langmuir*, 25(1), 3-8.
- Luo, X., Zeng, J., Liu, S., and Zhang, L., (2015), “An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: magnetic chitosan/cellulose microspheres”, *Bioresource Technology*, 194, 403-406.
- Maity, J., and Ray, S.K., (2018), “Chitosan based nano composite adsorbent: Synthesis, characterization and application for adsorption of binary mixtures of Pb (II) and Cd (II) from water”, *Carbohydrate Polymers*, 182, 159-171.
- Malliou, E., Loizidou, M., and Spyrellis, N., (1994), “Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite”, *Science of the Total Environment*, 149(3), 139-144.
- Manju, G.N., Raji, C., and Anirudhan, T.S., (1998), “Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water”, *Water Research*, 32(10), 3062-3070.
- Marković, S., Stanković, A., Lopičić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., and Uskoković, D., (2015), “Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 716-724.
- Mckay, G., Blair, H.S., and Findon, A., (1989), “Equilibrium studies for the sorption of metal-ions

- International Journal of Biological Macromolecules*, 80, 475-480.
- Sivakami, M.S., Gomathi, T., Venkatesan, J., Jeong, H.-S., Kim, S.-K., and Sudha, P.N., (2013), "Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters", *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 204-212.
- Sutirman, Z.A., Sanagi, M.M., Karim, J.A., Naim, A.A., and Ibrahim, W.A.W., (2018), "New crosslinked-chitosan graft poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) for the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions", *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 891-897.
- Tan, Z., Peng, H., Liu, H., Wang, L., Chen, J., and Lu, X., (2015), "Facile preparation of EDTA-functionalized chitosan magnetic adsorbent for removal of Pb (II)", *Journal of Applied Polymer Science*, 132(32), 1-10.
- Turan, D., Kocahakimoğlu, C., Boyacı, E., Sofuoğlu, S.C., and Eroğlu, A.E., (2014), "Chitosan-immobilized pumice for the removal of As (V) from waters", *Water, Air and Soil Pollution*, 225(5), 1931.
- Wang, J., and Chen, C., (2006), "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review", *Biotechnology Advances*, 24(5), 427-451.
- Wang, J., and Chen, C., (2009), "Biosorbents for heavy metals removal and their future", *Biotechnology Advances*, 27(2), 195-226.
- Wang, L., Xing, R., Liu, S., Yu, H., Qin, Y., Li, K., Feng, J., Li, R., and Li, P., (2010), "Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin", *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 577-582.
- Wang, Y., Li, L., Luo, C., Wang, X., and Duan, H., (2016), "Removal of Pb²⁺ from water environment using a novel magnetic chitosan/graphene oxide imprinted Pb²⁺", *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 505-511.
- Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Podstawczyk, D., Dawiec, A., and Pokomeda, K., (2014), "Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process", *Bioresource Technology*, 160, 150-160.
- Xie, M., Zeng, L., Zhang, Q., Kang, Y., Xiao, H., Peng, Y., Chen, X., and Luo, J., (2015), "Synthesis and adsorption behavior of magnetic microspheres based on chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal", *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 892-905.
- Xu, Y., Nakajima, T., and Ohki, A., (2002), "Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite", *Journal of Macromolecules*, 22(1), 33-40.
- Qi, L., and Xu, Z., (2004), "Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251(1-3), 183-190.
- Rahimi, S., Moattari, R.M., Rajabi, L., and Derakhshan, A.A., (2015), "Optimization of lead removal from aqueous solution using goethite/chitosan nanocomposite by response surface methodology", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, 216-225.
- Reddy, D.H.K., and Lee, S.-M., (2013), "Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions", *Advances in Colloid and Interface Science*, 201, 68-93.
- Repo, E., Warchoń, J.K., Bhatnagar, A., and Sillanpää, M., (2011), "Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(1), 261-267.
- Rorrer, G.L., Hsien, T.Y., and Way, J.D., (1993), "Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(9), 2170-2178.
- Rorrer, G.L., and Way, J.D., (2002), "Chitosan beads to remove heavy metal from wastewater", *Dalwoo-ChitoSan*, 5, 2170-2178.
- Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S., Nezafati, N., and Yahya, K., (2014), "Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads", *Journal of Environmental Management*, 146, 481-490.
- Saha, S., and Sarkar, P., (2012), "Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide", *Journal of Hazardous Materials*, 227, 68-78.
- Sarkar, M., and Majumdar, P., (2011), "Application of response surface methodology for optimization of heavy metal biosorption using surfactant modified chitosan bead", *Chemical Engineering Journal*, 175, 376-387.
- Shankar, P., Gomathi, T., Vijayalakshmi, K., and Sudha, P.N., (2014), "Comparative studies on the removal of heavy metals ions onto cross linked chitosan-g-acrylonitrile copolymer", *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 180-188.
- Sheshmani, S., Nematzadeh, M.A., Shokrollahzadeh, S., and Ashori, A., (2015), "Preparation of graphene oxide/chitosan/FeOOH nanocomposite for the removal of Pb (II) from aqueous solution",

- Hazardous Materials*, 92(3), 275-287.
- Yavuz, A.G., Dincturk-Atalay, E., Uygun, A., Gode, F., and Aslan, E., (2011), "A comparison study of adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites", *Desalination*, 279(1-3), 325-331.
- Zavareh, S., Zarei, M., Darvishi, F., and Azizi, H., (2015), "As (III) adsorption and antimicrobial properties of Cu-chitosan/alumina nanocomposite", *Chemical Engineering Journal*, 273, 610-621.
- Zhang, L., Luo, H., Liu, P., Fang, W., and Geng, J., (2016), "A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr (VI) in aqueous solutions", *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 586-596.
- Zhang, L., Xia, W., Teng, B., Liu, X., and Zhang, W., (2013), "Zirconium cross-linked chitosan composite: Preparation, characterization and application in adsorption of Cr (VI)", *Chemical Engineering Journal*, 229, 1-8.
- Zhang, Y., Yan, T., Yan, L., Guo, X., Cui, L., Wei, Q., and Du, B., (2014), "Preparation of novel cobalt ferrite/chitosan grafted with graphene composite as effective adsorbents for mercury ions", *Journal of Molecular Liquids*, 198, 381-387.
- Zhou, Y.-T., Nie, H.-L., Branford-White, C., He, Z.-Y., and Zhu, L.-M., (2009), "Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(1), 29-37.
- Zhu, C., Luan, Z., Wang, Y., and Shan, X., (2007), "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM)", *Separation and Purification Technology*, 57(1), 161-169.
- Zimmermann, A.C., Mecabô, A., Fagundes, T., and Rodrigues, C.A., (2010), "Adsorption of Cr (VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe)", *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 192-196.