

Synthesis of Crosslinked Magnetic Chitosan to Removal of Trace Amounts of Some Heavy Metals from Aqueous Solutions

Narges Salehi, Ali Moghimi*

Department of Chemistry, Varamin (Pishva) Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 33817-74895, Varamin, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 08-06-2021

Accepted: 04-10-2021

Available online: 11-09-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.2.4.8

Keywords:

Magnetic chitosan

Removal of metal ions

Cross-linking

Adsorbance

ABSTRACT

Trace amounts of Cu (II) and Pb (II) in the wastewater sample were removed with a new nano biosorbent based on cross-linked chitosan magnetic beads modified with methionine-glutaraldehyde Schiff's base (MG-Chi/Fe₃O₄) in wastewater samples. Fourier transform infrared spectra (FTIR), X-ray diffraction (XRD) analysis, and scanning electron microscope (SEM) have been applied to characterize nano biosorbent. Various parameters affecting the uptake behavior of the metal ions were examined and optimized, including pH, adsorbent dose, contact time, and initial concentration. Freundlich and Langmuir isotherm models were applied to estimate adsorption mode. The equilibrium data were well fitted with the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacities for Cu (II) and Pb (II) were 172.4 and 175.4 mg g⁻¹, respectively. The adsorption kinetics are better consistent with the pseudo-second-order model. It was concluded that this method was successfully applied for the simultaneous removal of Cu (II) and Pb (II) in industrial wastewater samples.

*Corresponding author: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir





سنتز کیتوسان مغناطیسی شبکه‌ای شده برای حذف مقادیر کم برخی فلزات سنگین از محلول‌های آبی

نرگس صالحی^۱، علی مقیمی^{۲*}

۱- دانشجوی دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین(پیشوا)، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹۵

۲- استاد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین(پیشوا)، ایران، صندوق پستی: ۳۳۸۱۷-۷۴۸۹۵

چکیده

اطلاعات مقاله

مقادیر کم مس (II) و سرب (II) با استفاده از یک نانوجاذب زیستی جدید براساس دانه‌های مغناطیسی کیتوسان شبکه‌ای شده اصلاح شده با پایه متیونین-گلوآرالدهید شیف باز ($MG-Chi/Fe_3O_4$) در نمونه‌های فاضلاب حذف شدند. طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای شناسایی نانو بیو ذرات استفاده شدند. عوامل مختلف مؤثر بر رفتارهای جذب یون‌های فلزی از جمله pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه یون‌های فلزی مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفتند. برای پیش‌بینی مدل جذب از مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر استفاده شد. داده‌های تعادل با مدل ایزوترم لانگمویر به خوبی متناسب بودند. بیشینه ظرفیت جذب برای مس (II) و سرب (II) به ترتیب ۱۷۲،۴ و ۱۷۵،۴ میلی گرم در گرم بود. سینتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت بهتری داشت. سرانجام این روش برای حذف هم‌زمان مس (II) و سرب (II) در نمونه‌های فاضلاب صنعتی با موفقیت استفاده شد.

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۳/۱۸
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۷/۱۲
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۶/۲۰
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.2.4.8

واژه‌های کلیدی:

کیتوسان مغناطیسی
حذف یون‌های فلزی
شبکه‌ای کردن
جذب سطحی

*Corresponding author: alimoghimi@iauvaramin.ac.ir



۱- مقدمه

آب به عنوان مهم‌ترین ماده طبیعت و حیاتی‌ترین رکن زندگی جوامع انسانی همواره اهمیت بسیار زیادی در سلامت جامعه داشته است. در ۵۰ سال اخیر به دلیل نبود برنامه‌ریزی جامع و بی‌توجهی به ملاحظات زیست‌محیطی و به علت صنعتی شدن و شهرسازی، حضور یون‌های فلزای به راحتی در آب رودخانه‌ها افزایش پیدا کرده است [۱]. یون‌های فلزی در محیط‌زیست قابلیت تجمع زیستی دارند و در طول زنجیره غذایی نیز بزرگ‌نمایی زیستی دارند، بنابراین اثر سمیت آن‌ها در جانوران سطوح بالاتر غذایی نمود بیشتری پیدا می‌کند. بنابراین دفع فلزات سنگین در محیط‌زیست یک تهدید جدی بر سلامت انسان و نیز اکوسیستم تلقی می‌شود [۲]. برای جلوگیری از ورود آلاینده‌های زیست‌محیطی به آب و محیط‌زیست و نزدیک کردن میزان این آلاینده‌ها به استاندارد جهانی آب و پساب، بایستی کارگاه‌ها و کارخانه‌های صنعتی به سیستم‌های تصفیه آب و پساب مجهز شوند. برای حذف یون‌های فلزی در آب تاکنون روش‌های بسیاری انجام شده است، از قبیل: ترسیب شیمیایی، واکنش‌های الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تعویض یون، اسمز معکوس و جذب سطحی که از بین همه این روش‌ها، جذب سطحی به علت تطبیق‌پذیری، کارایی بالا، مقرون به صرفه بودن، سمیت پایین و عدم تولید محصولات جانبی روش کارآمدتری معرفی شده است [۳]. در فرآیند جذب سطحی شرایط مختلفی از جمله سایز ذرات، pH، غلظت فلزات، غلظت لیگاند و رقابت یون‌ها دخیل هستند [۴]. اخیراً به روش جداسازی مغناطیسی (MST) توجه خاصی شده است که در این روش جاذب با کمک نیروهای مغناطیسی بدون نیاز به سانتریفوژ کردن یا فیلتراسیون و استفاده از حلال‌های ضد محیط‌زیست از نمونه به راحتی جداسازی می‌شود [۵]. استفاده مکرر از نانو ذرات Fe_3O_4 و نیز خواص و فواید این نانو ذره از قبیل قطر نازک، سطح مساحت زیاد، چگالی زیاد مکان‌های سطحی فعال و واکنش‌پذیری ذاتی سایت‌های سطحی گواهِ کارآمد بودن این ماده است [۶]. کامپوزیت‌های نانو ذرات مغناطیسی ساختار میکرو کره‌های پوسته هسته‌اند که ماده مغناطیسی به عنوان هسته است [۵]. پلیمرهای طبیعی مزیت‌های زیادی را نسبت به پلیمرهای سنتزی دارند. به تازگی پلیمرهای زیستی به دلیل سمیت کم، در دسترس بودن و هزینه کم مورد توجه دانشمندان قرار گرفتند [۱]. یکی از پلیمرهای زیست سازگار و زیست تخریب‌پذیر با میل زیاد به یون‌های فلزی، با خصوصیات جذب قوی و پتانسیل عملکردی گسترده، کیتوسان است [۷]. کیتوسان پلیمری آب‌دوست و کاتیونی است که از حذف گروه‌های استیل کیتین در محیط بازی به دست می‌آید که بعد از سلولز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است و از منابع طبیعی مانند پوست خرچنگ، میگو، کوتیکول حشرات و غیره استخراج می‌شود [۱].

گروه‌های آمینه و هیدروکسیل (به ویژه در موقعیت C-3) روی کیتوسان ممکن است به عنوان مکان‌های واکنش الکترواستاتیک یا کمپلکس کننده برای فلز عمل کنند [۸]. به علت محدودیت انحلال‌پذیری کیتوسان، بالا بردن کارایی در جذب فلزات، تغییر انتخاب‌پذیری جذب، تعیین pH برای محدوده جذب و محدود نشدن کارایی آن از شبکه سازها استفاده می‌شود. تا کنون از عامل‌های شبکه‌ساز مختلفی از قبیل گنیفین، گلوکار آلدهید، اپی کلروهیدرین و تری‌پلی فسفات استفاده شده است [۱].

هدف از تحقیق حاضر، سنتز یک جاذب نانوزیستی مغناطیسی جدید براساس دانه‌های کیتوسان مغناطیسی با ترکیب مغناطیسی نانو ذرات Fe_3O_4 (به عنوان هسته) و کیتوسان اصلاح شده با اتصال متقابل متیونین-گلوکار آلدهید (به عنوان پوسته) $(MG-Chi) / Fe_3O_4$ برای حذف $Pb(II)$ و $Cu(II)$ ، از نمونه‌های فاضلاب است که این اصلاح جدید کیتوسان به منظور افزایش گروه‌های عاملی و مکان‌های فعال در سطح کیتوسان انجام شد. طبق تحقیقات انجام شده تاکنون از نانو جاذب زیستی مغناطیسی $MG-Chi / Fe_3O_4$ برای حذف فلزات $Pb(II)$ و $Cu(II)$ در نمونه‌های آبی و پساب‌های صنعتی استفاده نشده است. که پس از شناسایی جاذب سنتز شده با دستگاه‌های SEM, XRD و FTIR عوامل تأثیرگذار شامل غلظت یون‌های فلزی اولیه، pH محلول، مقدار جاذب و زمان تماس بررسی و بهینه‌سازی شدند. سرانجام به منظور درک سازوکار جذب و توصیف رفتار جذب جاذب، داده‌های تجربی در مدل‌های ایزوترم جذب و سینتیک بررسی و مقایسه شدند.

۲- بخش تجربی

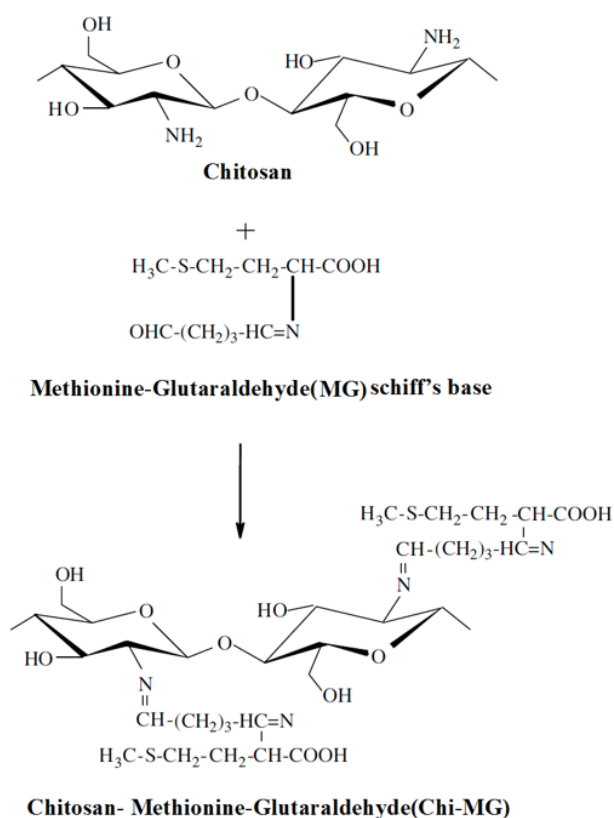
۲-۱- مواد شیمیایی

کیتوسان استفاده شده با درجه استیل‌زدایی ۹۰ درصد با خلوص ۹۹٫۵ درصد از شرکت سیگما آلدردیج تهیه شد. نمک‌های $Pb(NO_3)_2$ و $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ با خلوص ۹۹٫۵ درصد، نانو ذرات آهن (Fe_3O_4) با سایز کمتر از ۲۰ نانومتر با خلوص ۹۹٫۵ درصد، متیونین با خلوص ۹۹ درصد، گلوکار آلدهید ۲۵ درصد با خلوص ۹۹٫۵ درصد و پایپریدین، محلول EDTA و اتانل مطلق با خلوص ۹۹٫۵ درصد، همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول استاندارد یون‌های فلزی سرب و مس از رقیق‌سازی محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هر کدام از یون‌ها به دست آمدند که از حل کردن مستقیم نمک‌ها در اسید نیتریک ۱ درصد تهیه شده بود. بافر استات با غلظت ۱۰۰ مول بر لیتر تهیه شد. برای تهیه ۱۰۰ لیتر محلول بافر، ۵٫۷۷۲ گرم استات سدیم به ۸۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس ۱٫۷۷۸ میلی‌لیتر اسید استیک به محلول اضافه شد و pH محلول با افزودن قطره‌ای HCl ۰٫۱ مول بر لیتر و یا NaOH ۰٫۱ مول بر لیتر

برای دانه‌های مغناطیسی شبکه‌ای شده (MG-Chi/Fe₃O₄) استفاده شدند (شکل ۱). ۳ گرم از دانه‌های مغناطیسی به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اتانلی حاوی ۰٫۵ گرم MG، ۲ میلی‌لیتر گلوکار آلدهید و ۱۰۰ μL پایپریدین اضافه شد. محلول حاصل در حمام روغن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد برای ۴۸ ساعت رفلکس شد. پس از دکانتور کردن محصول با اتانل شسته شد و در آون الکتریکی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بطور کامل خشک شد و پودر شد [۹].

۴-۲-۲ روش استخراج فاز جامد مغناطیسی

در یک آزمایش نمونه، ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نانوبیوجاذب در یک بالن مخروطی ۱۵۰ میلی‌لیتری به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول یون‌های فلزی اضافه شد و مخلوط حاصل پس از افزودن ۲ میلی‌لیتر بافر و تنظیم pH روی ۵٫۵ به مدت ۴۰ دقیقه، با هم‌زن مکانیکی در دمای اتاق هم زده شد. پس از آن مخلوط تحت یک میدان مغناطیسی خارجی قرار داده شد و بدین ترتیب نمونه مغناطیسی از آن جدا گردید.



شکل ۱: نحوه اتصال متیونین-گلوکارآلدهید شیف باز با کیتوسان مغناطیسی.

Figure 1: How to connect methionine-glutaraldehyde Schiff's base with magnetic chitosan.

در ۵٫۵ تنظیم و سپس تا خط نشانه رقیق شد.

۲-۲-۲ تجهیزات دستگاهی

برای شناسایی ذرات جاذب نانو زیستی مغناطیسی از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR, Thermo, AVATAR,) (Massachusetts, USA)، دستگاه پراش پرتو ایکس (PHILIPS,) (XRD, PW1730, Amsterdam, Netherlands) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, PHILIPS, CM120, Amsterdam, Netherlands) استفاده شد. مقادیر pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل Mettler Toledo, Cyberscan تعیین شد. برای اندازه‌گیری میزان جذب از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی با کوره گرافیتی (GF-AAS, Varian, SPECTRA AA200, Australia) استفاده شد. برای جداسازی جاذب از محلول از مگنت ۱٫۲ تسلا مدل N35 (۳×۲×۵ سانتی‌متر) که از تهران مگنت خریداری شده بود استفاده شد.

۳-۲-۲ سنتز نانو بیوجاذب مغناطیسی

۱-۳-۲-۲ سنتز متیونین گلوکار آلدهید شیف باز (MG)

در یک بالن ته گرد ۰٫۲ میلی‌لیتر گلوکارآلدهید و ۱٫۰ میلی‌لیتر اسید استیک گلیسیال به ۳۰ میلی‌لیتر اتانل مطلق اضافه و تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم شدند. سپس ۱٫۲۱ گرم متیونین در ۱۰ میلی‌لیتر اتانل مطلق حل شد و تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد و به مخلوط قبل در حال چرخش اضافه شد. واکنش مخلوط در حمام روغن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت جوشانده شد. ۵۰ میلی‌لیتر اتانل گرم برای شستن رسوب حاصل استفاده شد و به مدت ۴۰ ساعت در دسیکاتور بالای کلسیم کلرید خشک گردید [۹].

۲-۳-۲-۲ سنتز دانه‌های کیتوسان مغناطیسی (Chi/Fe₃O₄)

۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آبی ۱ درصد (v⁻¹) از استیک اسید برای حل کردن ۳ گرم پودر کیتوسان استفاده شد. سپس ۱ گرم از پودر نانوذرات مغناطیسی به محلول در حال هم زدن مکانیکی در دمای اتاق اضافه شد. محلول به مدت ۴ ساعت هم زده شد تا به صورت ژلی و هموزن شود. محلول ژلی به محلول سود اتانلی با غلظت ۱٫۰ مول بر لیتر با کمک سرنگی با سوزنی به قطر ۱ میلی‌متر قطره قطره اضافه شد و کره‌های کیتوسان مغناطیسی بلافاصله تشکیل شدند. سپس بیدهای مغناطیسی توسط آب مقطر و اتانل شسته شدند [۹].

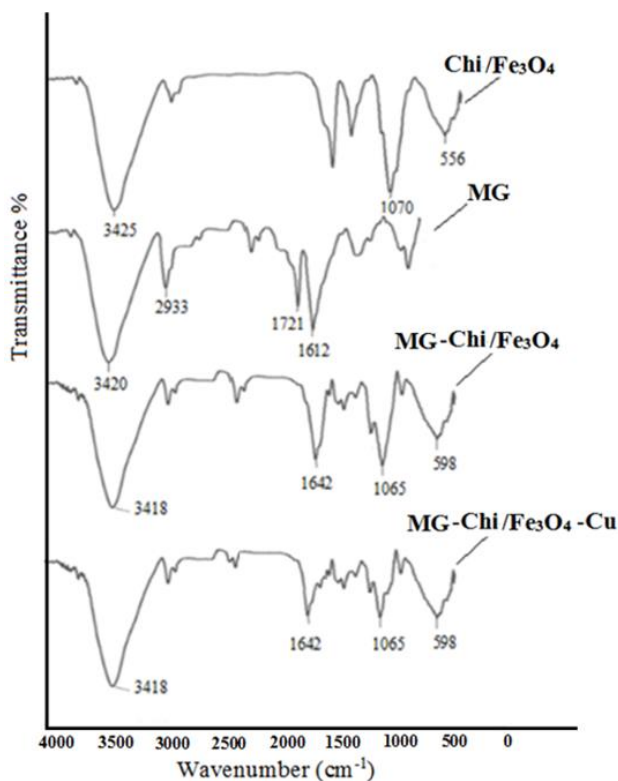
۳-۳-۲-۲ سنتز دانه‌های مغناطیسی شبکه‌ای شده (MG-Chi/Fe₃O₄)

شکل شیف باز بین گروه کربونیل متیونین و گروه آمین در کیتوسان

نمی‌شود، که پس از پیوند بین گروه‌های آمینه در گروه کیتوسان و آلدهید در گلوکارآلدهید ایجاد می‌شود. این امر پیوند بین $\text{Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و MG را تأیید می‌کند [۵]. باند دیده شده در 1065 cm^{-1} را می‌توان به حالت ارتعاش $(\text{C}-\text{O})$ اختصاص داد [۱۳]. علاوه بر این، پیک در 598 cm^{-1} باند $(\text{Fe}-\text{O})$ را به خود اختصاص داد [۱۱]. همچنین در منحنی $\text{Chi-MG}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}$ شدت پیک در 1642 cm^{-1} و 1065 cm^{-1} کاهش یافت که این احتمالاً به دلیل درگیر شدن گروه‌های عاملی و Cu(II) است [۱].

۳-۱-۲- بررسی طیف XRD نانوذرات تهیه شده

تصاویر پراش پرتو ایکس مربوط به Fe_3O_4 ، $\text{MG-Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و Chi (کیتوسان) در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. ساختارهای بلوری نانوجاذب‌ها با استفاده از تصاویر اسپکتروسکوپی پرتو ایکس مورد شناسایی قرار گرفتند. کیتوسان پیک‌های معمول را نشان داد که در 10° و 20° ظاهر می‌شوند. با این حال، هر دو پیک در $\text{MG-Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ضعیف‌تر شده‌اند. به طور واضح، وقتی که شبکه‌ای شدن (اتصال متقابل) توسط گلوکارآلدهید انجام شده بود، میزان بلوری شدن کاهش یافته بود [۲].



شکل ۲: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز نمونه‌های Chi-MG ، $\text{Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، $\text{MG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{MG-Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}$.

Figure 2: FTIR spectra of $\text{Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، MG ، $\text{MG-Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{MG-Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}$.

محلول بالایی سرریز شد و غلظت‌های فلزات سنگین در محلول با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی تعیین شدند. نمونه‌ها در این قسمت ۳ بار مورد تست قرار گرفتند و از مقادیر میانگین آنها جهت کشیدن نمودارها استفاده گردید. ظرفیت جذب نانوجاذب و درصد حذف فلزات سنگین با استفاده از روابط ۱ و ۲ تعیین شدند [۱۰، ۱۱].

$$q_e = V(C_0 - C_e)/W \quad (1)$$

$$R\% = ((C_i - C_f)/C_i) \times 100 \quad (2)$$

که در آنها q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه آنالیت بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_e غلظت آنالیت در تعادل بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و W مقدار جاذب بر حسب گرم بود.

۲-۵- ارزیابی کارایی روش برای نمونه‌های حقیقی

جهت بررسی کارایی روش، جمع‌آوری نمونه‌ها از فاضلاب شرکت ایران خودرو (تهران، ایران) در بطری‌های شیشه‌ای تمیز انجام شد تا روش پیشنهادی برای حذف مس (II) و سرب (II) در شرایط بهینه بررسی شود. برای صاف کردن هر نمونه از آب آزمایش شده، از غشایی با اندازه منافذ $0.45 \mu\text{m}$ استفاده شد. پس از آن، با استفاده از شرایط استخراج، حذف یون‌های فلزی از نمونه‌های پساب انجام شد. در صد بازیابی با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$R\% = ((C_i - C_f)/C_i) \times 100 \quad (3)$$

که C_i و C_f (میلی گرم بر لیتر) به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-۲- شناسایی جاذب نانوزیستی

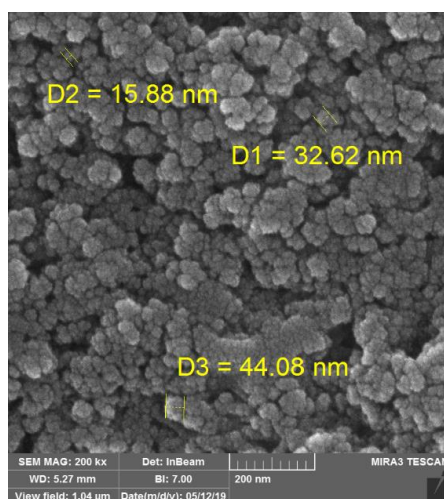
۳-۱-۲-۱- بررسی طیف FTIR نانوذرات تهیه شده

طیف FTIR مربوط به $\text{Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، MG ، $\text{MG-Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{MG-Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. براساس منحنی طیف FTIR، شدت پیک $\text{Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ در 3425 cm^{-1} مطابق با ارتعاش کششی هیدروکسیل، 1070 cm^{-1} و 556 cm^{-1} به ترتیب مربوط به (کشش $-\text{C}-\text{O}$) و (پیوند $\text{Fe}-\text{O}$) است [۱۲]. در منحنی MG ، 2933 cm^{-1} به گروه‌های ارتعاش آلیفاتیک $(\text{C}-\text{H})$ اختصاص یافته است. 1642 cm^{-1} و 1065 cm^{-1} نیز ممکن است به ارتعاش‌های $(-\text{CN})$ و $(\text{C}-\text{O})$ اختصاص یابند. طیف FTIR مربوط به $\text{Chi-MG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ یک باند جذب قدرتمند در 1642 cm^{-1} دارد که به حالت ارتعاش $(-\text{CN})$ نسبت داده شده است که در طیف‌های $\text{Chi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و MG یافت

اصلاح سطح یونی کردن مشتقات کیتوسان دارد [۱۴]. مقادیر pH انتخاب شده برای آزمایش جذب در دامنه ۰-۲، ۸، ۰ بود، چرا که در مقادیر بالاتر pH رسوب فلزات به عنوان هیدروکسید ممکن است همزمان اتفاق بیفتد و منجر به تفسیر نادرستی از جذب شود [۹]. در pH های پایین به دلیل غلظت بالای H^+ که دارای تحرک بالاتر و توانایی کوئوردیناسیون قوی‌تری نسبت به یون‌های فلزی است، تعداد زیادی از گروه‌های فعال روی $Chi-MG/Fe_3O_4$ به راحتی پروتونه می‌شوند. با افزایش مقدار pH، درصد ریکواری افزایش می‌یابد، زیرا وجود جفت الکترون‌های آزاد و تنها بر روی اتم‌های نیتروژن و گوگرد از ($-NH_2$ ، $-CN$ و $-S-$) و دیپروتونه شدن آسان گروه‌های کربوکسیلی باعث کوئوردینه کردن با یون‌های فلزی در $Chi-MG/Fe_3O_4$ و تشکیل یک کمپلکس کره داخلی دارای سطح کی‌لیت کننده از طریق تبادل یونی به جای واکنش الکترواستاتیک می‌شوند [۱۵]. بنابراین pH بهینه در محلول یون‌های فلزی ۵٫۵ تعیین شد (شکل ۵ا).

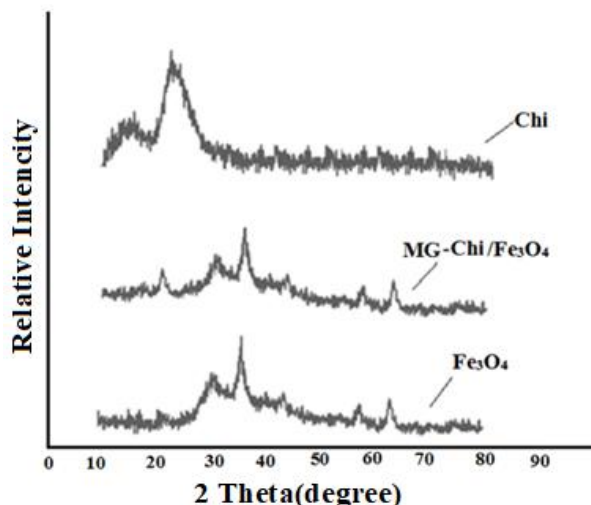
۳-۲-۲- بررسی اثر زمان تماس بر روی حذف فلزات سنگین

در انتخاب سیستم تصفیه فاضلاب برای یون‌های فلزی، زمان تعادل از مهم‌ترین عواملی است که باید در نظر گرفته شود [۱۶]. شکل ۵b تأثیر زمان تماس در جذب مس (II) و سرب (II) توسط $Chi-MG/Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۴۰ دقیقه جذب افزایش می‌یابد. پس از زمان تعادل، جذب تقریباً ثابت است. بنابراین زمان ۴۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه جاذب نانوزیستی مغناطیسی ($MG-Chi/Fe_3O_4$).

Figure 4: SEM photographs related to the sample of nano biomagnetic adsorbent ($MG-Chi/Fe_3O_4$).



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های کیتوسان، جاذب نانوزیستی مغناطیسی و نانو ذره مغناطیسی.

Figure 3: XRD patterns of Chi, $MG-Chi/Fe_3O_4$ and Fe_3O_4 .

پنج پیک معمول برای Fe_3O_4 ($2\theta = 30.1^\circ$ ، 35.5° ، 43.3° ، 57.2° و 62.5°) که توسط شاخص‌های ساختاری آنها ((۴۴۰) و (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)) نشان داده شده است که در طیف $MG-Chi/Fe_3O_4$ نیز یافت شده است، که نشان می‌دهد Fe_3O_4 با موفقیت در جاذب وارد شده است [۱۲، ۲]. شدت پراش $MG-Chi/Fe_3O_4$ در مقایسه با شدت Chi و Fe_3O_4 ضعیف شده است. همه داده‌های XRD نشان می‌دهند که متیونین و Fe_3O_4 به کیتوسان باند شده‌اند.

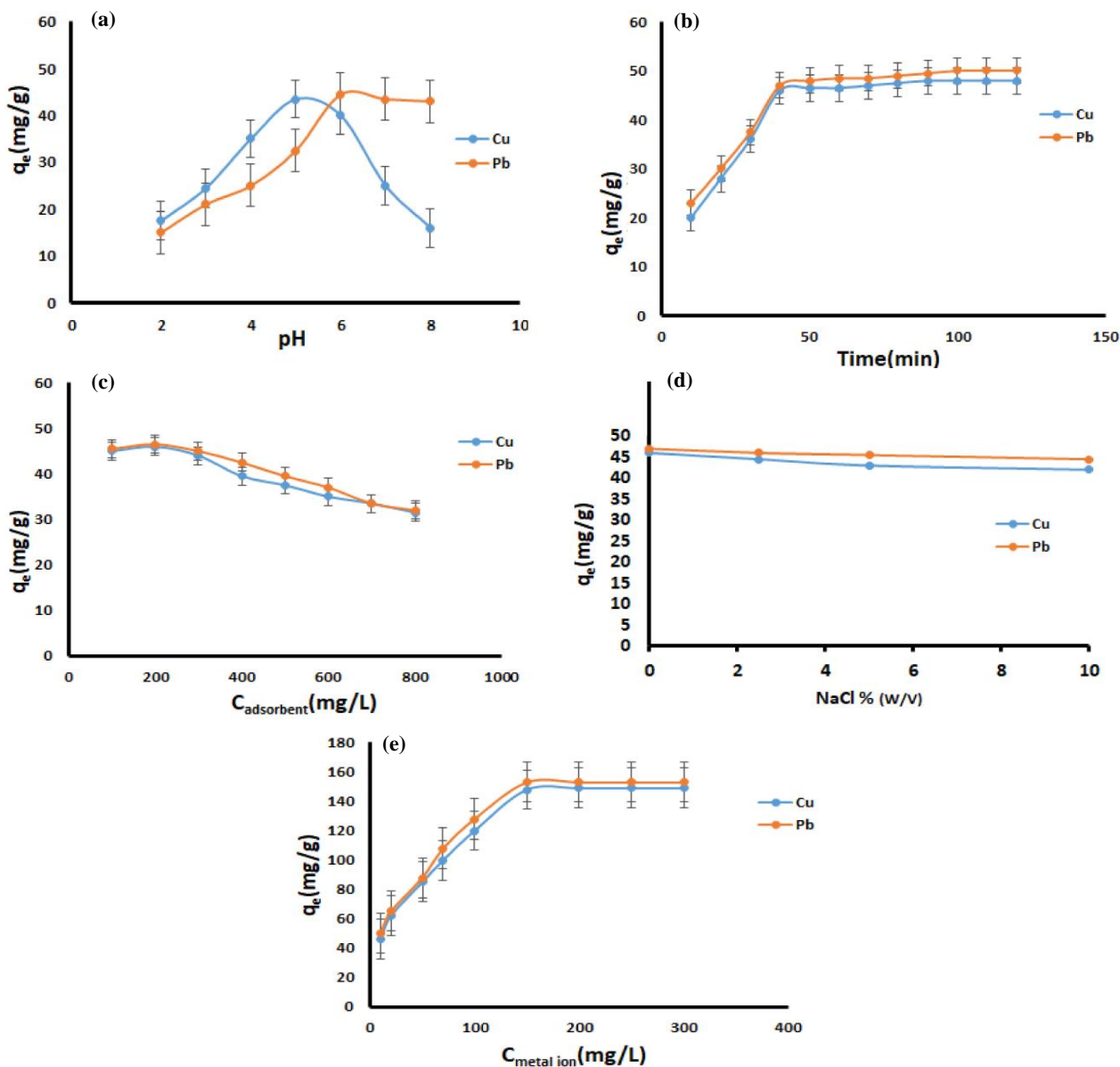
۳-۱-۳- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور تعیین اندازه نانوذرات ساخته شده و تعیین ویژگی‌های آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به جاذب سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. نانو جاذب سنتز شده دارای شکل کروی و ساختار داخلی متخلخل است. مشاهده می‌شود که ذرات بطور تقریبی کروی شکل بوده و اندازه قطر آنها حدود ۳۰ نانومتر است. اندازه ذرات در مقیاس نانومتر است، بدین معنی که جاذب‌ها می‌توانند دارای سطح مساحت ویژه‌ی زیادی باشند.

۳-۲-۲- بررسی عوامل تاثیرگذار بر حذف فلزات سنگین

۳-۲-۲-۱- بررسی اثر pH بر روی حذف فلزات سنگین

pH محلول یون فلزی نقش مهمی در کل فرآیند جذب برای جاذب‌های دارای خاصیت اسید-باز و به ویژه در ظرفیت جذب با



شکل ۵: اثر pH، اثر زمان تماس، اثر غلظت جاذب، اثر نمک و اثر غلظت یون فلزی، بر جذب یون‌های فلزی روی جاذب نانوزیستی مغناطیسی.

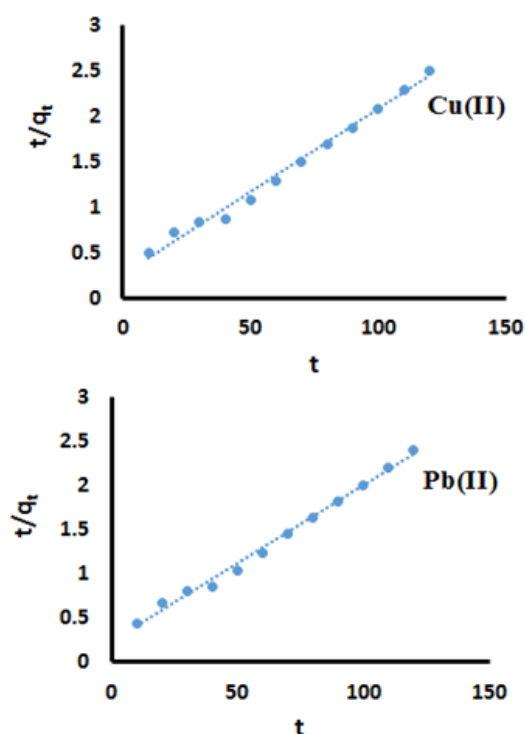
Figure 5: a: The effect of pH, b: the effect of contact time, c: the effect of adsorbent concentration, d: the effect of salt, and e: the effect of metal ion concentration, on the adsorption of metal ions on magnetic nano biosorbent.

۳-۲-۳- بررسی اثر افزودن نمک بر روی حذف فلزات سنگین
بررسی تأثیر افزودن نمک با افزودن غلظت‌های مختلف (w/v) ۰-۱۰ درصد از NaCl به محلول‌های نمونه بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵d مشاهده می‌شود، افزایش غلظت نمک تأثیری روی ظرفیت جذب ندارد و تقریباً ثابت است.

۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار جاذب بر روی حذف فلزات سنگین
در این تحقیق مقدار جاذب در محدوده ۸۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر یافته است. شکل ۵c تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب مس (II) و سرب (II) را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت جاذب تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب افزایش یافته است. با افزایش بیشتر دوز جاذب، بازده حذف مس (II) و سرب (II) توسط $Chi-MG/Fe_3O_4$ کاهش یافت.

که q_e و q_t (mg/g) به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و در زمان t (min) و K_2 (g (mg min)⁻¹) میزان ثابت معادله شبه درجه دوم می‌باشد. با رسم منحنی t/q_t بر حسب t مقادیر جذب تعادلی شبه مرتبه دوم و ثابت جذب رابطه شبه مرتبه دوم به دست می‌آید (شکل ۶).

نتایج در جدول ۱ گزارش شده است که نشان می‌دهند که جذب مس (II) و سرب (II) بر Chi-MG/Fe₃O₄ کاملاً متناسب با مدل شبه مرتبه دوم است. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم فرض می‌کند که جذب شیمیایی مرحله محدود کننده سرعت است و انتقال جرم در محلول درگیر نشده است، یعنی یک روش انتقال جرم سطح خارجی وجود دارد که مراحل اولیه روش جذب را کنترل می‌کند. با وجود این، افزایش ناگهانی در مراحل اولیه فرآیند جذب دلالت بر مرحله انتقال جرم سریع دارد [۲۴].



شکل ۶: سینتیک مدل شبه مرتبه دوم بر جذب یون‌های فلزی یون‌های فلزی Cu(II) و Pb(II).

Figure 6: pseudo 2nd order kinetics for the uptake of Cu(II) and Pb(II) on MG-Chi/Fe₃O₄.

۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار غلظت اولیه یون‌های فلزی بر روی حذف فلزات سنگین

یک عامل مهم هنگام برخورد با سیستم‌های تصفیه فاضلاب، غلظت اولیه کاتیون‌های فلزی است. جذب فلز روشی برای انتقال جرم است که معمولاً به عنوان تجمع فلز در رابط بین فازهای جامد/ مایع توصیف می‌شود [۱۷]. بنابراین، تأثیر غلظت اولیه فلزات از طریق تغییر دامنه آن از ۳۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر (شکل ۵ع) مورد بررسی قرار گرفت. برای کلیه یون‌های فلزی با استفاده از Chi-MG/Fe₃O₄ شبکه‌ای شده، با افزایش غلظت اولیه به طور واضح جذب افزایش یافت تا به سطح ثابتی رسید. این وضعیت ممکن است با افزایش شیب غلظت یون‌های فلزی روشن شود که به عنوان انگیزه‌ای برای انتقال جرم یون‌های فلزی به فاز جامد عمل می‌کند [۱۸].

۳-۳- مکانیسم جذب

جاذب نانویستی Chi-MG/Fe₃O₄ دارای گروه‌های عاملی مختلفی از قبیل -S، -COOH، -NH₂، -CN است. بنابراین جذب با مکانیسم‌های مختلفی از قبیل پیوند داتیو، پیوند کوئوردیناسیون، زوج یون، پیوند الکترواستاتیک و غیره اتفاق می‌افتد [۱۹، ۲۰]. مطالعه در مورد pH و اثر نمک نشان داد که پیوند داتیو و کوئوردیناسیون بین یون‌های فلزی و جاذب نقش پیش برنده‌تری نسبت به سایر عوامل دارند [۹]. چرا که پیوندهای الکترواستاتیک به شدت با افزایش نمک تحت تأثیر قرار می‌گیرند و در واقع با افزایش غلظت نمک به شدت کاهش می‌یابند [۲۱، ۲۲].

۳-۴- مطالعه سینتیک جذب

به منظور بررسی و محاسبه عوامل سینتیکی مؤثر بر جذب، آزمایش‌های مختلف جهت بررسی مدل شبه مرتبه اول و دوم انجام شد.

شکل خطی مدل شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۴ بیان شده است [۱۳].

$$1/q_t = (K_1/q_e t) + (1/q_e) \quad (4)$$

که q_e و q_t (mg/g) به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و در زمان t (min) و K_1 (min⁻¹) میزان ثابت معادله شبه درجه اول می‌باشد. K_1 را می‌توان توسط رسم نمودار $1/q_t$ بر حسب $1/t$ تعیین کرد. شکل خطی مدل شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۵ بیان شده است [۲۳].

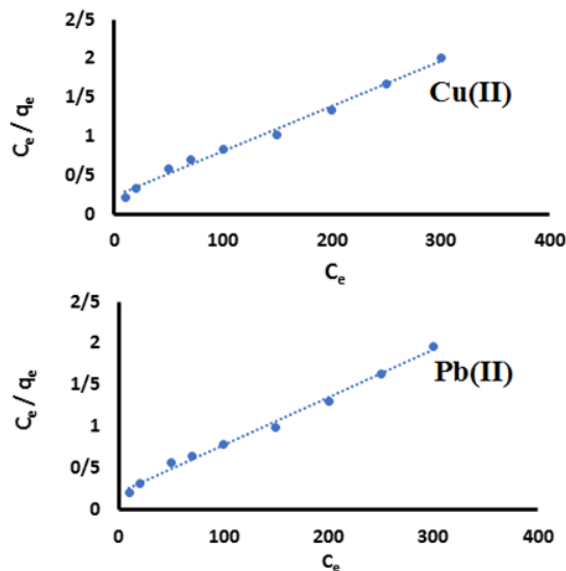
$$t/q_t = (1/K_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (5)$$

جدول ۱: سینتیک جذب یون‌های فلزی مس و سرب بر Chi-MG/Fe₃O₄.

Table 1: Adsorption kinetics of copper and lead metal ions on Chi-MG/Fe₃O₄.

Metal	First Order			Second Order			Intraparticle Diffusion		
	q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g(mg min) ⁻¹)	R ²	K _p (mmol g ⁻¹ min ^{1/2})	C	R ²
Cu(II)	59.88	19.92	0.9748	54.94	1.31×10 ⁻³	0.9904	3.2974	17.057	0.7521
Pb(II)	59.17	16.11	0.9663	56.49	1.38×10 ⁻³	0.9937	3.2443	19.258	0.7778

(شکل ۷). این امر نشان دهنده جذب آلاینده‌ها در جاذب Chi-MG/Fe₃O₄ به عنوان یک لایه تک منفرد است.



شکل ۷: ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای یون‌های فلزی Cu(II) و Pb(II).

Figure 7: Langmuir isotherm models for the adsorption of Cu(II) and Pb(II).

۲-۵- ایزوترم‌های جذب سطحی یون‌های مس و سرب بر روی جاذب نانو زیستی مغناطیسی

دو ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر برای فرآیند جذب یون‌های مس و سرب بر روی نانوبیو جاذب مغناطیسی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در جدول ۲ گزارش شد.

مدل هم‌دمای لانگمویر پیشنهاد می‌کند که جذب در تک لایه‌ها یا در شمار ثابتی از مکان‌های جذب در سطح صورت گرفته، همه مکان‌های جذب انرژی برابر دارند و بر پایه این فرض قرار دارد که ساختار جاذب همگن می‌باشد [۲۶، ۲۵]. این مدل در شکل خطی به صورت رابطه ۶ بیان می‌شود.

$$C_e/q_e = (1/K_L q_{max}) + (C_e/q_{max}) \quad (6)$$

مدل هم‌دمای فروندلیچ، یک معادله تجربی است که جذب در سیستم ناهمگن را توصیف می‌کند. این مدل طبق رابطه ۷ بیان شده است [۲۷].

شکل خطی مدل به صورت زیر بیان شده است:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n (\ln C_e) \quad (7)$$

خروجی‌های جذب با مدل لانگمویر توافق قابل قبولی داشتند

جدول ۲: ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ یون‌های فلزی مس و سرب بر جاذب Chi-MG/Fe₃O₄.

Table 2: Langmuir and Freundlich isotherm models for the adsorption of Cu(II) and Pb(II)

Metal ion	Isotherm model						
	Langmuir				Freundlich		
	q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R _L	R ²	n	K _F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ⁻ⁿ	R ²
Cu(II)	172.4	0.0261	0.2098	0.9911	2.71	20.57	0.9723
Pb(II)	175.4	0.0287	0.1885	0.9924	2.82	22.89	0.9665

جدول ۳: کارایی جاذب Chi-MG/Fe₃O₄ برای حذف یون‌های فلزی مس و سرب از پساب کارخانه ایران خودرو.

Table 3: Efficiency of Chi-MG/Fe₃O₄ adsorbent for removal of copper and lead metal ions from Iran Khodro's wastewater sample.

Ion	Input (mg L ⁻¹)	After treatment (mg L ⁻¹)	Removal (%)	RSD (%) (n= 3)
Cu(II)	0.25	0.01	96	1.5
Pb(II)	0.48	0.0144	97	1.8

بلکه گروه‌های عاملی مناسبی را نیز مانند گروه‌های -NH₂، -CN و -S- در سطح نانوذرات MG-Chi / Fe₃O₄ به عنوان مکان‌های اتصال مناسب برای فلزات مورد مطالعه تقویت می‌کند. داده‌های ایزوترم جذب با مدل لانگمویر سازگارتر بود و از مدل مربوطه برای هر فلز، بیشینه ظرفیت جذب برای فلزات ۱۷۲،۴ و ۱۷۵،۴ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب برای مس (II) و سرب (II) به دست آمد. همچنین، تناسب داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که مرحله محدود کننده سرعت، جذب شیمیایی است. کاربرد جاذب سنتز شده در تصفیه فاضلاب نشان می‌دهد که Chi-MG / Fe₃O₄ را می‌توان با موفقیت به عنوان جاذب برای حذف مس (II) و سرب (II) در نمونه‌های آبی پیچیده استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین-پیشوا تشکر می‌گردد.

۳-۶- ارزیابی کارایی روش برای حذف فلزات در نمونه‌های

حقیقی

حذف یون‌های فلزی از نمونه‌های فاضلاب تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۳ برای تجزیه و تحلیل یون‌های فلزی در نمونه‌های فاضلاب از طریق روش پیشنهادی براساس سه بار حذف ارائه شده است. نتایج نشان داد که اگر روش پیشنهادی روی ماتریس بسیار پیچیده و از جمله نمونه فاضلاب استفاده شود، می‌تواند نتایج مطلوبی کسب کند. از این رو، بازده حذف یون‌های فلزی از نمونه‌های فاضلاب بهبود می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، یک جاذب نانوزیستی جدید مبتنی بر شبکه کردن نانوذرات مغناطیسی و کیتوسان (Chi-MG / Fe₃O₄) به منظور حذف مس (II) و سرب (II) از نمونه‌های آبی سنتز شد. اتصال متقابل نه تنها باعث بهبود خواص مکانیکی و پایداری اسیدی کیتوسان می‌شود

۵- مراجع

1. Maleki, E. Pajootan, B. Hayati, Ethylacrylate grafted chitosan for heavy metal removal from wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 51(2015), 127-134.
2. Y. G. Abou El-Reash, M. Otto, I. M. Kenawy, A. M. Ouf, Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *Int. J. Biol. Macromol.* 49(2011), 513-522.
3. Wang, Y. Zhu, Z. Bai, R. Luque, J. Xuan, Functionalized chitosan biosorbents with ultra-high performance, mechanical strength and tunable selectivity for heavy metals in wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 325(2017), 350-359.
4. X. Luo, J. Zeng, S. Liu, L. Zhang, An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres. *Bioresour. Technol.* 194 (2015), 403-406.
5. Y. G. Abou El-Reasha, Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water. *J. Environ. Chem. Eng.* 4(2016), 3835-3847.
6. M. Abniki, A. Moghim, Removal and Measurement of Bromocresol Purple Dye in Aqueous Samples by β Cyclodextrin-Modified Magnetic Carbon Nanotube with Dispersive Solid-Phase Extraction Technique. *J. Color Sci. Tech.* 15(2022), 301-315.
7. Y. Wang, Y. Zhang, C. Hou, M. Liu, Mussel-inspired synthesis of magnetic polydopamine-chitosan nanoparticles as biosorbent for dyes and metals removal. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 61(2016), 292-298.
8. K. Yu, J. Ho, E. McCandlish, B. Buckley, R. Patel, Z.B. Li, N. C. Shapley, Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications. *Colloid Surf. A.* 425(2013), 31-34.
9. Maleki, E. Pajootan, B. Hayati, Ethyl acrylate grafted chitosan for heavy metal removal from wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 51(2015), 127-134.
10. M. Ahmaruzzaman, S. L. Gayatri, Activated tea waste as a potential low-cost adsorbent for the removal of p-nitrophenol from wastewater. *J. Chem. Eng. Data.* 55(2010), 4614-4623.
11. H. R. Tashauoei, H. Movahedian, H. Attar, M. M. Amin, M.

- Kamali, M. Nikaeen, V. M. Dastjerdi, Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite. *Inter J. Environ. Sci. Technol.* 7(2010), 497-508.
12. Z. C. Wu, Z. Z. Wang, J. Liu, S. P. Kuang, Removal of Cu(II) ions from aqueous water by l-arginine modifyingmagnetic chitosan. *Colloids Surf. A.* 499(2016), 141-149.
13. Y. Xiao, X. Zhou, Synthesis and properties of a novel crosslinked chitosan resin modified by l-lysine. *React Funct Polym.* 68(2008), 1281-1289
14. M. V. Dinu, E. S. Dragan, Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: kinetics and isotherms. *Chem Eng J.* 160(2010), 157-163.
15. S. A. Ali, M. A. J. Mazumder, A new resin embedded with chelating motifs of biogenic methionine for the removal of Hg(II) at ppb levels, *J. Hazard Mater.* 350(2018), 169-179.
16. H. S. Ibrahim, N. S. Ammar, M. Soylak, M. M. Ibrahim, Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution using dried water hyacinth as a biosorbent. *Spectrochim Acta A* . 96(2012), 413-420.
17. L. Ma, Y. Peng, B. Wu, D. Lei, H. Xu, Pleurotus ostreatus nanoparticles as a new nano-biosorbent for removal of Mn(II) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 225(2013), 59-67.
18. D. Ozdes, A. Gundogdu, B. Kemer, C. Duran, H. B. Senturk, M. Soylak, Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Hazard Mater.* 166(2009), 1480-1487.
19. J. R. Rangel-Mendez, R. Monroy-Zepeda, E. Leyva-Ramos, P. E. Diaz-Flores, Chitosan selectivity for removing cadmium(II), copper(II), and lead(II) from aqueous phase: pH and organic matter effect, *J. Hazard Mater.* 162(2009), 503-511.
20. N. Salehi, A. Moghimi, H. Shahbazi, Preparation of cross-linked magnetic chitosan with methionine-glutaraldehyde for removal of heavy metals from aqueous solutions, *Int. J. Environ. Anal Chem.* (2020), 1-17
21. M. Faraji, Y. Yamini, E. Tahmasebi, A. Saleh, Nourmohammadian, F. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies wastewaters, *JICS*, 7(2010), S130.
22. M. Adeli, Y. Yamini, M. Faraji, Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. *Arabian J. Chem.* 10: S514 (2017).
23. M. R. Yarandpour, A. Rashidi, R. Khajavi, N. Eslahi, M. E. Yazdanshenas, Preparation of Polyacrylic Acid (PAA) / Dextran Nanofibres Modified with Aniline to the Removal of Metal (Pb) from Aqueous Solutions, *J. Color Sci. Tech.* 14(2021), 255-271.
24. N. Salehi, A. Moghimi, H., Shahbazi, Magnetic nano biosorbent (MG-Chi/Fe₃O₄) for dispersive solid phase extraction of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) followed by FAAS determination. *IET Nanobiotechnol.* (2021)
25. A. Moghimi, M. Abniki, The Dispersive Solid-Phase Extraction of Fluoxetine Drug from Biological Samples by the Amine-Functionalized Carbon Nanotubes with HPLC Method. *Chem. Methodol.* 5(2021), 250-258.
26. Sh. Eyvazi, M. Shabani, A. Moghimi, The Modification of Carboxylated Multi-Walled Carbon Nanotube Using Titanium Dioxide for Surface Adsorption of Indigo Carmine Dye From Aqueous Environment (Thermodynamics and Kinetics Study), *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 13- 28.
27. A. Ramesh, H. Hasegawa, Sugimoto, W. Maki, T. K. Ueda, Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin, *Bioresour Technol.* 99(2008), 3801-3809.

How to cite this article:

N. Salehi, A. Moghimi, Synthesis of Crosslinked Magnetic Chitosan to Removal of Trace Amounts of Some Heavy Metals from Aqueous Solutions. *J. Color Sci. Tech.* 16, 2(2022), 135-145.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.2.4.8