

## بررسی حذف فلزات سنگین با استفاده از کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی

## سطح کیتوزان

سید قدرت‌الله موسوی ممبینی<sup>۱</sup>، خوشناز پاینده<sup>۲\*</sup>، لاله رومیانی<sup>۳</sup><sup>۱</sup>گروه محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.<sup>۲</sup>گروه خاکشناسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.<sup>۳</sup>گروه شیلات، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران**Investigating the removal of heavy metals using nanoclay composite stabilized on chitosan surface**Seyed Ghodrattullah Mousavi Mombeyni<sup>1</sup>,  
Khoshnaz Payandeh<sup>2\*</sup>, Lalleh Roomiani<sup>3</sup><sup>1</sup>Department of Environmental Sciences, Ahvaz  
Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran<sup>2</sup>Department of Soil Sciences, Ahvaz Branch, Islamic  
Azad University, Ahvaz, Iran<sup>3</sup>Department of Fisheries, Ahvaz Branch, Islamic  
Azad University, Ahvaz, Iran**Abstract**

This research aimed to investigate the effect of nanoclay composite stabilized on chitosan surface in removing zinc, copper, iron and aluminum metals from fish meal Company effluent in 2017. Chitosan was prepared from common carp (*Cyprinus carpio*) skin. The amount of absorption of zinc, copper, iron and aluminum metals by chitosan-clay nanocomposite was investigated in five concentrations of 0, 0.2, 0.5, 0.8 and 1 weight percentage and at contact times of 60, 120 and 180 minutes. In two concentrations of 0.2% and 0.5% of adsorbent and in contact times of 60 and 120 minutes, zinc and aluminum metals had the highest absorption rate compared to copper and iron metals, and in contact time of 180 minutes, iron metal had the highest absorption percentage ( $P < 0.05$ ). In concentrations of 0.8% and 1% of adsorbent in all three times, zinc metal has the highest removal percentage and aluminum has the lowest removal percentage ( $P < 0.05$ ) and two metals iron and copper rank second without any significant difference were placed ( $P < 0.05$ ). The results of the present study showed that the amount of metal absorption by chitosan-clay nanocomposite is related to the concentration of the adsorbent and the contact time and chitosan-clay nanocomposite can be used to remove and reduce the level of heavy metal contamination in the wastewater of fishmeal and other food factories.

**Keywords:** fish powder Company wastewater, heavy metals, composite, clay nanoparticles, Chitosan

Received: 10/07/2023

Accepted: 12/09/2023

**چکیده**

این تحقیق با هدف بررسی تاثیر کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان در حذف فلزات روی، مس، آهن و آلومینیوم از پساب کارخانه پودر ماهی در سال ۱۳۹۷ انجام شد. کیتوزان از پوست ماهی کپور معمولی (*Cyprinus carpio*) تهیه شد. میزان جذب فلزات روی، مس، آهن و آلومینیوم توسط نانوکامپوزیت کیتوزان - رس در پنج غلظت ۰، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ درصد وزنی و در زمان‌های تماس ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در دو غلظت ۰/۲ و ۰/۵ درصد ماده جاذب و در زمان‌های تماس ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه، فلزات روی و آلومینیوم در مقایسه با فلزات مس و آهن بالاترین میزان جذب را داشتند و در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه فلز آهن بالاترین درصد جذب را داشت ( $P < 0.05$ ). در غلظت‌های ۰/۸ و ۱ درصد ماده جاذب در هر سه زمان، فلز روی بالاترین درصد حذف و آلومینیوم کمترین درصد حذف ( $P < 0.05$ ) و دو فلز آهن و مس بدون اختلاف معنی‌دار با یکدیگر در رتبه دوم قرار گرفتند ( $P > 0.05$ ). نتایج مطالعه حاضر نشان داد که میزان جذب فلز توسط نانوکامپوزیت کیتوزان خاک رس با غلظت جاذب و زمان تماس مرتبط است و می‌توان از نانوکامپوزیت کیتوزان - خاک رس برای حذف و کاهش سطح آلودگی فلزات سنگین در پساب پودر ماهی و سایر کارخانه‌های مواد غذایی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: پساب کارخانه پودر ماهی، فلزات سنگین، کامپوزیت،

نانوذرات رس، کیتوزان

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۴/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۲۱

\* نویسنده مسئول: خوشناز پاینده

نشانی: اهواز، گروه خاکشناسی واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی

پست الکترونیکی: Payandeh426@gmail.com

## ۱. مقدمه

مقایسه با جاذب‌های معمولی، با محیط‌زیست سازگار بوده و مقرون به صرفه است [۱۰، ۱۱]. کیتوزان به‌عنوان یک پلیمر کاتیونی قابل تجزیه بیولوژیکی مطرح می‌باشد که در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد داشته و دارای توانایی منحصر بفردی در انعقاد و لخته‌سازی ذرات معلق و کلوئیدی، جذب روغن و گریس محلول و همچنین فلزات سنگین چلیبت شده می‌باشد. کیتوزان می‌تواند به عنوان جایگزینی مناسب برای نمک‌های آلومینیوم و پلی‌الکترولیت‌های سنتتیک در تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرار گیرد. کارایی کیتوزان در انعقاد و لخته‌سازی ذرات معلق، کلوئیدی و همچنین جذب یون‌های محلول با انحلال آن در محلول اسید و حالات مختلف دی‌استیلاسیون بهبود می‌یابد. استفاده از کیتوزان در تصفیه آب و فاضلاب دارای مزایایی از قبیل کاهش اثرات سوء بهداشتی باقیمانده آلومینیوم و پلیمرهای مصنوعی، تولید لجن قابل تجزیه بیولوژیکی، کاهش حجم لجن دفعی، جداسازی یون‌های فلزی محلول و فلزات سنگین، تنظیم کننده pH و قلیائیت کاهش یون‌های محلول موجود در آب و فاضلاب هستند. یکی از محدودیت‌های استخراج کیتوزان، فسادپذیری بالای و نگهداری آن می‌باشد. همچنین صید خرچنگ، میگو و لابستر و فرآوری کیتوزان دارای هزینه بالایی بوده و به صورت فصلی و مقطعی می‌توان این آبیان را صید کرد [۱۲، ۱۳]. در چند سال اخیر استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری رس برای حذف آلاینده‌های آنیونی و غیریونی، آلاینده‌های آلی، علف‌کش آنیونی و آترازین مورد توجه بوده‌اند [۱۴]. مطالعات زیادی در زمینه استفاده از جاذب‌ها در فرآیند تصفیه پساب‌ها انجام شده است، اما استفاده از جاذب‌ها در پساب کارخانجات مواد غذایی بسیار نادر است که این مطالعه را به پژوهشی منحصر به فرد تبدیل کرده است. هاشم‌زاده و همکاران (۱۳۹۶) کارایی نانو لوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با عامل کیتوزان در حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند و راندمان جاذب در جذب آلاینده با افزایش زمان ماند، افزایش غلظت فلزات سنگین تا غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و افزایش pH افزایش

انتشار فلزات سنگین در محیط‌زیست که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت توأم است، یکی از مشکلات محیط‌زیستی در بسیاری از کشورها است [۱]. فعالیت‌های انسانی صنعتی نظیر صنایع فولاد، آبکاری، رنگ‌سازی و لاستیک‌سازی، صنایع الکتریکی و معادن غیرفلزی می‌توانند منشا و منبع برخی فلزات سنگین نظیر جیوه، کادمیوم، سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیوم باشند [۲]. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض فلزات سنگین از طریق تماس پوستی، خوردن غذای آلوده و استنشاق می‌تواند منجر به ورود به بدن انسان شوند [۳] که می‌توان بیان کرد که فلزات سنگین قابلیت تجزیه زیستی ندارند که پس از ورود به بافت‌های موجودات زنده می‌توانند در بدن موجودات زنده انباشته شده و اثرات سمی حاد و مزمن مانند مسمومیت‌ها و سرطان‌زایی ایجاد نمایند [۴، ۵]. پودر ماهی بهترین و گران قیمت‌ترین بخش پروتئین خوراک آبیان است. بسته به نوع ماده اولیه بکار برده شده، دو نوع فرایند تولید پودر ماهی وجود دارد. نوع اول که در تولید آن از لاشه ماهیان استفاده می‌شود مانند سر، استخوان یا دیگر مواد زائد و نوع دوم که از ماهی کامل استفاده می‌شود. پساب کارخانه‌های تولید کننده پودر ماهی، علاوه بر اینکه حجم بالای مواد آلی را دارند، دارای فلزات سنگین هستند که می‌توانند به صورت مستقیم وارد جریان پساب کارخانه شوند [۶]. در سال‌های گذشته 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 [۷]. کیتوزان بیوپلیمری است که در فرآیند جذب ظاهر شده و از کیتین مشتق شده است، این بیوپلیمر دومین بیوپلیمر طبیعی فراوان بعد از سلولز است [۸، ۹]. از جمله مزایای کیتوزان می‌توان به ظرفیت جذب خوب، قابلیت تخریب‌پذیری و سازگاری با محیط‌زیست اشاره کرد. این بیوپلیمر از ضایعات سخت پوستان استخراج می‌شود و در

بخصوص در صنعت، هدف از مطالعه حاضر بررسی حذف فلزات روی، مس، آهن و آلومینیوم از پساب کارخانه پودر ماهی با استفاده از کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان بود.

## ۲. روش کار

پساب حاصل از تولید کارخانه پودر ماهی (تولید کننده پودر و روغن ماهی) در سال ۱۳۹۷ جمع‌آوری و به آزمایشگاه شیمی دانشگاه ساری انتقال داده شد. جهت تهیه پساب، نمونه‌برداری از خروجی اصلی و از فاضلاب در جریان انجام و پساب با استفاده از ظروف پلی اتیلنی ۵ لیتری و بر اساس روش ذکر شده در کتاب استاندارد متد (۱۹۹۹) انجام شد [۱۸]. کیتین از پوست کپور معمولی (*Cyprinus carpio*) گرفته شد. استخراج کیتین با استفاده از روش چنج<sup>۱</sup> و تسی<sup>۲</sup> (۱۹۹۷) انجام شد [۱۹]. پوست ماهیان جدا شده و با آب به طور کامل شستشو، سپس به مدت ۴ ساعت در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵ درصد، جهت جداسازی بقایای ماهی خیس‌انده شدند. سپس با آب شستشو شده و در آن ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک، سپس آسیاب و به پودر تبدیل شدند. پروتئین پوست ماهی با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید یک نرمال (با نسبت وزنی ۱ به ۲۰) در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت دو ساعت جدا شدند. سپس بقایای پوست صاف و مواد باقی مانده روی صافی با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی، شستشو شدند. بقایای پوسته حاصل از مرحله قبل به مدت یک ساعت در محلول اسید کلریدریک ۱/۴ نرمال (۱ به ۱۰) قرار داده شدند. بقایای پوست، صاف شده و مواد باقی مانده روی صافی تا رسیدن به pH خنثی شستشو شدند. کیتین به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای استیل‌زدایی کیتین و تبدیل آن به کیتوزان، ۱۰ گرم از پودر کیتین خشک شده به یک بالن ۲/۵ لیتری منتقل و روی آن محلول ۵۰ درصد (وزنی - وزنی) سدیم‌هیدروکسید اضافه گردید. مخلوط بدست آمده به مدت ۴ ساعت روی اجاق الکتریکی جوشانده و پس از خشک شدن، با آب شستشو، صاف و

یافت [۱۵]. رحیمی‌زاده و همکاران (۱۳۹۵) در بررسی حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم، مس، کبالت، آهن و آلومینیوم از پساب ساختگی نانوکامپوزیت کیتوزان رس در ایران، گزارش کردند که درصد جذب بستگی به مقدار ماده جاذب داشته و با افزایش مقدار جاذب به پساب ساختگی، درصد جذب فلز افزایش یافت [۱۶]. یزدانی و همکاران (۲۰۱۷) کمپلکس کیتوزان - روی را به عنوان یک جاذب زیستی برای جذب فسفات معرفی کردند [۹]. همچنین در مطالعات باقری مرندی و همکاران (۱۳۹۲) رفتار جذب سطحی کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی را بررسی کردند [۱۷]. مواد شیمیایی گران‌قیمت، تغییرات خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلیمری رس و پیچیدگی مکانیسم کاربرد آنها و تجاری سازی این نانوکامپوزیت، از مشکلات استفاده از ترکیبات آن در حذف فلزات سنگین پساب‌ها می‌باشند [۱۶، ۱۴]. منابع صنعتی یا محل دفن پسماندها ممکن است باعث شوند که غلظت روی در آب آشامیدنی به سطوحی برسد که می‌تواند باعث مشکلات سلامتی شود. بیشترین مقادیر روی در طی فعالیت‌های صنعتی مانند استخراج معادن، زغال سنگ و فرآوری فولاد اضافه می‌شود. روی همچنین ممکن است اسیدیته آب را افزایش دهد [۱۵، ۱۰]. مس سومین فلز پر مصرف در جهان است و در صنایع الکتریکی، سموم علف‌کش و قارچ‌کش، آلیاژهای فلزی کاربرد دارد [۳]. مس معمولاً در آب آشامیدنی لوله‌های مس و همچنین از مواد افزودنی طراحی شده برای کنترل رشد جلبک‌ها وجود دارد [۵]. منشا آلودگی فلز آلومینیوم می‌تواند از صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و وسایل آشپزخانه، تجهیزات برقی و قطعات و لوازم خودرو منشا شود [۱۶]. آهن در پوسته زمین با مقادیر فراوان وجود دارد و فلز کاربردی در صنایع فولاد است که از آن برای ترکیبات آلیاژهای فولادی استفاده می‌کنند. این فلز در آب‌های سطحی و زیرزمینی به صورت ترکیبات دو ظرفیتی و سه ظرفیتی مشاهده می‌شود [۱۳]. با توجه به آلودگی فلزات سنگین و اهمیت تصفیه پساب‌ها

<sup>2</sup> Tasi

<sup>1</sup> Chang

که در آن  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه فلزات در محلول و غلظت آن بعد از انجام آزمایش بود.

برای تجزیه و تحلیل آماری از نرم افزار SPSS23 استفاده گردید. از آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) برای تشخیص وجود اختلاف بین غلظت‌های مختلف جاذب و زمان‌های مورد بررسی استفاده شد. مقایسه میانگین درصد جذب به کمک آزمون چند دامنه دانکن صورت گرفت. وجود اختلاف معنی دار در سطح احتمال ۵ درصد تعیین شد.

### ۳. بحث و نتایج

بالاتر از درصد جذب فلز مس و آهن بود ( $P < 0/05$ ) اما دو فلز روی و آلومینیوم با یکدیگر اختلاف معنی داری نداشتند ( $P > 0/05$ ). در این دو غلظت، پس از ۱۸۰ دقیقه، درصد جذب فلز آهن به ترتیب با  $52/33 \pm 2/51$  درصد و  $66/33 \pm 1/52$  درصد، در مقایسه با درصد جذب فلزات روی، مس و آلومینیوم مقدار بالاتری داشت ( $P < 0/05$ ). در دو غلظت ۰/۸ و ۱ درصد ماده جاذب و در دو محدوده زمانی ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه، درصد جذب فلز روی بالاتر از درصد جذب فلزات مس، آهن و آلومینیوم بود ( $P < 0/05$ )، اما سه فلز مس، آهن و آلومینیوم با یکدیگر اختلاف معنی دار نداشتند ( $P > 0/05$ ). در ۱۸۰ دقیقه و در دو غلظت ۰/۸ و ۱ درصد ماده جاذب، فلز روی به ترتیب با  $84/66 \pm 1/51$  درصد و  $93/66 \pm 1/17$  درصد بالاترین درصد جذب و فلز آلومینیوم در دو غلظت ۰/۸ و ۱ درصد ماده جاذب و به ترتیب با  $75/33 \pm 1/44$  درصد و  $87/66 \pm 0/64$  درصد کمترین درصد جذب را داشت ( $P < 0/05$ ) (جدول ۱).

میزان جذب فلز روی در زمان‌های تماس ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه در غلظت ۱ درصد وزنی ماده جاذب در مقایسه با غلظت‌های صفر، ۰/۲، ۰/۵ و ۰/۸ درصد وزنی ماده جاذب، بالاتر بود ( $P < 0/05$ ). میزان جذب فلز روی بین زمان‌های ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه در تمام غلظت‌های کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان، اختلاف معنی دار نداشت ( $P > 0/05$ ) (شکل ۱).

توزین گردید. کیتوزان به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۱۹].

برای تهیه نانوکامپوزیت، ۴ گرم نانورس مونتمریلونیتبا اندازه ذرات ۲-۱ نانومتر (شرکت Sigma Aldich) با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شد. ۱ گرم پودر کیتوزان در محلول آبی ۱٪ حجمی استیک اسید حل و pH این محلول به وسیله محلول ۲۰٪ حجمی NaOH در محدوده pH ۹/۰ تنظیم شد. محلول کیتوزان به نسبت ۱:۱ به آرامی به محلول مونتمریلونیت اضافه و به وسیله همزن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت مخلوط شد. نانوکامپوزیت‌ها جهت رسیدن به pH برابر ۷ با آب مقطر شسته و تا دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند [۲۰]. مورفولوژی نانوذرات با استفاده از دستگاه ARA-AFM ساخت ایران بررسی گردید که بر این اساس قطر متوسط ذرات ۴۰ نانومتر بود.

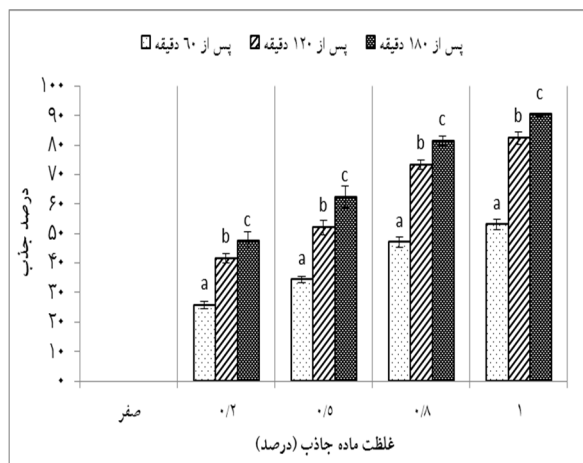
متغیرهای مورد بررسی شامل ۵ سطح جاذب (۰، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ درصد وزنی) و سه زمان تماس (۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) بود و با در نظر گرفتن ۳ تکرار برای هر تیمار، ۴۵ ارلن برای این پژوهش در نظر گرفته شد. ۳ ارلن نیز بدون جاذب به عنوان شاهد انتخاب شد. آزمایش در سیستم ناپیوسته انجام شد و در هر ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۵۰ میلی‌لیتر پساب کارخانه پودر ماهی ریخته شد. جهت انجام آزمایش، ارلن‌ها بر روی همزن با سرعت ۱۵۰ rpm و دمای محیط قرار گرفتند. غلظت اولیه فلزات ۴۰ میلی‌گرم در لیتر و pH بر روی ۷ تنظیم شد. به منظور محاسبه درصد جذب فلزات، مخلوط پساب و جاذب با استفاده از کاغذ واتمن ۴۲ از یکدیگر جدا و غلظت فلزات به وسیله دستگاه Perkin Elemer مدل ۳۰۳۰ ساخت کشور امریکا اندازه‌گیری شد. این دستگاه دارای سیستم شعله، کوره گرافیکی همراه با HGA 400 Programmer و سیستم هیدرید MHS ۱۰ تلفیق شد [۲۱]. درصد جذب فلزات از پساب به کمک رابطه ۱ محاسبه شد [۲۲]:

$$\text{Metal absorption \%} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

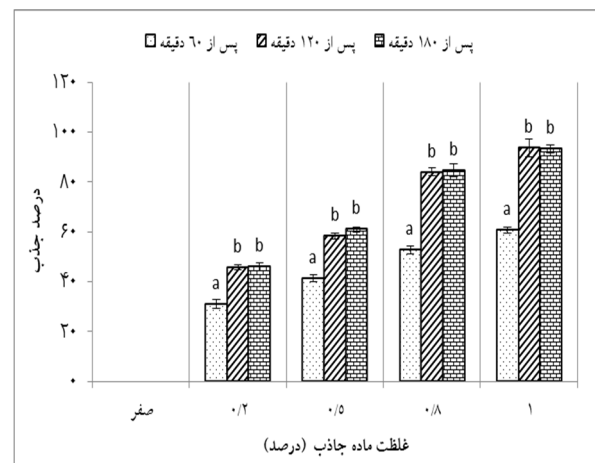
جدول ۱- بررسی درصد جذب فلزات سنگین مورد مطالعه از پساب کارخانه پودر ماهی توسط کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان

فلزات سنگین	غلظت (درصد وزنی)			
	۰/۸	۰/۵	۰/۲	۱
روی	پس از ۶۰ دقیقه	۵۲/۶۶±۱/۵۲ <sup>Ad</sup>	۴۱/۳۳±۱/۵۲ <sup>Ac</sup>	۳۱/۰۰±۱/۷۳ <sup>Ab</sup>
	پس از ۱۲۰ دقیقه	۸۴/۰۰±۳/۶۰ <sup>Bd</sup>	۵۸/۳۳±۱/۰۲ <sup>Bc</sup>	۴۵/۶۶±۱/۱۵ <sup>Bb</sup>
	پس از ۱۸۰ دقیقه	۸۴/۶۶±۱/۱۷ <sup>Be</sup>	۶۱/۰۰±۱/۰۰ <sup>Bc</sup>	۴۶/۰۰±۱/۷۳ <sup>Bb</sup>
مس	پس از ۶۰ دقیقه	۴۷/۰۰±۱/۷۳ <sup>Ad</sup>	۳۴/۳۳±۱/۱۵ <sup>Ac</sup>	۲۵/۶۶±۱/۱۵ <sup>Ab</sup>
	پس از ۱۲۰ دقیقه	۷۳/۳۳±۱/۹۸ <sup>Bd</sup>	۵۲/۰۰±۲/۶۴ <sup>Bc</sup>	۴۱/۶۶±۱/۵۲ <sup>Bb</sup>
	پس از ۱۸۰ دقیقه	۸۱/۳۳±۱/۶۸ <sup>Cd</sup>	۶۲/۳۳±۱/۷۸ <sup>Cc</sup>	۴۷/۳۳±۳/۲۱ <sup>Cb</sup>
آهن	پس از ۶۰ دقیقه	۴۴/۳۳±۲/۰۸ <sup>Ad</sup>	۳۵/۶۶±۲/۵۱ <sup>Ac</sup>	۲۸/۰۰±۱/۰۰ <sup>Ab</sup>
	پس از ۱۲۰ دقیقه	۷۴/۳۳±۱/۱۴ <sup>Bd</sup>	۵۵±۱/۱۱ <sup>Bc</sup>	۴۲/۰۰±۱/۱۱ <sup>Bb</sup>
	پس از ۱۸۰ دقیقه	۸۰/۰۰±۲/۰۰ <sup>Cd</sup>	۶۶/۳۳±۱/۵۲ <sup>Cc</sup>	۵۲/۳۳±۲/۵۱ <sup>Cb</sup>
آلومینیوم	پس از ۶۰ دقیقه	۴۵/۶۶±۲/۰۸ <sup>Ad</sup>	۳۸/۶۶±۲/۰۸ <sup>Ac</sup>	۳۳/۳۳±۱/۵۲ <sup>Ab</sup>
	پس از ۱۲۰ دقیقه	۷۶/۳۳±۱/۷۵ <sup>Bd</sup>	۶۰/۳۳±۱/۵۱ <sup>Bc</sup>	۴۷/۳۳±۱/۵۲ <sup>Bb</sup>
	پس از ۱۸۰ دقیقه	۷۵/۳۳±۱/۴۴ <sup>Bd</sup>	۶۰±۲/۶۴ <sup>Bc</sup>	۴۶/۶۶±۲/۸۸ <sup>Bb</sup>

حروف کوچک متفاوت در هر ردیف نشان دهنده تفاوت معنی دار بین میانگین‌ها در غلظت‌های مختلف ماده جاذب است ( $P < 0/05$ ).



شکل ۲- مقایسه تاثیر زمان جذب فلز مس از پساب کارخانه پودر ماهی توسط کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان

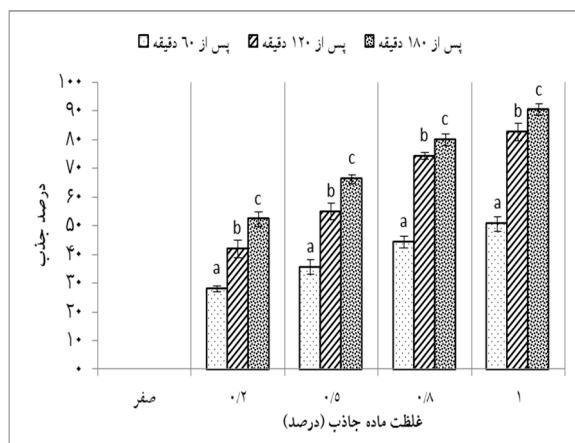


شکل ۱- مقایسه تاثیر زمان جذب فلز روی از پساب کارخانه پودر ماهی توسط کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان

درصد جذب فلز آهن توسط کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان، در غلظت‌های ۰/۲ تا ۱ درصد ماده جاذب، در تیمار ۶۰ دقیقه محدوده‌ای بین ۲۸-۵۰/۶۶ درصد، در تیمار ۱۲۰ دقیقه محدوده‌ای بین ۵۲/۳۳-۹۰/۳۳ درصد و در تیمار ۱۸۰ دقیقه ۸۱/۳۳-۹۰/۳۳ درصد بود که نشان دهنده روند افزایشی با افزایش غلظت جاذب و زمان تماس ماده جاذب کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان و پساب کارخانه پودر ماهی بود ( $P < 0/05$ ) (شکل ۳).

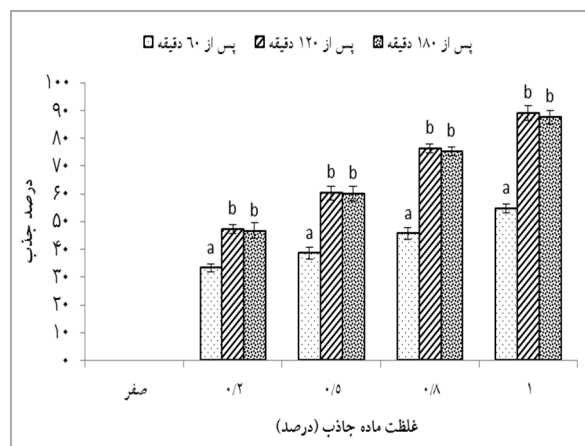
در غلظت‌های ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ درصد وزنی کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان با افزایش زمان تماس (۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه)، درصد جذب فلز مس از پساب در تمام تیمارها روندی افزایشی را نشان داد ( $P < 0/05$ ). در هر ۳ زمان ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، بالاترین میزان جذب در تیمار ۱ درصد ماده جاذب بدست آمد ( $P < 0/05$ ). بر این اساس بالاترین درصد جذب مس با ۹۰/۳۳±۱/۶۰ درصد در غلظت ۱ درصد ماده جاذب و پس از ۱۸۰ دقیقه (۹۰/۳۳±۱/۶۰ درصد) بدست آمد (شکل ۲).

و ۱ درصد وزنی) در حذف فلزات روی، مس، آهن و آلومینیوم و در مدت زمان‌های ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه از پساب کارخانه پودر ماهی مورد بررسی قرار گرفت. در دو غلظت ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی ماده جاذب، در زمان‌های ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه دو فلز روی و آلومینیوم بالاترین درصد جذب را داشتند، اما با افزایش زمان ماندگاری تا ۱۸۰ دقیقه در این دو غلظت، درصد جذب فلز آهن توسط جاذب بالاتر از سایر فلزات بود ( $P < 0/05$ ). با افزایش غلظت ماده جاذب (۰/۸ و ۱ درصد وزنی) در زمان‌های جذب ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، فلز روی بالاترین میزان درصد جذب و فلز آلومینیوم کمترین میزان درصد جذب را داشت ( $P < 0/05$ ). میزان درصد جذب دو فلز مس و آهن بدون اختلاف معنی‌دار با یکدیگر در رتبه دوم قرار داشتند ( $P > 0/05$ ). با توجه به نتایج، کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان بالاترین میزان درصد جذب را برای یون فلزی روی و کمترین درصد جذب را برای فلز آلومینیوم داشت. تغییر در شدت درصد جذب فلز آلومینیوم احتمالاً ناشی از عمل دفع یون فلز توسط جاذب در غلظت‌های بالای جاذب و تمایل به جذب سایر فلزات می‌باشد. محدودیت در درصد جذب توسط جاذب کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیوم/کیتوزان در مورد فلز کروم و در مطالعه خدادادی و همکاران (۱۳۹۵) نیز ذکر شده است [۲۳]. در مطالعات کنچانا<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۱۲) و پرکاش<sup>۲</sup> و همکاران (۲۰۱۲) علت آن اشغال سریعتر گروه‌های عاملی در سطح نانو ذرات توسط سایر فلزات با افزایش زمان ماندگاری است [۲۴، ۲۵]. با افزایش زمان تماس، راندمان حذف یون فلزات افزایش یافت و در زمان‌های تماس اولیه بیشترین درصد جذب صورت می‌گیرد و بعد از آن جذب به آهستگی کاهش خواهد یافت که محدودیت در جذب و یا دفع فلز توسط جاذب را عامل این امر عنوان کردند [۲۶، ۲۷]. لازم به ذکر است که تغییرات ایجاد شده در درصد جذب و اتصال یون-های فلزی به سطح جاذب کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان) به شدت به pH وابسته است،



شکل ۳- مقایسه تاثیر زمان جذب فلز آهن از پساب کارخانه پودر ماهی توسط کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان

بررسی کارایی کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان در حذف فلز آلومینیوم از پساب کارخانه پودر ماهی نشان داد که درصد جذب فلز آلومینیوم بین دو زمان تماس ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه در غلظت‌های مختلف جاذب، تفاوت معنی‌داری نداشت ( $P > 0/05$ ). اما با افزایش غلظت ماده جاذب از ۰/۲ تا ۱ درصد، درصد جذب فلز آلومینیوم در هر سه تیمار زمانی ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، روندی افزایشی داشت ( $P < 0/05$ ) (شکل ۴).



شکل ۴- بررسی تاثیر زمان جذب فلز آلومینیوم از پساب کارخانه پودر ماهی توسط کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان

### ۳. بحث

در این تحقیق، تاثیر کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان (در غلظت‌های صفر، ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸،

<sup>2</sup> Prakash

<sup>1</sup> Kanchana

[۳۳] و در مطالعه رحیمی‌زاده و همکاران (۱۳۹۵) در بررسی حذف فلزات آلومینیوم، کادمیوم، کبالت، مس، آهن و سرب توسط نانوکامپوزیت کیتوزان-رس از پساب هم‌خوانی دارد [۱۶]. باقری مرنندی و همکاران (۱۳۹۲) وجود گروه‌های عاملی مثبت و منفی زیاد در سطح خاک مونت‌موریلونیت (نوعی خاک رس) و نیز امکان تشکیل کی‌لیت به وسیله گروه‌های سطحی خاک از جمله سیلیکات با یون کادمیوم را عامل افزایش جذب یون فلزی در نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی ذکر کردند [۱۷]. سرورا و همکاران (۲۰۰۳) نشان دادند که اضافه کردن خاک رس به کیتوزان سبب ایجاد یک غشاء ساده، بهبود ثابت گرمایی و کاهش میزان تبلور شده است و اضافه کردن خاک رس به این ترکیب به عنوان یک جاذب کار می‌کند که توجه‌کننده فعالیت جذب فلزات توسط کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان است [۳۴]. طبق نتایج مطالعه فعلی، افزایش زمان ماند از ۶۰ دقیقه به ۱۸۰ دقیقه سبب افزایش جذب فلزات از پساب کارخانه پودر ماهی شد. سبحان‌اردکانی و همکاران (۲۰۱۴) عنوان کردند که کارایی حذف سرب با افزایش زمان تماس از ۵ به ۶۰ دقیقه، از ۴۵ درصد به ۸۶ درصد رسید، در مورد آهن افزایش زمان تماس از ۵ به ۴۰ دقیقه، درصد حذف را از ۵۲ درصد به ۹۷ درصد افزایش داد که با یافته‌های مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد [۲۷]. در مطالعه حاضر، میزان جذب فلزات روی و آلومینیوم در ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه اختلاف معنی‌داری نداشتند به این معنی که جاذب کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان در ۱۲۰ دقیقه کارایی برابر با ۱۸۰ دقیقه داشت ( $P > 0/05$ ). علت این روند می‌تواند تعداد زیاد جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب در ابتدای فرآیند بوده که به دنبال آن سرعت جذب بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد، اما با گذشت زمان این جایگاه‌ها اشغال شده و این امر منجر به کاهش بازدهی یا عدم تغییر در جذب شد [۳۵]. در واقع با افزایش غلظت اولیه هر چند مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است به دلیل اشباع بودن مکان‌های جذب توسط ماده جذب شونده، در غلظت‌های

زیرا در pH‌های مختلف بار جاذب و فلز تغییر کرده و این امر سبب افزایش درصد جذب و یا دفع فلز توسط جاذب خواهد شد [۲۸]. کاظمی‌نژاد و احمدی‌زاده (۲۰۱۳) در بررسی اثر pH در حذف یون مس از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید آهن و نانوکامپوزیت‌های اکسید آهن/هیدروکسی آپاتیت عنوان کردند که در محلول‌های با pH‌های اسیدی، بار سطحی جاذب مثبت بوده و سبب دفع یون‌های  $Cu^{2+}$  شد. همچنین رقابتی بین یون‌های  $H^+$ ، موجود در محیط و یون‌های  $Cu^{2+}$  برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد که باعث کاهش مقادیر جذب شد البته این موضوع در مطالعه حاضر بررسی نگردیده و به عنوان موضوع جهت مطالعات بعدی پیشنهاد خواهد شد، اما از جمله دلایل احتمالی است که ممکن است تغییر در شدت جذب آلومینیوم را توجیه می‌کند.

در هر ۴ فلز مورد مطالعه درصد جذب، با افزایش غلظت ماده جاذب به شکل معنی‌داری افزایش یافت ( $P < 0/05$ ). در مطالعه یزدانی و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی کارایی کمپلکس کیتوزان - روی (II)، میزان جذب فسفات با افزایش زمان تماس و میزان جاذب افزایش یافت که با یافته‌های مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد [۳۰]. نانوذرات کیتوزان به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا و دارا بودن گروه‌های عاملی آمین و کربوکسیل، به طور موثر قادر به حذف یون‌های فلزی است [۳۱]. با افزایش مقدار جاذب، شمار مکان‌های جذب در دسترس برای فلز روی افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مقدار فلز جذب شده می‌شود. به عبارت دیگر افزایش کارایی حذف روی با افزایش میزان نانو ذرات به این دلیل است که با افزایش میزان نانوذرات، مکان‌های تبدلی موجود بر سطوح نانو ذرات می‌شود [۳۲]. گروه آمین به شدت نسبت به یون‌های فلزی واکنش‌گر هستند. به علاوه اتم‌های نیتروژن، الکترون آزاد دارند که با کاتیون‌های فلزی واکنش می‌دهند و این گروه آمین مسئول جذب کاتیون‌های فلزی از طریق مکانیسم کی‌لیت شدن است [۳۰]. افزایش کارایی جذب با افزایش جاذب در مطالعات کاکاوندی و همکاران (۲۰۱۳) در بررسی کارایی جذب نانوذرات  $Fe_3O_4$

#### ۴. نتیجه گیری

نتایج پژوهش حاضر نشان داد که میزان جذب فلزات توسط نانوکامپوزیت کیتوزان - رس با غلظت ماده جاذب و زمان تماس ارتباط دارد. با توجه به نتایج می توان از نانوکامپوزیت کیتوزان - رس به منظور حذف و کاهش سطح آلودگی فلزات سنگین در پساب کارخانه پودر ماهی و سایر کارخانه های مواد غذایی استفاده کرد. نتایج این پژوهش کارایی کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان به عنوان یک ماده تصفیه کننده فلزات را تایید می کند، همچنین با توجه به دسترسی به ضایعات آزیاندر ایران که دارای مزارع پرورشی گسترده ای است، استفاده از کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان به منظور کاهش حذف فلزات از نظر اقتصادی، به صرفه خواهد بود.

#### مرجع ها

- [1] Sarker, MA. Al Masud, DM. Deepo, K. Das, R. Nandi and et al "Biological and green remediation of heavy metal contaminated water and soils: A state-of-the-art review." *Chemosphere* (2023) 138861.
- [2] SY. Chen, JQ. Wu, S. Sung. "Effects of sulfur dosage on continuous bioleaching of heavy metals from contaminated sediment." *Journal of Hazardous Materials*, **424** (2022) 127257.
- [3] S. Mitra, AJ. Chakraborty, AM .Tareq, TB. Emran and et al. "Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity." *Journal of King Saud University-Science*, **3** (2022) 101865.
- [4] BO. Anyanwu, AN. Ezejiofor, ZN. Igweze, OE. Orisakwe. "Heavy metal mixture exposure and effects in developing nations: an update." *Toxics*, **4** (2018) 65.
- [5] SR. Shukla, RS. Pai. "Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibres." *Bioresource technology*, **13** (2005) 1430.
- [6] N .Sunny, L. Mathai. "Physicochemical process for fish processing wastewater." *Efficient Management of Wastewater from Manufacturing*, **4** (2015) 113.
- [7] G. Crini. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review." *Bioresource technology*, **9** (2006) 1061.
- [8] S. Wang, H. Wu. "Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents." *Journal of hazardous materials*, **3** (2006) 482.
- [9] MR. Yazdani, A. Bhatnagar, R. Vahala. "Synthesis, characterization and exploitation of nano-TiO<sub>2</sub>/feldspar-embedded chitosan beads towards UV-assisted adsorptive abatement of aqueous arsenic (As)." *Chemical Engineering Journal*, **316** (2017) 370.
- [10] J. Cao, H. Cao, Y. Zhu, S. Wang, D. Qian, G. Chen, M. Sun, W. Huang. "Rapid and effective removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution using novel chitosan and laponite-based nanocomposite as adsorbent." *Polymers*, **1** (2016) 5.
- [11] CN. Costa, VG. Teixeira, MC. Delpech, JVS. Souza, M A.S. Costa, "Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride." *Carbohydrate Polymers*, **133** (2015) 245.

بالا، راندمان جذب کاهش می یابد که در مورد دو فلز روی و آلومینیوم این اتفاق افتاد [۳۲]. باقری مرندی و همکاران (۱۳۹۲) در بررسی سنتز نانوکامپوزیت های هیدروژلی بر پایه کلاژن با استفاده از مونت موریلونیت گزارش کردند که حداکثر جذب سطحی کادمیوم از محلول های آبی تقریباً در ۱۰ دقیقه اولی جذب قابل دستیابی بود و تغییر زمان، تغییر زیادی در میزان این جذب ایجاد نکرد [۱۷]. در مطالعه کاکاوندی و همکاران (۱۳۹۳) در بررسی تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف فنل توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی کربن فعال - آهن صفر، نشان دادند که سرعت حذف فنل در ۶۰ دقیقه اول بسیار سریع بوده و به تدریج کند شد [۳۶]. صداقت (۱۳۹۳) در بررسی حذف سرب با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت نانورس/کیتوزان/نانولوله کربنی چند دیواره، در بازه زمانی ۲۴۰ دقیقه در حضور ۰/۱ گرم جاذب و غلظت اولیه یون فلزی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، در زمان ۱۸۰ دقیقه به بعد مقدار جذب ثابت بوده و با افزایش زمان نگهداری بیشتر نشد که در مورد فلز روی و آلومینیوم با یافته های مطالعه حاضر همخوانی دارد [۳۷]. در مورد فلزات مس و آهن با افزایش غلظت جاذب و افزایش زمان ماند، درصد جذب فلز افزایش یافت. از جمله دلایل احتمالی این امر می تواند ظرفیت جذب بالاتر کامپوزیت نانو ذرات رس تثبیت شده بر روی سطح کیتوزان، در مورد فلزات مس و آهن باشد. در بررسی حذف فلزات آلومینیوم، کادمیوم، کبالت، مس، آهن و سرب از پساب توسط نانوکامپوزیت کیتوزان - رس، افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب بیولوژیکی را تحت تاثیر قرار داد و با افزایش ماده جاذب به دلیل افزایش سطح تماس جاذب، درصد حذف فلزات افزایش یافت [۱۶]. خدادادی و همکاران (۱۳۹۵) در بررسی کارایی کامپوزیت نانو ذرات مغناطیسی آهن- زیرکونیوم/ کیتوزان در حذف کروم عنوان کردند که زمان تماس بر کارایی فرآیند جذب موثر است و با افزایش زمان، راندمان حذف کروم بیشتر شد که با یافته های مطالعه حاضر در مورد فلزات مس و آهن همخوانی دارد [۲۵].



- Removal of Pb (II), Fe (II) and Cu (II) Ions from Aqueous Solutions. Iranian Journal of Toxicology, 8, 1145-1151.
- [28]Mori, K.& Kanai, S. 2007. Development of Ruthenium Hydroxyapatite-encapsulated super paramagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites as an efficient oxidation catalyst by molecular Oxygen. Chemistry of Materials, 19, 1249-1256.
- [۲۹] ا. کاظمی نژاد، ل. احمدی زاده، بررسی اثر pH در حذف یون مس از محیط‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن اکسید و نانوکامپوزیت‌های آهن اکسید/هیدروکسی آپاتیت. مجله پژوهش سیستم های بس ذره‌ای، ۵ (۱۳۹۲) ۴۱.
- [30]M.R.Yazdani, E.Virolainen, K.Conley, R.Vahala, Chitosan-Zinc(II) Complexes as a Bio-Sorbent for the Adsorptive Abatement of Phosphate: Mechanism of Complexation and Assessment of Adsorption Performance. *Polymers*, 10 (2018) 1.
- [31]Z.Yousefi, M.A. Zazouli, Removal of Heavy Metals from Solid Wastes Leachates Coagulation-Flocculation Process. *Journal of Applied Sciences*, 11(2008) 2142.
- [32]M. Hosseinifard, H.Ghorbani, M. Aghazadeh, M. Hosseinifard, Removal of lead from Aqueous Solutions Using Manganese Dioxide Nanoparticles Synthesized by Electrochemical Method. *Journal of Environmental Sciences*, 13 (2016) 25.
- [33]B.Kakavandi, R.R. Kalantary, A.Esrafiy, A.J. Jafari, A. Azari, Isotherm, kinetic and thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) dye adsorption using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *Journal of Color Science and Technology*, 3 (2013) 237.
- [34]M.L. Cervera, M.C. Arnal, M.D.L. Guardia, Removal of heavy metals by using adsorption on alumina or chitosan. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 6(2003) 820.
- [35]Z.Cheng, A. Tan, Y.Tao, D. Shan, K.E. Ting, X.J. Yin, Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater. *International Journal of Photoenergy*, 12(2012), 18.
- [۳۶] ب. کاکاوندی، م. مختاری، ر. رضایی کلانتری، ا. احمدی، ن. راستکاری، م. فاتحی، ع. آذری، سنتز و ارزیابی کارایی نانو کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال - آهن صفر/نقره (PAC-Fe/Ag) در حذف فنل از محیط آبی. مجله سلامت و محیط، ۳ (۱۳۹۳) ۳۹۹.
- [۳۷] س. صداقت، حذف یون سرب از آب با استفاده از نانوکامپوزیت نانورس / کیتوزان/نانولوله کربنی چند دیواره. نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی، ۴ (۱۳۹۳) ۵۷.
- [۱۲] س. بوداقپور و ح. باقری، کاربرد کیتوزان در حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب. ششمین کنفرانس ملی مهندسی عمران. سمنان، ۱۳۹۰.
- [۱۳] م. ناظمی و ف. زابلی، بررسی کاربرد کیتوزان در حذف مس و آهن از روغن سویا. مجله بیولوژی کاربردی، ۱۱ (۱۴۰۰) ۵.
- [14]Radian, Y.G. Mishael, Characterizing and designing polycation-clay nanocomposites as a basis for imazapyr controlled release formulation. *Environmental Science and Technology*, 42 (2008) 1511.
- [۱۵] ف. هاشم‌زاده، ا.ح. حسینی، ه. ا. پناهی، س.م. برقی، کارایی نانو لوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با عامل کیتوزان در حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم از محیط های آبی. مجله مهندسی مشاور طرح و تحقیقات آب و فاضلاب، ۳ (۱۳۹۶) ۱.
- [۱۶] ز. رحیمی‌زاده، ا. حمیدیان، س. و. حسینی، حذف فلزات سنگین از پساب توسط نانوکامپوزیت کیتوزان - رس. محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، ۶۹ (۱۳۹۵) ۶۶۹.
- [۱۷] غ. باقری مرندی، ز. پیوندکرمانی، م. کردتبار، سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی بر پایه کلاژن با استفاده از مونت موریلونیت و مطالعه رفتار جذب سطحی کادمیم از محلول‌های آبی. مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۱ (۱۳۹۲) ۷۳.
- [18]American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Vol. 6. American Public Health Association., 1926.
- [19]K. L. Chang, G.Tsai, Response surface optimization and kinetics of isolating chitin from pink shrimp (*Solenoceramelantho*) shell waste. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 5 (1997) 1900.
- [20]S.Wang, H.Wu, Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 482.
- [21]Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 2005. 21th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington DC, USA.
- [22]E.Asrari, H. Tavallali, M. Hagshenas, Removal of Zn(II) and Pb(II) ions Using Rice Husk in Food Industrial Wastewater. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 4(2010) 159.
- [۲۳] م. خدادادی، م.ح. ساقی، ن. آزادی، ش. صادقی، بررسی کارایی کامپوزیت نانوذرات مغناطیسی آهن-زیرکونیوم/کیتوزان، جهت حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ۲۶ (۱۳۹۵) ۷۰.
- [24]V. Kanchana, T. Gomathi, V. Geetha & P. N. Sudha. Adsorption analysis of Pb (II) by nanocomposites of chitosan with methyl cellulose and clay. *Der Pharmacia Letter*, 4(2012) 1071.
- [25]N.Prakash, P.N. Sudha, N.G. Renganathan, Copper and cadmium removal from synthetic industrial wastewater using chitosan and nylon 6. *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 2930.
- [26]Chen, J. Hu, D.Shao, J. Li, X.Wang, Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni (II) and Sr (II). *Journal of hazardous materials*, 2(2009) 923.
- [27]S.Sobhanardakani, R. Zandipak, H.Parvizimosaed, JavanshirKhoei, A., Moslemi, M., Tahergorabi, M., Hosseini, S.H.&Delfieh, P. 2014. Efficiency of Chitosan for the