

## حذف فلز سنگین روی از فاضلاب با استفاده از نانوکامپوزیت طبیعی کیتوسان / اکسید گرافن استخراج شده از ضایعات میگو

ملیحه امینی<sup>۱</sup>

آتنا نعیمی<sup>۲\*</sup>

[a.naeimi@ujiroft.ac.ir](mailto:a.naeimi@ujiroft.ac.ir)

ملیکا رحیمی<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۹/۷/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۲۰

### چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آب به فلزات سنگین یکی از معضلات مهم محیط‌زیستی است که با ایجاد بیماری‌های جدی، زندگی و سلامتی انسان‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. لذا ضروری است که حضور آن‌ها در محیط کنترل شود. علیرغم استفاده زیاد فلز روی در صنایع و آلودگی منابع آبی توسط پساب‌های حاوی آن و مشکلات ناشی از حضور این فلز در آب‌های آشامیدنی، تحقیقی در رابطه با استفاده از نانوذرات کیتوسان که برگرفته از پسماند کارگاه‌های تکثیر و پرورش ماهی و میگو هست برای حذف بهینه این فلز از منابع آبی، انجام نگرفته است.

روش بررسی: تحقیق حاضر در سال ۱۳۹۸ در دانشگاه جیرفت انجام شد و در آن حذف فلز روی از فاضلاب صنایع با استفاده از نانوکامپوزیت کیتوسان اکسید گرافن تحت تاثیر فاکتورهای pH، غلظت نانوکیتوسان، غلظت فلز روی و مدت زمان تماس بر ظرفیت جذب این فلز تعیین گردید. محدوده متغیرها ۲-۷ برای pH، ۰/۱۵-۰/۱۰ g/l غلظت نانوکیتوسان، ۲۰۰-۱۰ mg/l غلظت فلز روی و ۳۰-۴۲۰ دقیقه زمان تماس بودند.

یافته‌ها: براساس نتایج در pH برابر ۴، غلظت جذب ۰/۰۱ g/l، غلظت یون روی ۲۰۰ mg/l و زمان تماس ۴۲۰ دقیقه، بالاترین ظرفیت جذب ۸۹/۲ mg/g به دست آمد. عملیات بازجذب و استفاده دوباره از جاذب نیز انجام و پس از ۴ تکرار در فرآیند جذب، ظرفیت جذب مقدار ۱۹/۳۵ به دست آمد.

بحث و نتیجه گیری: براساس یافته‌ها نانوکامپوزیت کیتوسان اکسید گرافن جاذبی موثر با قابلیت جذب بالای فلز روی می باشد.

واژه‌های کلیدی: بیونانوکامپوزیت، کیتوسان، اکسید گرافن، فلز روی، فاضلاب.

۱ - دکترای علوم و مهندسی محیط زیست، عضو هیات علمی گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران.

۲ - دکترای شیمی معدنی، عضو هیات علمی دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران. \* (مسول مکاتبات)

۳ - دانشجوی کارشناسی شیمی، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران

## **Removal of Zinc Heavy Metal from Wastewater Using Chitosan/Graphen Oxide Based on Shrimp Wastes**

**Malihe Amini**<sup>1</sup>

**Atena Naeimi** <sup>2\*</sup>

[a.naeimi@ujiroft.ac.ir](mailto:a.naeimi@ujiroft.ac.ir)

**Melika Rahimi** <sup>3</sup>

Admission Date: October 19, 2020

Date Received: March 10, 2020

### **Abstract**

**Background and Objective:** Water pollution with heavy metals is one of the most important environmental problems that affect human life and health by causing serious diseases. Therefore, it is necessary to control their presence in the environment. Despite the high use of zinc in industry and the pollution of water resources by effluents containing it and the problems caused by the presence of this metal in drinking water, a study on the use of chitosan nanoparticles taken from the waste of fish breeding workshops and Shrimp has not been done to optimally remove this metal from water sources.

**Method:** Here, a nanocomposite of chitosan and graphene oxide was synthesized at the University of Jiroft in 2019 and used for removal of zinc metal from industrial wastes. The effects of initial solution pH (2-7), chitosan/graphene oxide bio-sorbent dose (0-1.5 g/l), initial zinc (II) concentration (10-200 mg/l) and contact time on the uptake capacity of metal (30- 420 min) were investigated.

**Findings:** This nanocomposite was exhibited the highest metal ions uptake capacity (89.2 mg/g) at pH value of 4.0, biomass dose 0.01 g/l, metal concentration of 200 mg/l and contact time 420 min. The structural stability and *efficient adsorption capacity* of adsorbent was proved after four times adsorption–desorption cycles and after that uptake capacity was 19.35 mg/g.

**Discussion and Conclusion:** The results showed that the synthesized nanocomposite from chitosan and graphene oxide could be used as a potentially good adsorbent to remove Zn<sup>2+</sup> simultaneously in aqueous solutions.

**Keywords:** Bio-Nanocomposite, Chitosan, Graphene Oxide, Zinc Metal, Wastewater.

---

1- Assistant Professor, Department of Environmental Science and Engineering, Faculty of Natural Resources, University of Jiroft, Jiroft, Iran.

2- Associate Professor of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, Iran.  
\*(Corresponding Author)

3- M.Sc., Student of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, Iran.

## مقدمه

یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست فلزات سنگین هستند که دارای خطرات محیط‌زیستی بوده و برای سلامت انسان زیان‌آور هستند. تجمع مواد سمی به دلیل غیر قابل تجزیه بودن ممکن است باعث افزایش غلظت فلزات سنگین در جانوران سطوح بالای زنجیره غذایی و آثار زیان بار فیزیولوژیک گردد (۱). در برخی از قطب‌های صنعتی کشور، تخلیه پساب‌های آلوده موجب تخریب اراضی کشاورزی می‌شود. این در حالی است که کشور در تلاش برای افزودن اراضی زیرکشت، جهت رسیدن به خودکفایی می‌باشد (۲).

روی یکی از فلزات موجود در پساب صنایع اتومبیل‌سازی، لوازم الکتریکی، رنگ‌سازی، کشتی‌سازی، نساجی، کاغذسازی و ریخته‌گری می‌باشد. این فلز در مقادیر کم به دلیل نقش آن در تولید انسولین و نیز به عنوان کاتالیزور برای بیش از ۲۰۰ آنزیم، یکی از عناصر ضروری برای بدن محسوب می‌شود، اما مقادیر زیاد آن سبب ایجاد عوارضی مانند دل درد، تحریک پوست، استفراغ، حالت تهوع و کم خونی می‌شود. سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقدار  $5 \text{ mg/l}$  روی را در آب آشامیدنی مجاز تعیین کرده‌است (۳). غلظت مجاز فلز روی در آب جهانی  $2 \text{ mg/l}$  ذکر شده‌است. همچنین استاندارد فلز روی توسط سازمان محیط زیست ایران  $2 \text{ mg/l}$  است (۴).

توجه به توسعه روش‌های موثر برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده به مقدار زیادی افزایش یافته‌است و از بین آن‌ها می‌توان به جداسازی شیمیایی، فیلتراسیون، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی، تیخیر، اسمز معکوس، ته‌نشینی، انعقاد و جذب سطحی اشاره کرد. روش جذب به دلیل این‌که روشی ساده، مقرون به صرفه، دوستدار محیط‌زیست و مؤثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین است، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌است. این روش آب را تصفیه کرده و برای استفاده مجدد آماده می‌کند، بعلاوه مواد خطرناکی نیز ایجاد نمی‌کند (۵).

اخیرا پلیمرهای زیستی به دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین، در تصفیه پساب مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته‌است. کیتوسان به عنوان فراوان‌ترین آمینوپلی‌ساکارید در طبیعت، علاوه بر توانایی بالای جذب، ویژگی‌های مختلفی همچون قیمت مناسب، فراوانی، ایمنی بالا در هنگام استفاده، واکنش‌پذیری شیمیایی خوب و تطبیق پذیری فیزیکی و شیمیایی را داراست. کیتوسان به واسطه جذب سطحی، قادر است با یون‌های فلزی ترکیب شود. استخراج کیتین از ضایعات سخت پوستان صید شده در آب‌های شمال و جنوب کشورمان نه تنها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است بلکه به‌کارگیری دو پلیمر کیتین و کیتوسان در صنایع مختلف به ویژه در زمینه مهندسی آب و فاضلاب به جای استفاده از انواع مواد شیمیایی ناسازگار با محیط زیست گامی مؤثر در حل مشکلات محیط‌زیستی جوامع انسانی و رشد اقتصادی کشور به شمار می‌رود (۶).

با کاهش اندازه ذرات کیتوسان تا ابعاد نانو، ویژگی‌های بهتری نظیر افزایش توانایی جذب، پوشش و قابلیت پیوند که نتیجه‌ی افزایش سطح تماس ذرات می‌باشد، حاصل می‌شود (۷). این ذرات به دلیل داشتن جذب بالا، مکان‌های فعال زیاد، اندازه‌های کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه‌ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش‌پذیری زیاد می‌توانند برای تصفیه و تبدیل آلاینده‌ها به مواد بی‌ضرر یا کم‌ضررتر استفاده شوند (۱). در بین جاذب‌ها نانوذرات اکسید گرافن به دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا، به تنهایی یا در کنار دیگر جاذب‌ها، برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌است (۴). از ویژگی‌های فیزیکی گرافن می‌توان به ابر رسانایی گرمایی و تحرک الکترونی بسیار بالا، مقاومت مکانیکی بالا و جذب یون‌های فلزی اشاره کرد (۸). مطالعات زیادی در رابطه با استفاده از مواد شیمیایی جاذب در حذف یون‌های فلزی از پساب انجام شده است. برای مثال Hosseinifard و Ghorbani (۲۰۱۸) حذف فلز روی از محلول‌های آبی را با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسیدمنگنز انجام

### استخراج نانو کیتوسان از میگو و اصلاح آن توسط باز شیفیت

۵ گرم از ضایعات میگو که شسته و خشک شده‌اند، با نسبت ۱:۱۶ در سدیم هیدروکسید ۲ مولار به مدت ۲ شبانه‌روز در دمای محیط همزده شد. سپس نمونه به‌دست آمده با آب مقطر سه بار شسته شد تا pH آن خنثی گردد. در ادامه نمونه به‌مدت ۲۰ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد. سپس اسید هیدروکلریدریک ۱ مولار به نسبت ۱:۱۶ به نمونه خشک شده اضافه گردید و به‌مدت ۲۴ ساعت همزده شد. این نمونه نیز با آب شسته شد تا pH آن بصورت خنثی درآید. سپس نمونه در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در آون به‌مدت ۲۰ ساعت خشک شد. کیتین به‌دست آمده با سدیم هیدروکسید ۵۰٪ (وزنی/حجمی) در دمای اتاق به‌مدت چهل و هشت ساعت بهمزده شد و در نهایت کیتوسان به‌دست آمده با آب شسته شد تا pH آن به صورت خنثی در بیاید. کیتوسان به‌دست آمده از ضایعات میگو در سدیم هیدروکسید ۱٪ (وزنی/حجمی) هم خورد و در ادامه نمونه با آب شسته شد و به آن اسیداستیک ۲٪ اضافه شد و به‌مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس شد. نانو ذرات کیتوسان بعد از سه بار شستشو با آب به‌دست آمد (۱۲). ۱ گرم از نانوکیتوسان در اتانول به‌مدت ۳۰ دقیقه در التراسونیک گذاشته شد و سپس ۵ میلی‌مول وانیلین به آن اضافه شد و به‌مدت ۶ ساعت در دمای اتاق هم خورد. سپس نمونه کیتوسان اصلاح شده در دمای اتاق خشک شد (۱۳).

### سنتر نانو کامپوزیت گرافن اکسید/کیتوسان

۵ گرم گرافیت در ۲۰۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک توسط التراسونیک همزده شد و یک گرم  $\text{NaNO}_3$  به محلول در دمای صفر تا ده درجه سانتی‌گراد اضافه شد و به‌مدت ۳ ساعت هم خورد. سپس ۱۹ گرم پرمنگنات پتاسیم به آن اضافه شد و ۲ ساعت در دمای هشت درجه سانتی‌گراد هم خورد. در ادامه محلول از حمام یخ خارج و به آن آرام آرام ۹۰۰ میلی لیتر آب اضافه گردید. و دمای واکنش به پنجاه درجه سانتی‌گراد رسانده شد و محلول به‌مدت ۱۲ ساعت گرم شد و بعد از آن هیدروژن پراکسید اضافه شد تا رسوب قهوه ای رنگی به‌دست آمد.

دادند (۳). Rahimizadeh و همکاران (۲۰۱۷) حذف فلزات آلومینیوم، آهن، مس، کبالت، سرب و کادمیم را از پساب توسط نانوکامپوزیت کیتوسان-رس بررسی کردند (۵). همچنین Parvizi و Zavareh (۲۰۱۶) از نانوجاذب کیتوسان اصلاح شده با مس برای حذف فسفات از آب‌های طبیعی استفاده کردند (۷). در ادامه تحقیقاتی هم با بهره‌گیری از نانوذرات کیتوسان در حذف فلزات از آب‌های آلوده انجام شده است برای مثال Rouniasi و همکاران (۲۰۱۸) حذف فلزات کادمیم و سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانو صفحات اکسید گرافن را انجام دادند (۸). Shahzad و همکاران (۲۰۱۷) حذف فلزات سرب، مس و آرسنیک را با استفاده از نانوذرات گرافن اکساید حاوی EDTA انجام دادند (۹). Ren و همکاران (۲۰۱۲) از نانوصفحات گرافن حاوی دی‌اکسیدمنگنز برای حذف یون‌های سرب و مس از آب استفاده کرده‌اند (۱۰). از کیتوسان موجود در پوسته میگو برای حذف فلوراید نیز توسط Azari و همکاران (۲۰۱۶) استفاده شده‌است (۱۱). هدف از تحقیق حاضر بررسی توانایی نانوکیتوسان اکسیدگرافن در حذف یون‌های فلز روی از منابع آبی تحت تاثیر متغیرهای pH، غلظت نانوکیتوسان، غلظت فلز روی و مدت زمان تماس بود. در کنار مطالعات محدودی که در رابطه با حذف یون‌های فلز روی توسط نانوجاذب‌های دیگر صورت گرفته، کارایی و ظرفیت جذب بالای حاصل از این کار در انتهای دوره انجام آزمایش‌ها، ضرورت، نوآوری و اقتصادی بودن انجام این تحقیق را تایید می‌نماید.

### مواد و روش‌ها

#### تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز

تحقیق حاضر در سال ۱۳۹۸ در دانشگاه جیرفت انجام شد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از قبیل سولفات روی، نیتریک‌اسید و هیدرواکسیدسدیم از شرکت Merck تهیه شدند. همچنین از آب مقطر جهت تهیه محلول‌ها استفاده شده‌است. هر کدام از محلول‌ها دارای pH مشخصی بودند که تنظیم آن با NaOH و  $\text{HNO}_3$  یک دهم مولار صورت گرفت.

با مقادیر ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/l تغییر و نمونه-برداری انجام شد. در نهایت برای ارزیابی اثر مدت زمان تماس در محدوده ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه آزمایش‌ها انجام و نمونه‌ها برداشته شدند.

برای محاسبه مقدار  $q$  که میزان ظرفیت جذب یون‌های فلز روی توسط جاذب نانوکیتوسان اکسید گرافن است، از معادله (۱) استفاده شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

در معادله (۱)،  $q_e$  مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g)،  $C_0$  غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول (mg/l)،  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول (mg/l)،  $V$  حجم محلول (ml) و  $W$  وزن جاذب (g) است (۱۵).

#### آنالیزهای شیمیایی

غلظت یون‌های روی باقی مانده در محلول پس از فرآیند جذب با استفاده از روش طیف‌سنجی و با دستگاه جذب اتمی مجهز به سیستم شعله (Perkin Elmer, USA) مورد آنالیز قرار گرفت. هر آنالیز سه مرتبه تکرار و میانگین داده‌های به دست آمده در سطح معنی‌داری ۵٪ به عنوان نتیجه نهایی گزارش گردید.

#### جذب و واجذب نانوکیتوسان اکسید گرافن

آزمایش‌های واجذب و جداسازی یون‌های روی از نانو جاذب با استفاده از ۱۵ ml محلول ۰/۱ مولار EDTA به مدت یک ساعت چرخش در دمای اتاق انجام شد (۱۶). سپس جاذب چند بار با آب مقطر شستشو داده شد و خشک گردید تا برای آزمایش بعدی جذب آماده شود. جذب توسط جاذب ۳ بار پس از مراحل واجذب، ثبت و گزارش شد (۹).

#### نتایج

##### تاثیر pH محلول بر میزان جذب

pH محیط یکی از پارامترهای مهم بر جذب یون‌های فلزی می‌باشد که با ایجاد تغییر در بار آلاینده و گروه عاملی متصل به جایگاه‌های فعال بر خصوصیت جاذب و ماده جذب شونده تاثیر

گرافن اکسید به دست آمده با ۲۰۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریدریک ۱۰٪ و آب چند بار شسته شد و در فریز درایر در دمای -۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد (۱۴). ۳ گرم از کیتوسان اصلاح شده و ۰/۱ گرم از گرافن اکسید با هم مخلوط و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت هم خورده شد. محصول نهایی با آب سه بار شسته و در دمای اتاق خشک شد.

#### مطالعه فرآیند جذب در سیستم ناپیوسته

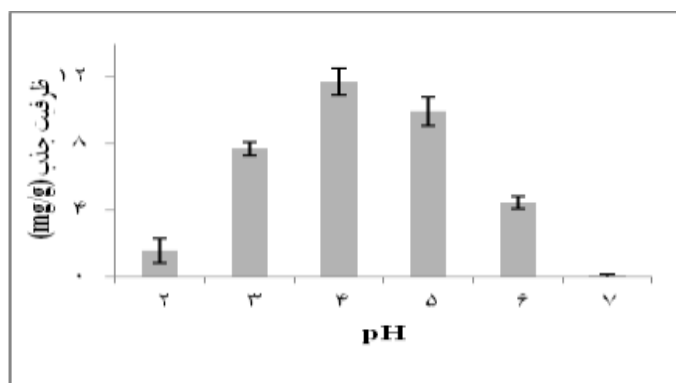
جهت بررسی فرآیند حذف فلز روی از محلول‌های آبی مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته انجام شد. آزمایش‌های جذب برای بررسی اثر pH محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه روی و زمان تماس انجام شد. هر آزمایش در ارلن با حجم ۲۵۰ ml که محتوی ۱۰۰ ml محلول روی بود، با شدت اختلاط ۱۲۰ rpm انجام شد. نمونه‌های مورد نیاز در هر آزمایش در زمان‌های از پیش تعیین شده (۰ تا ۴۲۰ دقیقه) برداشت گردید. هر نمونه با استفاده از فیلتر ۰/۴۵ μm صاف شد و برای تعیین غلظت روی مورد آنالیز قرار گرفت. قابل ذکر است که همه آزمایشات در سه نوبت تکرار و میانگین آن‌ها در سطح معنی‌داری ۵٪ به عنوان نتیجه نهایی گزارش گردید.

#### شرایط بررسی متغیرهای مورد آزمایش

متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق pH، مقدار جاذب، غلظت یون‌های فلز روی و مدت زمان تماس بودند. در ابتدا اثر pH محلول بر میزان جذب روی در محدوده ۲ تا ۷ مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله ۱۰۰ ml از محلول فلز با غلظت ۱۰۰ mg/l به مدت ۲۴۰ دقیقه در تماس با ۰/۱ g/l از جاذب در دمای محیط (۲۵ °C) و با سرعت اختلاط ثابت قرار گرفت و در انتهای دوره جذب نمونه‌برداری انجام و فیلتر گردید. سپس جهت بررسی اثر میزان جاذب بر فرآیند جذب، ۱۰۰ ml از محلول فلز با غلظت ۱۰۰ mg/l در تماس با مقادیر مختلف جاذب (۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ g/l) طبق شرایط ذکر شده در بالا قرار داده شد و نمونه‌برداری پس از اتمام فرآیند جذب صورت گرفت. در مرحله بعد غلظت فلز روی

گرفت. همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۲ تا ۴ میزان جذب افزایش می‌یابد به طوری که بیشترین مقدار ظرفیت جذب در pH ۴ برابر با ۱۱/۷۲ mg/g به دست آمد و با افزایش بیشتر pH از ۴ تا ۷ مجدداً از میزان جذب کاسته شد.

می‌گذارد. وابستگی جذب سطحی به pH، به دلیل رقابت برای مکان‌های جذب سطحی میان یون‌های فلزی و یون‌های هیدروژن است (۱۷). در این مطالعه pH محلول به عنوان مهم‌ترین پارامتر موثر در فرآیند جذب در محدوده ۲ تا ۷، با غلظت یون‌های روی ۱۰۰ mg/l در محلول، با میزان نانو جاذب ۰/۰۱ g/l و زمان تماس ۲۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار



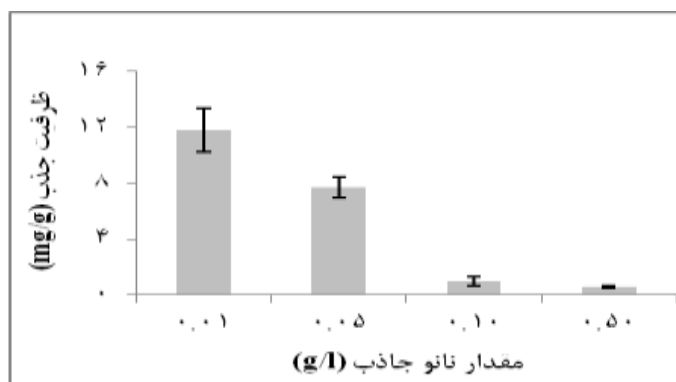
شکل ۱- تاثیر pH محلول بر میزان جذب یون‌های روی توسط نانوکیتوسان اکسید گرافن

Figure 1. The effect of pH on the zinc biosorption using Chit-Schiff-GO nanocomposite

#### تاثیر غلظت ماده جاذب بر میزان جذب

۱۱/۸ g/l، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد به گونه‌ای که از ۰/۵۴ mg/g به ۰/۵۴ mg/g می‌رسد. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان‌های جذب، طی فرآیند جذب و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب است که منجر به کاهش مساحت سطح آن می‌شود (۱۸).

غلظت جاذب یکی از مهم‌ترین پارامترها در فرآیند جذب می‌باشد، زیرا می‌تواند بیانگر ظرفیت جذب برای حذف یون‌های فلزی باشد. نتایج اثر مقدار نانوجاذب بر جذب یون‌های روی در غلظت ۱۰۰ mg/l و pH ۴ در شکل ۲ نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ تا



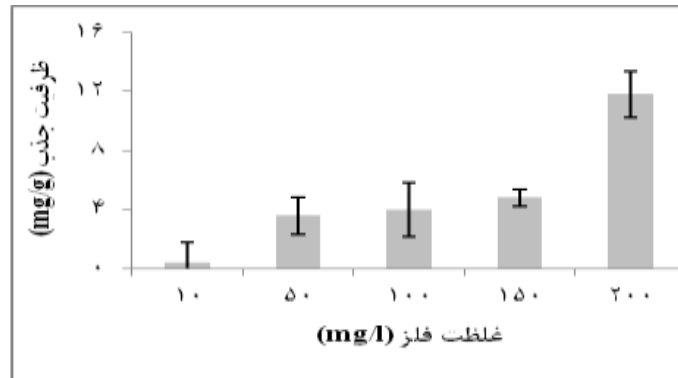
شکل ۲- تاثیر غلظت ماده جاذب بر میزان جذب یون‌های روی توسط نانوکیتوسان اکسید گرافن

Figure 2. The effect of initial biomass dose on zinc biosorption using Chit-Schiff-GO nanocomposite

## تأثیر غلظت یون‌های فلزی بر میزان جذب

یکی دیگر از پارامترهای موثر و مهم در فرآیند جذب، غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول می‌باشد. همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده‌است، با افزایش غلظت یون‌های فلزی، ظرفیت جذب به صورت صعودی افزایش می‌یابد به گونه‌ای که بیشترین مقادیر ظرفیت جذب برابر با  $12/81 \text{ mg/g}$  در غلظت یون‌های روی  $200 \text{ mg/l}$  به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه

یون‌های فلزی، تعداد یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطح جاذب افزایش می‌یابد. در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌شود. به عبارت دیگر ظرفیت جذب با زیاد شدن غلظت یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد. علاوه بر آن افزایش غلظت یون‌های فلزی، باعث افزایش تعداد برخورد بین یون‌های فلزی و جاذب می‌گردد که این پدیده به نوبه خود فرآیند جذب را تسریع می‌کند (۱۹).



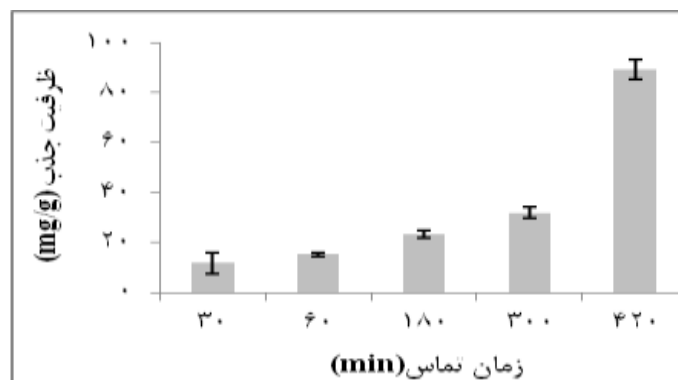
شکل ۳- تأثیر غلظت یون‌های فلزی بر میزان جذب یون‌های روی توسط نانوکیتوسان اکسید گرافن

Figure 3. The effect of initial metal ions concentration on zinc biosorption using Chit-Schiff-GO nanocomposite

## تأثیر زمان تماس بر میزان جذب

یکی دیگر از عواملی که می‌تواند بر جذب یون‌های روی از محلول تأثیر گذارد، زمان تماس است. زمان تماس بیانگر سرعت جذب است و به همین جهت یک پارامتر مهم در کاربرد عملی یک جاذب می‌باشد (۵). همان گونه که در شکل ۴ نشان داده شده‌است، کارایی جذب با افزایش زمان تماس افزایش پیدا کرده‌است و به مقدار قابل توجه و بسیار بالایی در زمان تماس ۴۲۰ دقیقه رسیده‌است. البته میزان ظرفیت جذب در زمان

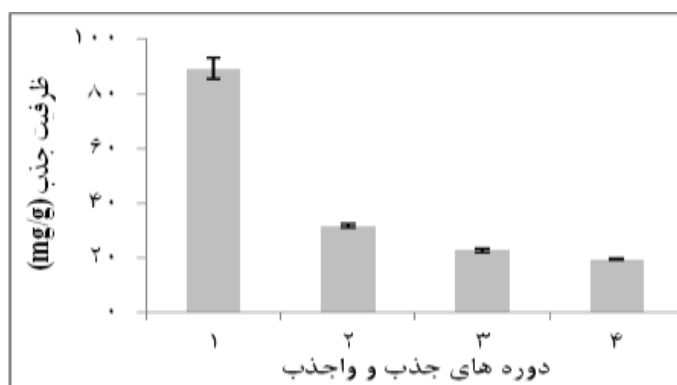
تماس ۳۰ دقیقه نیز قابل قبول بوده‌است اما با بالا رفتن زمان تماس کارایی نانوجاذب به سرعت بالا رفته و نتایج قابل توجهی به دست آمده‌است. به طوری که مقدار ظرفیت جذب با تغییر زمان تماس از ۳۰ دقیقه به ۲۴۰ دقیقه به ترتیب  $14/3 \text{ mg/g}$  و  $89/2 \text{ mg/g}$  گزارش شده‌است.



شکل ۴- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون‌های روی توسط نانوکیتوسان اکسید گرافن

Figure 4. The effect of contact time on zinc biosorption using Chit-Schiff-GO nanocomposite

ظرفیت جذب نانوجاذب اکسید گرافن از مرحله اول آزمایش- های جذب که در آن ظرفیت جذب  $89/2 \text{ mg/g}$  بوده است، هنوز هم در چهارمین مرحله استفاده بیوماس جاذب در آزمایش‌های جذب، ظرفیت جذب یون‌های فلز روی توسط جاذب  $19/35 \text{ mg/g}$  بوده است. بنابراین نانوکیتوسان سنتز شده می‌تواند به عنوان یک جاذب بالقوه خوب برای از بین بردن روی در محلول‌های آبی استفاده شود.



شکل ۵- کارایی دوره‌های جذب و واجذب نانوکیتوسان اکسید گرافن

Figure 5. Uptake capacity of Chit-Schiff-GO nanocomposite in adsorption-desorption cycles

## کارایی دوره‌های جذب و واجذب نانوکیتوسان اکسید گرافن

توانایی استفاده دوباره از نانوجاذب و صرفه اقتصادی آن دارای اهمیت بسیار بالایی است. بنابراین جاذب استفاده شده در آزمایش‌های جذب، در سه مرحله متوالی دوره های واجذب و جذب مجدد را گذراند تا کارایی جاذب پس از واجذب در جداسازی یون‌های روی از فاضلاب مشخص گردد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌گردد، علیرغم کاهش چشم‌گیر در

کاهش می‌یابد (۱۵) بنابراین مطالعه حاضر در مقادیر pH بالاتر از ۷ مورد بررسی قرار نگرفت. نتایج مطالعات دیگر محققان نیز مشابه کار حاضر افزایش توانایی نانو جاذب‌ها را در جذب یون‌های فلزی با افزایش مقدار pH نشان می‌دهد. نتایج Hosseinifard و Ghorbani (۲۰۱۸) نشان داد که با افزایش pH، ظرفیت جذب روی توسط نانوذرات دی اکسید منگنز افزایش یافت و در pH ۶ ظرفیت جذب  $36/16 \text{ mg/g}$  به دست آمد. نانوذرات دی اکسید منگنز در pH های پایین کارایی کمتری در پالایش روی دارند. حداقل ظرفیت جذب روی در pH ۳ برابر با  $21/28 \text{ mg/g}$  اتفاق افتاده است. بنابراین حداقل راندمان حذف در pH برابر ۳ و حداکثر راندمان در pH برابر ۶ اتفاق می‌افتد (۳). همچنین در پژوهشی از نانو ذرات مگنت اصلاح شده با پلیمر در حذف یون روی استفاده شد. pH بهینه حذف روی توسط این نانو ذرات ۵/۵ به دست آمد (۲۲). طبق نتایج Rahimizadeh و همکاران (۲۰۱۷) نیز با

## بحث

توانایی جذب یون‌های فلزی توسط جاذب در pH های پایین و اسیدی خیلی کمتر است زیرا در pH های پایین، گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب با حضور مقدار بالای یون‌های  $H^+$  در محلول پروتونه می‌شوند و قابلیت خود را برای کمپلکس نمودن یون‌های فلز از دست می‌دهند. به همین دلیل در pH- های پایین میزان جذب یون‌های فلزی پایین است (۲۰). ظرفیت جذب یون‌های فلزی با افزایش pH، بالا می‌رود. در واقع افزایش در حذف فلز با بالا رفتن pH به خاطر کاهش در رقابت بین یون‌های هیدروژن و کاتیون‌های فلزی برای گروه- های عاملی مشابه و کاهش در بار سطحی مثبت است که منجر به دفعه الکترواستاتیک بین یون‌های سطحی و فلز می‌گردد (۲۱). در محیط‌های بازی به علت حضور بیشتر یون‌های هیدروکسید، بار منفی به سطح جاذب القا شده و این بار منفی باعث دفع یون‌های فلزی و در نتیجه کاهش قدرت جذب می‌شود (۱). همچنین با ایجاد رسوب در محلول، کارایی جاذب



تاثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب برعکس بوده است و با بالا رفتن مقدار جاذب در محلول ظرفیت جذب و درصد حذف یون‌های فلزی افزایش یافته است. البته نتایج کار حاضر از نظر اقتصادی بسیار مطلوب و به صرفه است که با مصرف مقدار خیلی کمی از نانو جاذب‌ها می‌توان به ظرفیت جذب بالای یون‌های فلزی از محلول‌های آبی دست پیدا کرد. این نتایجی است که علیرغم مطلوبیت بالا، در بسیاری از پژوهش‌ها به آن دست پیدا نکرده‌اند.

در غلظت‌های پایین فلز، سطح ویژه و مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب بیشتر بوده و یون‌های فلزی قادرند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب بر هم کنش داشته باشند. علیرغم این موضوع، با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، ظرفیت جذب افزایش یافته و بیشترین جذب یون‌های فلزی در غلظت‌های بالا صورت گرفته است. علت این امر آن است که افزایش مقدار یون‌های فلزی در محلول، باعث افزایش دسترسی به سایت‌های بیشتر جذب شده و در نتیجه حداکثر میزان جذب فلزات سنگین اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر ظرفیت جذب با زیاد شدن غلظت یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد (۲۵). به طور کلی روند صعودی ظرفیت جذب با افزایش تعداد یون‌های فلزی در محلول مرتبط با ۳ دلیل است: اول این که غلظت بالاتر یون‌های فلزی نسبت به غلظت پایین‌تر آن میزان اتصال بیشتری با سطح جاذب برقرار می‌کند. دوم این که با افزایش غلظت یون‌های فلزی، نیروی حرکتی برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز آبی و فاز جامد به وجود آمده و تعداد برخوردها افزایش می‌یابد. دلیل دیگر این که با افزایش غلظت یون‌های فلزی، تعامل شدیدتری بین یون‌ها و جاذب به وجود می‌آید (۲۶). پژوهش‌های دیگری نیز در تایید نتایج کار حاضر در رابطه با افزایش توانایی نانو جاذب‌ها در جذب یون‌های فلزی با افزایش تعداد یون‌های فلزی در محلول وجود دارد. براساس مطالعات Hosseinifard و Ghorbani (۲۰۱۸) با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلز روی، ظرفیت جذب روی توسط نانو ذرات دی اکسید منگنز از ۱۸/۵۶ تا ۱۳۲/۱۲ mg/g افزایش می‌یابد (۳). استفاده از نانوذرات دی‌اکسید

افزایش pH پساب ساختگی، درصد جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و در pH بین ۵ تا ۶ به حداکثر خود رسید (۵). نتایج این مطالعات در مورد مقدار ظرفیت جذب یون‌های روی بیشتر از نتایج کار حاضر است که البته چون متغیرهای دیگر در تحقیق حاضر هنوز بهینه سازی نشده‌اند، بنابراین در ادامه آزمایش‌ها و در انتهای مقاله ظرفیت جذب بسیار بالاتر از این مطالعات خواهد شد. اما در مورد تغییر در ظرفیت جذب در مقادیر pH نزدیک به خنثی مشابه کار حاضر هستند. مطالعاتی در مورد استفاده از جاذب‌های حاوی اکسید گرافن و کیتوسان و دستیابی به نتایجی مشابه کار حاضر در جذب یون‌های فلزی در دیگر مطالعات نیز گزارش شده‌اند. Sitko و همکاران (۲۰۱۳) با بررسی جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی با استفاده از اکسید گرافن، مشاهده نمودند که حداکثر جذب در محدوده‌ای از pH بین ۳ تا ۷ به دست می‌آید (۲۳). در مطالعه Rouniasi و همکاران (۲۰۱۸) نیز با افزایش pH اولیه محلول از ۲ تا ۶، ظرفیت جذب سطحی اکسید گرافن به صورت مرحله‌ای از ۰/۲ mg/g به ۳۲/۲ mg/g افزایش می‌یابد و در pH بیشتر از ۶ یون‌های فلزی شروع به رسوب می‌کنند (۸). در پژوهشی دیگر karthik و Meenakshi (۲۰۱۵) نیز به بررسی میزان حذف یون‌های سرب و کادمیم توسط کیتوسان پیوند شده با پلی‌آنیلین در pH ۲ تا ۶ پرداختند و بیشترین جذب را در مقدار pH برابر ۶ گزارش کردند (۲۴). بنابراین مقدار pH ۴ با کمترین رسوب یون‌های فلزی به عنوان مقدار بهینه pH برای ادامه آزمایش‌ها در نظر گرفته می‌شود. با بالا رفتن مقدار بیوماس و چسبیدن ذرات جاذب به هم در داخل محلول، توانایی جاذب برای حذف یون‌های فلزی کم می‌شود (۲۵). در رابطه با تاثیر مقدار جاذب مورد استفاده در محلول بر ظرفیت جذب، مشابه کار حاضر در تحقیق Hosseinifard و Ghorbani (۲۰۱۸) با افزایش مقدار جاذب نانوذرات اکسید منگنز از ۰/۱۵ تا ۰/۶ g/l، ظرفیت جذب یون‌های فلز روی از ۵۸/۱۵ به ۱۲/۳۸ mg/g کاهش یافت (۳). علیرغم نتایج گزارش شده در این پژوهش و کار حاضر، در بسیاری از تحقیقات صورت گرفته، نتایج در رابطه با

نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۳۰ به ۳۰۰ دقیقه میزان جداسازی هر سه فلز به صورت صعودی افزایش می‌یابد (۲۸). در بررسی Rahimizadeh و همکاران (۲۰۱۷) نیز درصد جذب فلزات با افزایش مدت زمان تماس بهبود یافت و بیشترین مقدار جذب بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه اتفاق افتاد (۵). Kanchana و همکاران در سال ۲۰۱۲ از نانوکامپوزیت کیتوسان رس جهت حذف فلز سرب استفاده و گزارش کردند که این نانوجاذب برای حذف سرب از پساب مناسب است و بهترین عملکرد را در زمان تماس ۳۰۰ دقیقه داشته‌است (۲۹). با توجه به نتایج گزارش شده و افزایش قابل توجه ظرفیت جذب در زمان‌های تماس بالاتر برای نانوکیتوسان حاوی اکسید گرافن در کار حاضر، در ادامه آزمایش‌ها مدت زمان تماس جهت حذف مطلوب یون‌های فلز روی از منابع آبی ۴۲۰ دقیقه در نظر گرفته می‌شود.

#### نتیجه گیری

با توجه به بحران آب، جلوگیری از آلوده شدن منابع آب بسیار اهمیت دارد. یکی از عوامل آلوده کننده آب، فلزات سنگین است که مقادیر بیش از حد آن باعث ایجاد بیماری‌های مختلف می‌شود. جذب زیستی توسط نانوذرات روشی موثر و اقتصادی برای پساب‌های حاوی فلزات سنگین می‌باشد. طی مطالعه حاضر نانوکیتوسان اکسید گرافن در حذف یون‌های فلز روی از فاضلاب تحت تاثیر متغیرهای pH، مقدار نانوجاذب، غلظت یون‌های فلزی در محلول و مدت زمان تماس مورد استفاده قرار گرفت و براساس نتایج، بالاترین مقادیر ظرفیت جذب (mg/g) ۸۹/۲ در pH ۴، غلظت جاذب ۰/۰۱ g/l، غلظت یون روی ۲۰۰ mg/l و زمان تماس ۴۲۰ دقیقه به دست آمد. طی ۳ دوره واجذب و جذب دوباره توسط نانو جاذب نیز ظرفیت جذب به ۱۹/۳۵ رسید که هنوز هم مورد قبول در کارایی جاذب برای حذف یون‌های فلز روی از محلول‌های آبی می‌باشد. طبق نتایج این مقاله کاربرد نانوکیتوسان در بخش تصفیه خانه‌های صنایع توصیه می‌گردد، زیرا از یک سو استفاده از ضایعات آبریزان به منظور تصفیه پساب نسبت به سایر روش‌های شیمیایی بسیار

منگنز در حذف مس و سرب نیز نتایج مشابهی را در رابطه با افزایش ظرفیت جذب با بالا رفتن غلظت یون‌های فلزی در محلول نشان داده‌اند (۱۰). Rouniasi و همکاران (۲۰۱۸) نیز نشان دادند که ظرفیت جذب سطحی اکسید گرافن با افزایش غلظت اولیه محلول برای فلز سرب از ۵۰ تا ۱۵۰ mg/l با روند نسبتاً یکنواختی از ۶۳ به ۱۳۵ mg/g افزایش یافت (۸). Eser و همکاران (۲۰۱۲) نیز تاثیر غلظت اولیه نیکل را در ظرفیت جذب با استفاده از جاذب کیتوسان بررسی کردند. در بازه غلظت ۲۵ تا ۱۰۰۰ mg/l فلز نیکل، میزان ظرفیت جاذب از ۲/۹۴ تا ۵۵/۶ mg/g افزایش یافت (۲۷). با توجه به این مقالات و نتایج کار حاضر و مطلوب بودن توانایی جاذب در جذب یون‌های فلزی در غلظت‌های بالاتر در ادامه آزمایش‌ها، مقدار یون‌های روی در محلول ۲۰۰ mg/l در نظر گرفته می‌شود و نانوجاذب اکسید گرافن توانایی استفاده در محلول‌هایی با غلظت بالای مواد آلاینده را دارا می‌باشد.

با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با ذرات جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد. لذا وقتی که زمان تماس بین جاذب و محلول‌های حاوی یون‌های فلزی افزایش یابد، میزان جذب یون‌های فلزی بوسیله جاذب بیشتر می‌شود (۱). این نتایج توسط دیگر محققان نیز گزارش شده‌است. نتایج مطالعات Hosseinifard و Ghorbani (۲۰۱۸) نشان داد که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب روی توسط نانوذرات دی اکسید منگنز افزایش یافت و در زمان ۶۰ دقیقه ظرفیت جذب ۳۶/۱۶ mg/g به دست آمد. در پژوهشی مشابه با استفاده از نانوذرات مگنت زمان تعادل برای فلز روی ۴۵ دقیقه به دست آمد (۲۲). به طور کلی با افزایش زمان واکنش، زمان تماس میان یون‌های آلاینده و نانوذرات افزایش یافته و یون‌ها زمان بیشتری را برای اتصال مکان‌های جذب موجود بر سطح ذرات دارند. (۳). Shankar و همکاران (۲۰۱۴) در 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. در واقع زمان در دسترس بودن این فلزات برای جاذب بیشتر شده و در نتیجه فلزات بیشتر به سطح جاذب جذب خواهند شد. نتایج این مطالعه

7. Zavareh, S., Parvizi, S., 2016. A nanoadsorbent based on Cu(II)-modified chitosan for removal of phosphate from natural water, 1st Iranian applied chemistry seminar, University of Tabriz. Iran. (In Persian)
8. Rouniasi, N., Monavari, S. M., Abdoli, M. A., Baghdadi, M., Karbasi, A., 2018. Removal of heavy metals of cadmium and lead from aqueous solutions using graphene oxide nanosheets process optimization by response surface methodology. Iranian Journal of Health & Environment. Vol. 11(2), pp. 197-214. (In Persian)
9. Shahzad, A., Miran, W., Rasool, K., Nawaz, M., Jang, J., Lim, S. R., Sung Lee, D., 2017. Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites. RSC Advances. Vol. 7, pp. 9764.
10. Ren, Yueming., Yan, N., Feng, J., Ma, J., Wen, Q., Li, N., Dong, Q., 2012. Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet / d-MnO<sub>2</sub>. Materials Chemistry and Physics. Vol. 136, pp. 38-544.
11. Azari, A., Rezaei Kalantary, R., Keramati, A., Dehghan, S., Kakavandi, B., Bahramifar, H., Eshaghi Gorji, M., 2016. Extraction and optimization of chitosan from shrimp shell: preparation, characterization and application in fluoride removal (isotherm, kinetic and thermodynamic studies), Iranian South Medical Journal. Vol. 19(4), pp. 644-661. (In Persian)
12. Ahing, F. A., Wid, N., 2016. Extraction and Characterization of Chitosan from Shrimp Shell Waste in Sabah. Transactions on Science and Technology. Vol. 3(1-2), pp. 227-237.

کارا می‌باشد و از سوی دیگر منجر به سالم نگاه داشتن آب‌های سطحی که عمده‌ترین منابع آب آشامیدنی هستند، می‌گردد.

## Reference

1. Hosseini, S. M., Farrokhian Firouzi, A., Babaei, A. A., Heidarizadeh, F., 2014. Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Modified Tea Waste with Magnetic Nanoparticles. Journal of water and wastewater. Vol. 4. (In Persian)
2. Pour aeini, F., Nikzad, M., 2015. Chitosan and its Application in Wastewater Treatment, Second National Conference on Solutions to Water Crisis in Iran and the Middle East, Shiraz, Iran. (In Persian)
3. Hosseinifard, M., Ghorbani, H., 2018. Removal of Zinc from Aqueous Solutions Using Manganese Dioxide Nanoparticles. Journal of Environmental Science and Technology. Vol. 20(2). (In Persian)
4. Fathi, M. H., Shayegan, J., Zabihi, M., 2019. A review of methods for removal of heavy metals from aquatic environments, Ecohydrology Journal. Vol. 5(3), pp. 855-874. (In Persian).
5. Rahimizadeh, Z., Hamidian, A. H., Hosseini, S. V., 2017. Removing Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Chitosan – Clay Nanocomposites. Journal of Natural Environment. Vol. 69(3), pp. 669-679. (In Persian)
6. Givian, F., 2013. Application of chitosan loaded with metal oxid nano particles to remove lead present from sea water. Thesis of M.Sc in Marine Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University. (In Persian)

19. Ghorbani, F., Younesi, H., 2008. Removal of cadmium ions by *Saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions. Journal of water and wastewater. Vol. 68, pp. 33-39. (In Persian)
20. Algarra, M., Jiménez, M. V., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Jiménez-Jiménez, J., 2005. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41. Chemosphere. Vol. 59, pp. 779-786.
21. Laus, R., Costa, T. G., Bruno, S., Valfredo, T. F., 2010. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan cross linked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. Journal of Hazardous Materials. Vol. 183, pp. 233-241.
22. Ge, F., Li, M. M., Ye, H., Zhao, B. X., 2012. Effective removal of heavy metal ions Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. Journal of Hazardous Materials. Vol. 211-212, pp. 366-372.
23. Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J., 2013. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. Dalton Transactions. Vol. 42(16), pp. 5682-89.
24. Karthik, R., Meenakshi, S., 2015. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using poly aniline grafted chitosan. Chemical Engineering Journal. Vol. 263, pp. 168-177.
25. Amini, M., Naiemi, A., 2020. Investigating the ability of garlic leaves to remove cadmium ions from aqueous solutions. Environmental
13. Ali, M. E. A., Aboelfadl, M. M. S., Selim, A. M., Khalil, H. F., Elkady, G. M., 2018. Chitosan nanoparticles extracted from shrimp shells, application for removal of Fe (II) and Mn (II) from aqueous phases. Separation Science and Technology. Vol. 53(18), pp. 2870-2881.
14. Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G., Kim, S. J., 2015. Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 30, pp. 14-19.
15. Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., 2009. Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study. Chemosphere. Vol. 75, pp. 1483-1491.
16. Arshadi, M., Eskandarloo, H., Karimi Abdolmaleki, M., Abbaspourrad, A., 2018. A biocompatible nanodendrimer for efficient adsorption and reduction of Hg (II) ACS Sustainable. Chemical Engineering Journal. Vol. 6(10), pp. 13332-13348.
17. Hajizadeh, H., Taheri Anaraki, M., Arab Aboosadi, Z., 2014. Iron removal from aqueous solution by alumina nanoparticles coated with polyaniline, Journal of health in the field, Vol. 2(3), pp. 42-50. (In Persian)
18. Sanati, A., Bahramifar, N., Mehraban, Z., Younesi, H., 2015. Lead Removal from Aqueous Solution Using Date-Palm Leaf Ash in Batch System. Water and Wastewater Journal. Vol. 25(4), pp. 51-58. (In Persian)

28. Shankar, P., Gomathi, T., Vijayalakshmi, K., Sudha, P. N., 2014. Comparative studies on the removal of heavy metals ions onto cross linked chitosan-gacrylonitrile copolymer. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 67, pp. 180-188.
29. Kanchana, V., Gomathi, T., Geetha, V., Sudha, P. N., 2012. Adsorption analysis of Pb (II) by nanocomposites of chitosan with methyl cellulose and clay. *Der Pharmacia Letter*. Vol. 4(4), pp. 1071-1079.
- researches. Vol. 10(19), pp. 235-244. (In Persian)
26. Noori Shamsi, M. H., Jafari, M., Shahin, M., 2018. A Review on Natural Adsorbents/ Nano-adsorbents Based on Chitosan for Removal of Metal Contaminants from Water, *Journal of Water & Wastewater Science & Engineering*. Vol. 3(2), pp. 44-60. (In Persian)
27. Eser, A., Tirtom, V. N., Aydemir, T., Becerik, S., Dinçer, A., 2012. Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 210, pp. 590-596.