

Efficiency of Magnetic Granular Adsorbent Based on Natural Zeolite/Chitosan in Removing Arsenic from Polluted Water

Maryam Tahmasebpour*, Leila Sanaei, Maryam Noori

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz,
P.O. Box 51666-16471, Tabriz, Iran

Received: 27 July 2022, accepted: 27 November 2022

ABSTRACT

Hypothesis: Among the various pollutants found in natural water, the heavy metal arsenic is more important due to its high toxicity. One of the most efficient methods to remove this pollution from water streams is the surface adsorption method. Zeolite nanocomposites can be considered powerful among arsenic adsorbents. Powder adsorbents are not very effective in industrial systems due to the problems such as clogging of filters, high pressure drop and also the problem of separation from water.

Methods: To solve this problem, zeolite nanocomposite powder was transformed into beads using the chitosan gel method in three different types of cross-linking solutions including sodium hydroxide, sodium tripolyphosphate and joint sodium hydroxide/sodium tripolyphosphate. The effect of various parameters such as the type and initial ratio of the materials on the formation of beads was investigated.

Findings: The results showed that the beads formed in the sodium hydroxide+sodium tripolyphosphate cross-linking solution and the optimal initial ratio of 1:3 from chitosan to the nanocomposite have a more suitable appearance and strength and better performance in arsenic absorption. In order to confirm and justify the mentioned Findings, scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), and atomic absorption spectroscopy (AAS) analyses were performed. Operational parameters of initial arsenic concentration and adsorbent dose which are effective on the beads' adsorption efficiency were investigated and the optimal amount of adsorbent dose was determined as 1 g/L with an efficiency of 92.9%. In order to obtain more information about the method of adsorption and determining the maximum capacity of adsorbents, Langmuir and Freundlich isotherms for granular adsorbents were investigated. The highest adsorption capacity of 7450.7 $\mu\text{g/g}$ was obtained and Freundlich isotherm was in better agreement with the results.

Keywords:

adsorbent,
chitosan polymer,
natural zeolite,
arsenic,
bead

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

Please cite this article using:

Tahmasebpour M., Sanaei L., Noori M., Efficiency of Magnetic Granular Adsorbent Based on Natural Zeolite/Chitosan in Removing Arsenic from Polluted Water, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 367-379, 2022.

کارایی جاذب دانه‌های شکل مغناطیسی بر پایه ژئولیت طبیعی - کیتوسان در حذف آرسنیک از آب‌های آلوده

مریم طهماسب‌پور*، لیلا ثنائی، مریم نوری

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

دریافت: ۱۴۰۱/۵/۵، پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۶

چکیده

فرضیه: از میان آلاینده‌های مختلف موجود در آب طبیعی، آرسنیک به دلیل سمیت زیاد، از اهمیت بیشتری برخوردار است. جذب سطحی یکی از کاراترین روش‌ها برای حذف این آلودگی از جریان‌های آب آلوده به آن است. از جمله جاذب‌های آرسنیک می‌توان به نانوکامپوزیت‌های ژئولیتی اشاره کرد. جاذب‌های پودری به دلیل ایجاد مشکلاتی از قبیل گرفتگی صافی‌ها، افت فشار زیاد پمپ و نیز مشکل جداسازی از آب در سامانه‌های صنعتی کارایی چندانی ندارند.

روش‌ها: برای حل مشکل نام‌برده، پودرهای نانوکامپوزیت ژئولیتی با روش ژل‌شدن به کمک پلیمر کیتوسان و با سه نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی شامل سدیم هیدروکسید، سدیم تری‌پلی‌فسفات و سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات دانه‌ای شکل شدند. اثر عوامل مختلفی از قبیل نوع و نسبت اولیه مواد در شکل‌گیری دانه‌های تهیه‌شده بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، دانه‌ها در محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات و نسبت اولیه بهینه ۱ به ۳ از کیتوسان به نانوکامپوزیت شکل ظاهری مناسب‌تر و استحکام بهتر و نیز عملکرد بهتری در جذب آرسنیک دارند. به‌منظور تأیید و توجیه نتایج فوق از آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، Brunauer-Emmett-Teller (BET) و طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) استفاده شد. پارامترهای عملیاتی مختلف از قبیل مقدار غلظت اولیه آرسنیک و دُز جاذب در بازده جذب این دانه‌ها بررسی و مقدار بهینه دُز جاذب ۱ g/L، با بازده ۹۲/۹ تعیین شد. در ادامه، برای دستیابی به اطلاعات بیشتر درباره نحوه جذب و تعیین حداکثر ظرفیت جاذب، هم‌دماهای Freundlich و Langmuir برای جاذب‌های دانه‌ای بررسی شدند. بیشترین ظرفیت جذب ۷۴۵۰/۷ $\mu\text{g/g}$ به دست آمد و نتایج نشان داد، هم‌دما Freundlich هم‌خوانی بهتری با داده‌های به دست آمده دارد.

واژه‌های کلیدی

جاذب،
پلیمر کیتوسان،
ژئولیت طبیعی،
آرسنیک،
دانه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

مقدمه

آرسنیک شبه‌فلز سمی است که به‌طور طبیعی و به حالت پودری بی‌شکل و بلوری در ذخایر پوسته زمین در سراسر جهان یافت می‌شود. کلمه آرسنیک از زرنیک (Zarnikh) در زبان فارسی گرفته شده که به معنای زردرنگ است. در برخی از مناطق ممکن است، غلظت آرسنیک بیش از مقدار معمول آن باشد و باعث ایجاد خطرهایی در سلامت انسان‌ها و جانوران شود [۱]. آرسنیک عنصر فراوان در محیط‌زیست است که با فرایندهای طبیعی مانند هوازدگی و فرسایش طبیعی سنگ‌ها، فعالیت‌های زیستی و فوران آتشفشان‌ها و نیز از فعالیت‌های انسانی به‌وجود می‌آید. اگر چه بیشتر مشکلات محیطی آرسنیک در نتیجه تغییر در اثر شرایط طبیعی است. اما اثر فعالیت‌های انسانی مانند معدن‌کاری، استفاده از سوخت فسیلی، استفاده از آفت‌کش‌های آرسنیک، علف‌کش‌ها، فراوری انواع سنگ‌های معدنی (مانند مس، طلا، نیکل، سرب و روی)، فراوری پشم و پنبه، مواد افزودنی در آلیاژهای مختلف فلز، دفن زباله‌های خطرناک، صنعت شیشه و نیمه‌رساناها، مواد خشک‌کننده محصولات و افزودنی‌های آرسنیک در علوفه دام‌ها نیز شایان توجه است. آرسنیک امروزه در اولویت مسائل زیست‌محیطی قرار دارد و اگر که این آلاینده از فاضلاب حذف نشود، با وارد به منابع آب آشامیدنی، انسان و محیط‌زیست را تهدید می‌کند [۲،۳].

آرسنیک به‌طور گسترده در پوسته زمین توزیع می‌شود و آلودگی آب‌های زیرزمینی به آرسنیک و مسمومیت ناشی از آن به یکی از بزرگ‌ترین نگرانی‌های زیست‌محیطی در سراسر جهان تبدیل شده است. میلیون‌ها نفر از مردم دنیا در معرض آب آشامیدنی آلوده به این فلز سمی و خطرناک هستند که به‌طور طبیعی در آب‌های زیرزمینی وجود دارد و به‌عنوان ماده سرطان‌زا شناخته شده است [۴]. مسمومیت با آرسنیک به دلیل آلودگی آب‌های زیرزمینی و آب‌های سطحی نگرانی بزرگی است. در برخی از مناطق غنی از آرسنیک، غلظت زیاد 5 mg/L در آب‌های زیرزمینی یافت شده است. آثار گرمایش زمین می‌تواند سطح آرسنیک را تا 50 mg/L نیز افزایش دهد. قرارگرفتن به‌مدت طولانی در معرض آب آلوده به آرسنیک به سرطان پوست، ریه و کلیه منجر می‌شود، همچنین تغییر رنگ و افزایش ضخامت پوست، اختلال‌های عصبی، ضعف عضلانی، حالت تهوع و بیماری‌های قلبی نیز از علائم مسمومیت با آرسنیک بوده و مغز مهم‌ترین عضو مورد هدف آرسنیک است [۵،۶]. از فناوری‌های حذف فلزات و شبه‌فلزات می‌توان به جذب سطحی، تبادل یون، انعقاد (coagulation)، فناوری غشایی و اسمز معکوس اشاره کرد [۷،۸]. اکثر این فرایندها با در نظرگرفتن این موضوع که مقرون به‌صرفه نیست،

به تخصص زیادی نیاز دارند و اغلب به دلیل تولید فراورده‌های سمی جانبی طی فرایند، کمتر استفاده می‌شوند. در این میان، فرایند جذب سطحی به دلیل برتری‌های عمده‌ای از قبیل هزینه اقتصادی کمتر، نیازنداشتن به افزودنی شیمیایی، حذف آلاینده‌های متعدد با بازده زیاد، طراحی بدون مشکل و نیاز به سامانه‌های کنترلی کمتر، توجه بسیار زیادی را طی سال‌های اخیر در زمینه حذف فلزات به خود اختصاص داده است [۹].

جاذب‌های مختلفی مانند گرافن اکسید مغناطیسی کاهش‌یافته [۱۰]، آهن [۱۱]، کربن فعال اصلاح‌شده با آهن [۱۲]، آلومینیم هیدروکسید [۱۳]، آلومینای فعال [۱۴] و زئولیت [۱۵] برای حذف آرسنیک از آب آلوده توسعه یافته‌اند که بازده حذف بیش از ۸۵٪ به‌کمک اکثر آن‌ها به‌دست آمده است. در سال‌های اخیر، زئولیت به‌عنوان جاذب مؤثری برای حذف فلزات سنگین و سایر آلودگی‌های محیطی به دلیل گرینش‌پذیری مناسب، ظرفیت تبادل یونی زیاد، حفظ ساختار در دمای زیاد، هزینه کم و توزیع فراوان آن در جهان بررسی شده است [۱۶]. زئولیت‌ها به‌طور طبیعی آلومینوسیلیکات‌های بلوری تشکیل‌شده از ساختار مولکول‌های چهارگوشه‌ای AlO_4 و SiO_4 هستند که با اتم‌های اکسیژن به یکدیگر متصل می‌شوند. ظرفیت تبادل یون زئولیت‌ها، آن‌ها را به گزینه مناسبی برای حذف فلزات تبدیل می‌کند [۹]. تاکنون بیش از ۴۰ نوع زئولیت طبیعی مختلف شناسایی شده است، در حالی که بیش از ۱۵۰ نوع زئولیت سنتزی موجود است. از زئولیت‌های طبیعی می‌توان کلینوپتیلولیت (clinoptilolite)، موردنیت (mordenite)، اریونیت (erionite)، فریریت (ferrierite)، فیلیپسیت (phillipsite)، آنالسیم (analcime) و چابازیت (chabazite) را نام برد [۱۷] که از بین زئولیت‌های مختلف، کلینوپتیلولیت قابلیت تبادل یونی و گرینش‌پذیری زیادی را در حذف فلزات دارد [۹]. زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به‌تنهایی درصد جذب چندان زیادی از آرسنیک ارائه نمی‌دهد و لازم است، آن را به‌منظور تغییر خواص سطحی و در نهایت جذب شایان توجهی از فلزات از آب اصلاح کرد. به‌همین دلیل این جاذب در پژوهش‌های متعددی، ابتدا اصلاح و سپس استفاده شده است [۱۸]. از جمله موادی که در اصلاح زئولیت‌ها برای حذف آرسنیک اهمیت بسزایی دارند، می‌توان به اکسیدهای فلزی اشاره کرد. اکسیدهای فلزی شامل اکسیدهای آهن، منگنز، آلومینیم و تیتانیوم در شکل‌ها و حالت‌های مختلف به‌طور جدی در جذب فلزات از پساب مطالعه شده‌اند. اکسیدهای فلزی سطح زیادی ایجاد می‌کنند و به جذب فلزات از سامانه‌های آبی تمایل زیادی دارند. بررسی‌ها نشان می‌دهد، آهن اکسید به دلیل ظرفیت جذب زیاد به حذف آرسنیک تمایل زیادی دارد و با تشکیل کمپلکسی قوی با آرسنیک موجب افزایش مقدار جذب

از جاذب‌های دانه‌ای انجام شده است [۲۸-۳۰]، اثر عوامل مختلف مؤثر در شکل‌گیری دانه‌ها بررسی نشده است. در این مطالعه، ابتدا پودرهای نانوکامپوزیت زئولیتی با روش ژل‌شدن با کیتوسان دانه‌ای شکل شدند. در همین راستا، اثر پارامترهای مختلفی همچون نوع و نسبت اولیه مواد در شکل‌گیری دانه‌های تهیه‌شده و مقدار جذب آرسنیک به‌وسیله آن‌ها بررسی شده است. نقطه قوت این مطالعه دستیابی به جاذب دانه‌ای با بهره‌مندی از تمام برتری‌های جاذب‌های دانه‌ای، ارزان‌قیمت با منبع طبیعی در دسترس در ایران، قابلیت جداسازی راحت از آب، روش تهیه آسان و نیز با بازده خوب در جذب شبه‌فلز آرسنیک است.

تجربی

مواد

مواد استفاده‌شده در این مطالعه شامل زئولیت کلینوپتیلولیت استخراجی از معادن میانه واقع در آذربایجان شرقی، آهن نترات، سدیم کلرید، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، استیک اسید، آمونیاک و سدیم تری‌پلی‌فسفات از شرکت Merck بودند. کیتوسان از شرکت سامان شیمی خریداری شده و بدون هیچ نوع خالص‌سازی استفاده شد. حلال استفاده‌شده در تمام محلول‌ها آب مقطر بود. گفتنی است، در این مطالعه، جذب آرسنیک (As(V) تهیه‌شده از شرکت Merck بررسی شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه جاذب نانوکامپوزیت زئولیتی

نانوکامپوزیت زئولیتی (Fe₃O₄/Clin) استفاده‌شده در این مطالعه با روش انجام‌شده در مطالعات پیشین تهیه شد [۲۸]. به‌طور مختصر، ابتدا ۲۵ g کلینوپتیلولیت طبیعی با ۲۵۰ mL محلول ۱ M سدیم کلرید در دمای ۷۰°C مخلوط شده و به‌مدت ۴۸ h هم‌زده شد. با روش مرکزگریزی، رسوب این تعلیق جدا شده و سپس با شست‌وشوی مکرر یون‌های کلرید اضافی آن خارج شد. سپس، نمونه به‌مدت ۲۴ h در دمای ۱۱۰°C خشک شد. سپس ۲ g از نمونه تهیه‌شده به ۲۰ mL محلول ۲ M آهن نترات اضافه شده و حین هم‌زدن محلول به‌مدت ۴ h دمای آن در ۷۰°C ثابت نگه داشته شد. در مرحله بعد آمونیاک قطره‌قطره اضافه شده و مخلوط حاصل طی هم‌زدن تا دمای معمولی سرد شد. سپس، با روش مرکزگریزی رسوب آن جدا شده و رسوب حاصل بارها شست‌وشو داده شد. سپس، در دمای ۸۰°C به‌مدت

این فلز می‌شود. انواع مختلفی از جاذب‌های اصلاح‌شده با آهن برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی توسعه یافته‌اند. نانوذرات آهن اکسید به‌دلیل داشتن سرعت سینتیکی جذب زیاد، سطوح جذب بیشتر و در نتیجه مقدار سطوح فعال بیشتر به‌طور گسترده در تهیه کامپوزیت‌های اصلاح‌شده استفاده می‌شوند [۱۹،۲۰]. اخیراً نانوبلورهای Fe₃O₄ برای حذف آرسنیک از آب با قابلیت جداسازی مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته‌اند. گفتنی است، با کاهش قطر نانوبلورهای Fe₃O₄ از ۳۰۰ nm به ۱۲ nm، بازده حذف As(III) و As(V) افزایش می‌یابد. با وجود این، استفاده از نانوذرات آهن اکسید در واحد تصفیه آب مناسب نیست، زیرا جداسازی ذرات کوچک آهن اکسید، کار طاقت‌فرسایی است و به ابزار دقیقی نیاز دارد و مشکلاتی از قبیل کلوخه‌شدن نیز ایجاد می‌کند. بنابراین معمولاً آهن اکسید را روی بستر یا جاذبی قرار می‌دهند، سپس در سامانه تصفیه آب استفاده می‌کنند. از این‌رو، استفاده از نانوذرات آهن برای اصلاح پایه‌های مختلفی از جمله زئولیت‌ها بهتر از استفاده مستقیم آن‌هاست [۷،۲۱،۲۲]. با وجود این، استفاده از جاذب پودری در فرایند جذب معیبه دارد، زیرا بازیابی ذرات پودر از محیط آبی پس از فرایند جذب مشکل است و حتی هنگامی که جاذب برای استفاده دوباره احیا می‌شود، مقدار زیادی از ظرفیت جذب خود را از دست می‌دهد. همچنین، به‌دلیل مقاومت مکانیکی نامناسب و نیز میل به کلوخه‌شدن در آن‌ها، باعث می‌شود تا این جاذب‌های پودری نتوانند به‌طور مستقیم در فرایندهای عملیاتی استفاده شوند. مقاومت مکانیکی نامناسب موجب خردشدگی و سایش ذرات می‌شود و ممکن است، مقداری از پودر وارد آب شود و نشت رخ دهد که این موضوع به‌مرور باعث کاهش کارایی آن‌ها می‌شود. کاهش فشار نیز در سامانه‌های پیوسته دارای جاذب پودری، یکی از مشکلات صنعتی است که باعث می‌شود، به پمپ‌های قوی‌تری نیاز باشد. آماده‌سازی پودرهای دانه‌ای می‌تواند به‌عنوان روش مناسبی برای حل ضعف جاذب‌های پودری و افزایش کارایی آن‌ها در فناوری تصفیه پساب باشد [۲۳-۲۵].

کیتوسان پلی‌ساکارید خطی است که از توزیع تصادفی N-استیل-D-گلوکوزآمین و D-گلوکوزآمین ساخته شده است. کیتوسان کاربردهای بسیاری در زیست‌فناوری، زیست‌پزشکی، صنایع غذایی و تصفیه فاضلاب پیدا کرده است. امروزه کیتوسان به‌دلیل سمی نبودن، خاصیت جذب زیاد، امکان تجزیه در طبیعت، مقرون‌به‌صرفه بودن از نظر اقتصادی، سازگاری با محیط‌زیست، قابلیت حذف گسترده‌ای از رنگ‌ها و فلزات، سینتیک سریع و در نهایت امکان تهیه مشتقات فراوان از آن، جایگاه ویژه‌ای را در تصفیه پساب‌ها پیدا کرده است [۲۶،۲۷]. از کیتوسان در فرایند دانه‌سازی نیز استفاده می‌شود.

با وجود مطالعات بسیاری که درباره جذب آرسنیک با استفاده

سدیم تری‌پلی‌فسفات و سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات افزوده شد تا حالت دانه به خود گیرد. برای ایجاد استحکام لازم، دانه‌های شکل گرفته به مدت ۷ h در محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی نگه داشته شدند. نوعی از محلول اتصال‌دهنده عرضی به‌عنوان بهترین حالت انتخاب می‌شود که در آن شکل ظاهری دانه‌ها و نیز جذب حاصل شده مقدار بیشتری داشته باشد.

بررسی اثر نسبت اولیه کیتوسان به جاذب نانوکامپوزیتی

به‌منظور تعیین نسبت اولیه وزنی کیتوسان به جاذب نانوکامپوزیتی برای تشکیل دانه، چهار نسبت مختلف (۱ به ۲، ۱ به ۳، ۱ به ۴ و ۱ به ۵) آزمایش شد. نسبتی به‌عنوان بهترین حالت انتخاب می‌شود که در آن جذب آرسنیک مقدار بیشتری داشته باشد.

آزمایش‌های جذب

در این پژوهش از محلول آرسنیک (As (V)) استاندارد (H_3AsO_4) با غلظت 1000 mg/L به‌عنوان محلول اصلی اولیه برای تهیه نمونه‌های با غلظت مختلف استفاده شد. برای انجام آزمایش‌های جذب در سامانه ناپیوسته، ابتدا محلول آرسنیک با غلظت مدنظر و جاذب با وزن مدنظر مخلوط شده و پس از گذشت مدت زمان تعیین شده، جاذب به شکل دانه‌ای با استفاده از صافی از محلول جدا شد. محلول حاصل به ظرف‌های نمونه انتقال یافت و سپس با دستگاه جذب اتمی مقدار جذب آرسنیک تعیین شد. عوامل مختلفی شامل غلظت اولیه آرسنیک ($50 \text{ } \mu\text{g/L}$ تا $10000 \text{ } \mu\text{g/L}$) و دُز جاذب (0.1 g/L تا 2 g/L) بر عملکرد جاذب بررسی شد. گفتنی است، دما در همه آزمایش‌ها ثابت و معادل دمای معمولی در نظر گرفته شد. تمام آزمایش‌های جذب آرسنیک برای شرایط مشخص سه مرتبه تکرار شدند.

مشخصه‌یابی

خواص نانوکامپوزیت دانه‌ای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan جمهوری چک و آزمون سطح ویژه (BET) با دستگاه مدل BELSORP MINI II ساخت آمریکا تعیین شد. به‌منظور تعیین مقدار آرسنیک موجود در محلول پس از انجام آزمایش‌های جذب از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل Spectra AA 200 ساخت آلمان استفاده شد. جذب اتمی یکی از روش‌های طیف‌نمایی است که به‌وسیله آن می‌توان با دقت زیادی غلظت عناصر فلزی موجود در نمونه را تعیین کرد. تنظیم مقادیر pH با افزودن محلول‌های سدیم کلرید یا هیدروکلریک اسید با استفاده از pHسنج مدل Adwa AD1020 ساخت چین انجام شد.

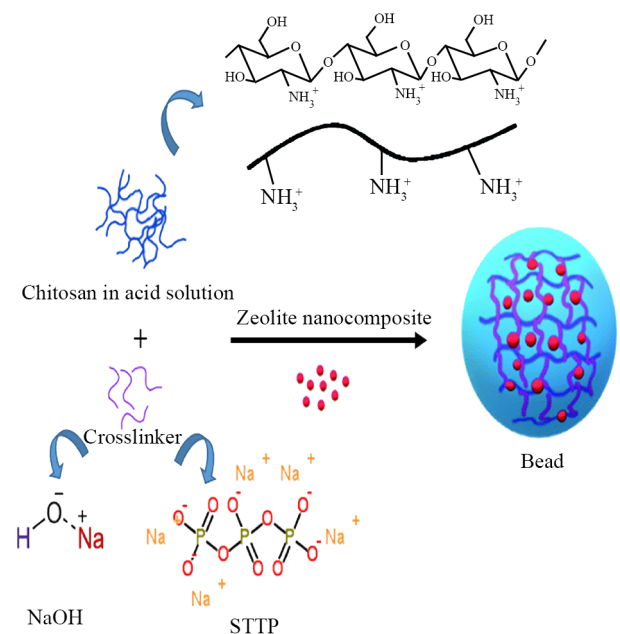
۲۴ h خشک شد. نمونه حاصل پس از مرحله خشک کردن، در دمای 55°C به مدت ۴ h کلسینه شده و سپس برای تبدیل شدن به جاذب دانه‌ای در ادامه استفاده شد.

تهیه جاذب دانه‌ای

برای تهیه دانه به‌کمک اتصال‌دهنده کیتوسان، ابتدا 1 g از کیتوسان در محلول آبی شامل ۱٪ حجمی استیک اسید حل شد. سپس، نسبت‌های مختلفی از نانوکامپوزیت ژئولیتی به این محلول اضافه شده و به مدت 30 min همزده شد. مخلوط به‌دست‌آمده قطره‌قطره به محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی متفاوت شامل سدیم تری‌پلی‌فسفات و سدیم هیدروکسید افزوده شد تا حالت دانه به خود گیرد. دانه‌های تهیه شده پس از 14 h با آب مقطر شست‌وشو داده شده و در دمای 55°C درون آون خشک شدند. در شکل ۱ طرحی از چگونگی شکل‌گیری دانه‌ها نشان داده شده است. در این روش، نیز به‌منظور انتخاب شرایط بهینه برای تولید دانه‌هایی با ظاهر یکنواخت و مقدار جذب قابل قبول، عوامل مختلفی بررسی شده که در ادامه شرح داده شدند.

بررسی اثر نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی

به‌منظور تعیین محلول اتصال‌دهنده عرضی مناسب در شکل‌گیری دانه‌ها با روش ژل شدن با کیتوسان، مخلوط حاصل قطره‌قطره به سه نوع از محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی شامل سدیم هیدروکسید،



شکل ۱- طرحی از نحوه تشکیل دانه‌ها.

Fig. 1. Schematic of beads formation.

نتایج و بحث

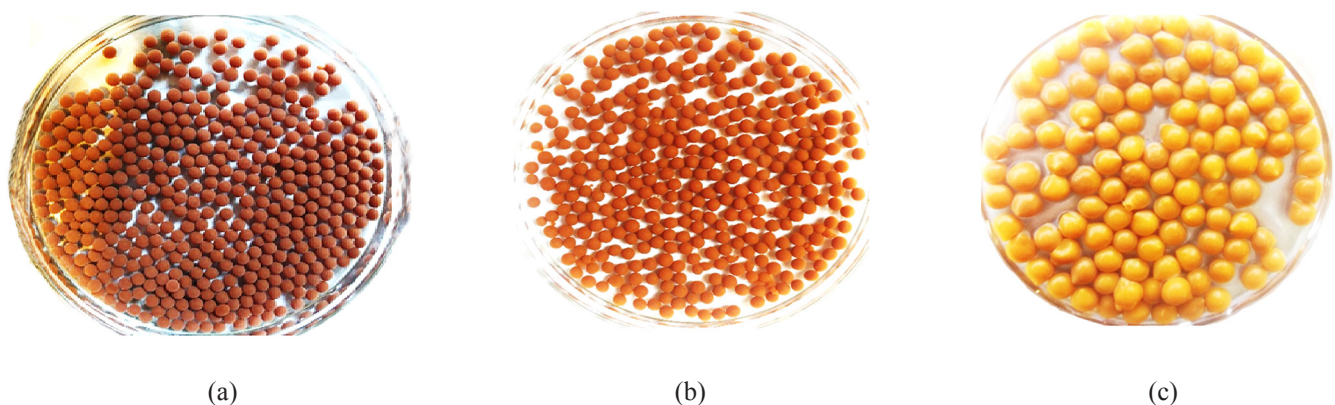
بررسی عوامل مؤثر بر شکل‌گیری دانه‌ها با روش ژل کیتوسان
اثر نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی

با توجه به شکل دانه‌های تشکیل شده در محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی مختلف (شکل ۲)، مشاهده می‌شود، دو محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات موجب تشکیل دانه‌هایی با شکل ظاهری مناسب به شکل کره‌های یکنواخت با قطر تقریبی ۲ mm تا ۲/۵ mm می‌شوند. این دانه‌ها پس از انجام عمل خشک‌شدن، دارای استحکام کافی هستند. در حالی که دانه‌های حاصل شده در محلول اتصال‌دهنده عرضی شامل سدیم تری‌پلی‌فسفات پس از خشک‌شدن، شکل کروی و سه‌بعدی نداشته و به سادگی خرد می‌شوند. به همین دلیل فقط از دو محلول اتصال‌دهنده عرضی شامل سدیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات برای تعیین بهترین نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی، آزمون‌های جذب گرفته شد.

با توجه به شکل ظاهری مناسب دانه‌های موجود در هر دو نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی، به نظر می‌رسد، از هر دو نوع دانه می‌توان به عنوان جاذب مناسب استفاده کرد. برای بررسی بیشتر، دانه‌های تهیه شده در هر دو نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی در حذف آرسنیک از آب آلوده استفاده شدند. بدین منظور، مقدار ۱ g/L از هر دو نوع دانه در محلولی از آرسنیک با غلظت اولیه ۱۰۰ µg/L قرار داده شده و پس از گذشت زمان ۵ h، غلظت آرسنیک باقی‌مانده اندازه‌گیری شد.

نتایج مربوط به جذب این دو نوع دانه در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق نمودار، جاذب تهیه شده در محلول اتصال‌دهنده عرضی که از سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات در آن استفاده شد، بیشترین درصد حذف آرسنیک را داشته است. با توجه به اینکه با رهائش ژل کیتوسان تهیه شده به محلول سدیم هیدروکسید، گروه‌های آمین موجود در کیتوسان با سدیم هیدروکسید وارد واکنش شده و میان زنجیرهای پلیمری آن پیوندهای عرضی ایجاد می‌کند، در نتیجه، ژل کیتوسان به شکل دانه‌های متخلخل، کروی و یکنواخت تشکیل می‌شود. پس از اتصال عرضی دانه‌های تشکیل شده، محلول سدیم تری‌پلی‌فسفات نیز به عنوان اتصال‌دهنده عرضی دیگر، پیوند بین دانه‌ها را مستحکم‌تر می‌کند و باعث استحکام بیشتر و اتصال عرضی بهتر آن‌ها می‌شود. در نهایت، با توجه به اختلافی که در مقدار جذب دانه‌های شکل گرفته در محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات در مقایسه با محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید وجود دارد، محلول سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات به عنوان محلول اتصال‌دهنده عرضی مناسب برای شکل‌گیری دانه‌ها انتخاب شد.

تصاویر SEM دانه‌های نانوکامپوزیتی ژئولیتی تهیه شده با روش ژل کیتوسان به منظور بررسی بیشتر شکل‌شناسی و ساختار دانه‌ها در هر دو نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی شامل سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات و سدیم تری‌پلی‌فسفات، در شکل ۴ نشان داده شده است. تصاویر ارائه شده از سطوح خارجی و داخلی نشان می‌دهند، دانه‌های شکل گرفته در محلول سدیم هیدروکسید + سدیم



شکل ۲- تصویر دانه‌های تهیه شده با روش ژل کیتوسان در سه نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی مختلف: (a) سدیم هیدروکسید، (b) سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات و (c) سدیم تری‌پلی‌فسفات.

Fig. 2. Images of the beads prepared by chitosan gel method in three different types of cross-linking solutions: (a) sodium hydroxide, (b) sodium hydroxide + sodium tripolyphosphate, and (c) sodium tripolyphosphate.

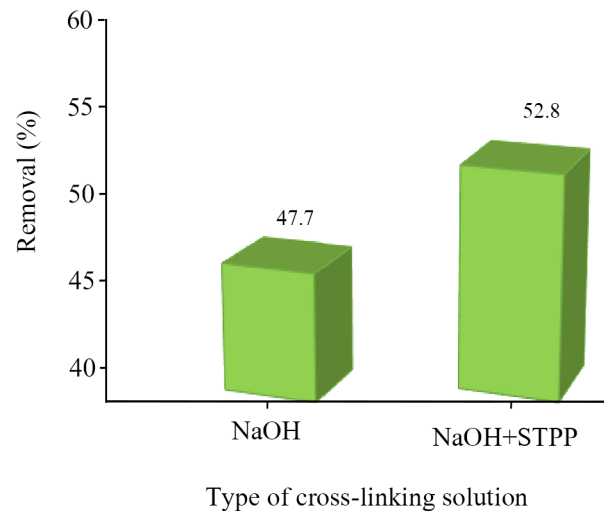
در محلول شامل سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات، سطوح قابل تماس با یون‌های فلزی موجود در فرایند جذب را فراهم می‌کند و حفره‌های موجود روی دانه باعث افزایش سطح مؤثر و بازده انتقال جرم می‌شوند که می‌توانند جذب یون‌های آرسنیک را آسان کنند.

اثر نسبت اولیه کیتوسان به نانو کامپوزیت

عامل بررسی شده دیگر در شکل‌گیری دانه‌های نانوکامپوزیتی با روش ژل کیتوسان، نسبت اولیه وزنی کیتوسان به نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/Clin$ است. این موضوع با بررسی مقدار جذب آرسنیک به وسیله جاذب‌های دانه‌ای تهیه‌شده در نسبت‌های مختلف بررسی شد. بدین منظور، مقدار 1 g/L از دانه‌های تشکیل‌شده در محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات با نسبت‌های وزنی ۱ به ۲، ۱ به ۳، ۱ به ۴ و ۱ به ۵ از کیتوسان به نانوکامپوزیت برای جذب مقدار مشخصی از آرسنیک ($100 \mu\text{g/L}$) در مدت زمان تماس ۵ h استفاده شد. نتایج مربوط در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش نسبت وزنی کیتوسان به جاذب نانوکامپوزیتی از نسبت ۱ به ۲ تا ۱ به ۳ سبب افزایش درصد حذف $As(V)$ شده است. دلیل آن ایجاد سطوح اضافی به وسیله جاذب است که موقعیت‌های موجود برای جذب $As(V)$ را افزایش می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، نسبت وزنی بهینه کیتوسان به نانوکامپوزیت برای حداکثر حذف $As(V)$ ، ۱ به ۳ است و افزایش نسبت جرمی بیشتر، سبب کاهش درصد حذف $As(V)$ می‌شود. این موضوع نیز به دلیل قرار گرفتن مقدار زیادی از جاذب نانوکامپوزیتی در شبکه کیتوسان است که به نارسایی آن منجر می‌شود. به عبارت دیگر، تجمعی از پودر جاذب درون حفره‌های بزرگ شبکه کیتوسان تشکیل می‌شود و سطح در دسترس آن‌ها کاهش می‌یابد.

بررسی عوامل مؤثر بر عملکرد جذب آرسنیک به وسیله دانه‌ها

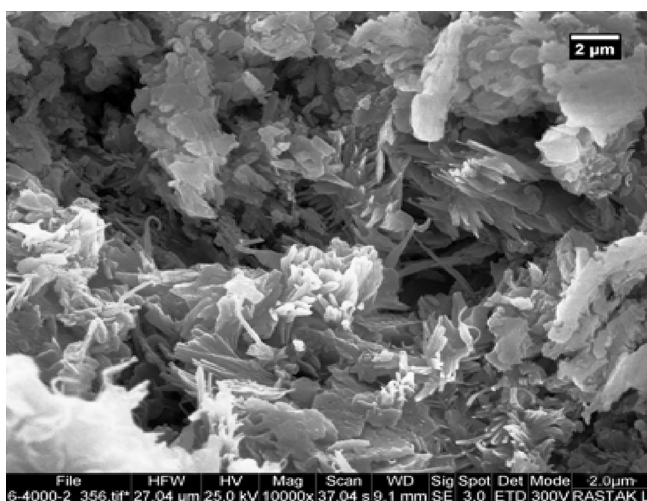
در بخش‌های قبل، عوامل مؤثر بر شکل ظاهری دانه‌ها و مقدار جذب آرسنیک به وسیله آن‌ها بررسی شده و شرایط بهینه برای سنتز دانه‌ها تعیین شد. شرایط بهینه سنتز برای دانه‌های تهیه‌شده با روش ژل کیتوسان شامل محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات و نسبت اولیه وزنی ۱ به ۳ از کیتوسان به نانوکامپوزیت به دست آمد. در ادامه طرح، از دانه‌های تهیه‌شده در شرایط بهینه برای بررسی عملکرد آن‌ها در جذب مقدار مشخصی از آرسنیک در سامانه ناپیوسته استفاده شده و پارامترهای عملیاتی مختلفی از قبیل مقدار غلظت اولیه آرسنیک و دُز جاذب در بازدهی جذب این دانه‌ها بررسی شده و شرایط بهینه برای رسیدن به حداکثر جذب تعیین شد.



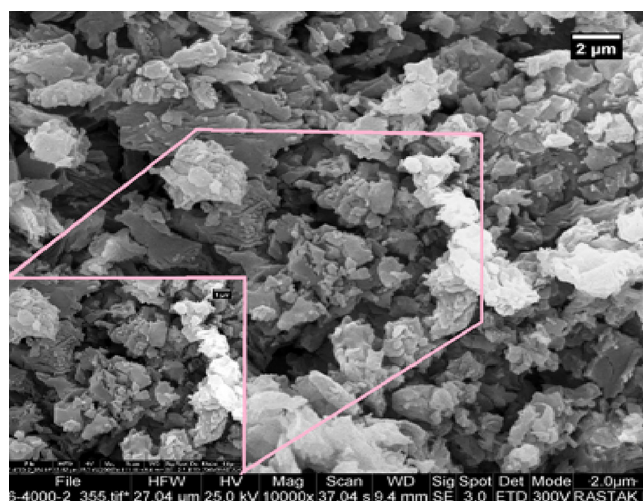
شکل ۳- اثر نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی استفاده‌شده در تهیه دانه‌ها با روش ژل کیتوسان بر بازده حذف آرسنیک (غلظت اولیه محلول آرسنیک $100 \mu\text{g/L}$ ، نسبت اولیه ۱ به ۲ از کیتوسان به جاذب نانوکامپوزیت، زمان آزمایش ۵ h، $\text{pH} = 7$ و دمای معمولی).

Fig. 3. Effect of the type of cross-linking solution used in the preparation of beads by chitosan gel method on the efficiency of arsenic removal (initial concentration of arsenic solution $100 \mu\text{g/L}$, initial ratio 1:2 of chitosan to nanocomposite adsorbent, contact time 5 h, $\text{pH} = 7$, and room temperature).

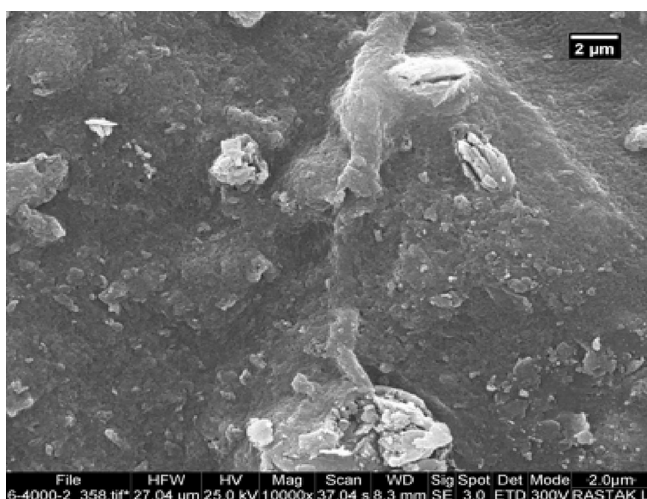
تری‌پلی‌فسفات دارای سطح ناهموار و متخلخل بوده و پودرهای نانوکامپوزیت ژئولیتی به دلیل وجود کیتوسان، کنار هم تجمع یافته‌اند و دانه‌های تشکیل یافته به خوبی شکل گرفته‌اند (شکل‌های ۴ (a) و (b)). در حالی که دانه‌های موجود در محلول سدیم تری‌پلی‌فسفات دارای سطح تقریباً صاف بوده و ساختار شبکه‌ای و متخلخل نشان نمی‌دهند. این عامل باعث تماس کمتر و جذب کم یون‌های فلزی می‌شود (شکل‌های ۴ (c) و (d)). این پدیده به دلیل مناسب نبودن اتصال‌های عرضی در این نوع محلول بوده که نشان می‌دهد، محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم تری‌پلی‌فسفات قابلیت ایجاد اتصال عرضی را در بخش داخلی دانه نداشته است. آزمون BET نیز نتایج مورد اشاره را تأیید کرده و مقدار سطح دانه‌های شکل‌گرفته در محلول سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات و محلول سدیم تری‌پلی‌فسفات را به ترتیب برابر 302 و $46 \text{ m}^2/\text{g}$ گزارش می‌کند که حاکی از سطح ویژه بیشتر (تقریباً ۷ برابر) دانه‌های شکل‌گرفته در محلول سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات نسبت به دانه‌های شکل‌گرفته در محلول سدیم تری‌پلی‌فسفات است. همچنین سطح ناهموار دیده‌شده



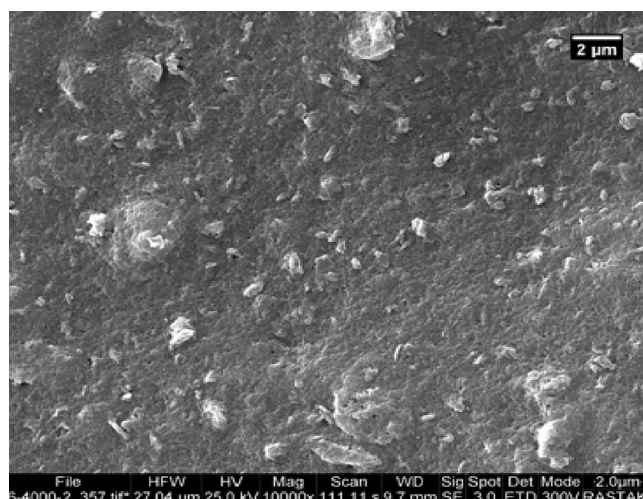
(a)



(b)



(c)



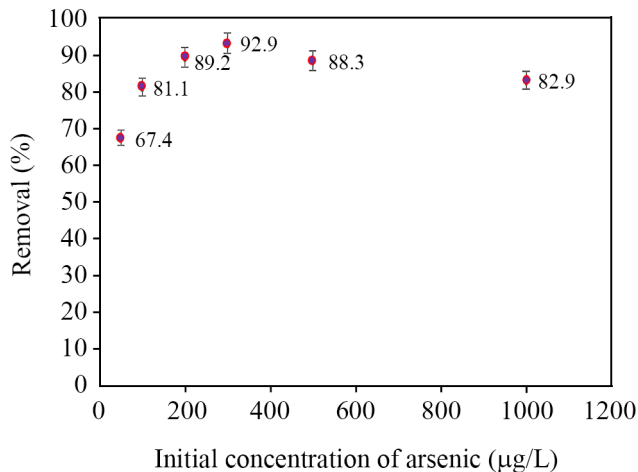
(d)

شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به دانه‌های تهیه‌شده با روش ژل کیتوسان: (a)، (b) سطوح خارجی و داخلی تهیه‌شده در محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات و (c)، (d) سطوح خارجی و داخلی تهیه‌شده در محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم تری‌پلی‌فسفات. Fig. 4. SEM images of the beads prepared by chitosan gel method: (a), (b) external and internal surfaces formed in sodium hydroxide + sodium tripolyphosphate cross-linking solution and (c), (d) external and internal surfaces formed in sodium tripolyphosphate cross-linking solution.

غلظت اولیه آرسنیک، بازده با دانه، ابتدا افزایش یافته و در غلظت اولیه $300 \mu\text{g/L}$ ، آرسنیک موجود در محلول به مقدار $92/9\%$ حذف می‌شود. با افزایش دوباره غلظت آرسنیک، با توجه به اینکه شیب بازده جذب آرسنیک کاهش یافته (بازده جذب کاهش می‌یابد)، مقدار آرسنیک جذب‌شده از آب همچنان مقدار زیادی است. در غلظت‌های کمتر، احتمالاً به دلیل اشباع‌شدگی موقعیت‌های آزاد جذب، مقدار جذب کاهش می‌یابد و موقعیت‌های فعال در سطوح جاذب برای جذب مقدار زیاد آرسنیک موجود در محلول کافی نیست که این

اثر غلظت اولیه آرسنیک

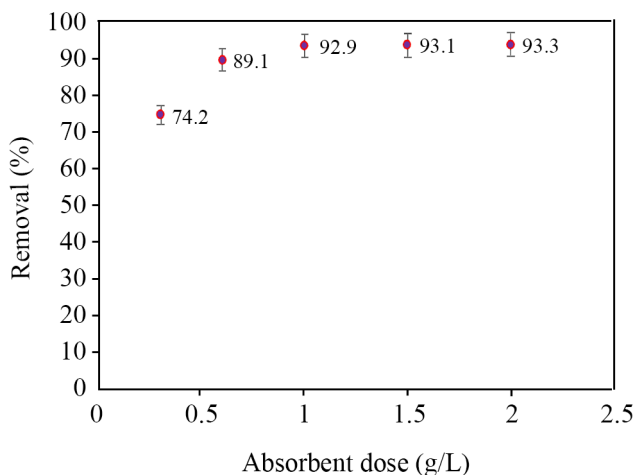
برای بررسی اثر غلظت اولیه، رفتار جاذب‌ها در جذب آرسنیک در محدوده غلظت $50 \mu\text{g/L}$ تا $10000 \mu\text{g/L}$ به مدت 5 h ، دمای معمولی و $\text{pH}=7$ با مقدار مشخصی از جاذب دانه‌ای بررسی شد. نتایج آزمایش‌های مربوط در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به اینکه در غلظت‌های کم، یون‌های موجود در محلول کمتر بوده و احتمال برخورد یون‌ها با سطوح جاذب کاهش می‌یابد، به همین دلیل، بازده حذف آرسنیک در غلظت‌های کم، کمتر است. در حالی که با افزایش



شکل ۶- اثر غلظت اولیه محلول آرسنیک بر بازده حذف جاذب تهیه‌شده با روش ژل کیتوسان در دُز جاذب ۱ g/L، زمان تماس ۵ h، pH = ۷ و دمای محیط.

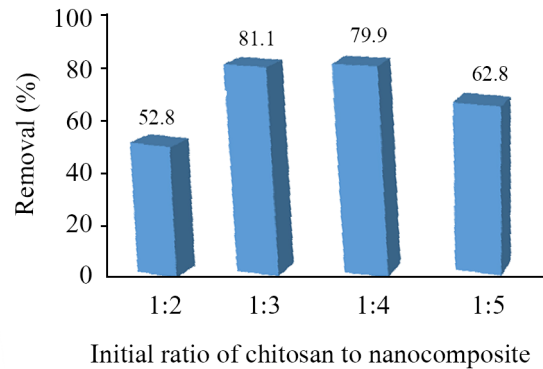
Fig. 6. Effect of the initial concentration of arsenic solution on the removal efficiency of the adsorbent prepared by the chitosan gel method at the adsorbent dose 1 g/L, contact time 5 h, pH=7, and room temperature.

افزایش دُز جاذب می‌شود. با وجود این، افزودن بیش از مقدار بهینه



شکل ۷- اثر دُز جاذب بر بازده حذف آرسنیک از جاذب تهیه‌شده با روش ژل کیتوسان در غلظت اولیه آرسنیک ۳۰۰ µg/L، نسبت اولیه ۱ به ۳ زمان تماس ۵ h، pH = ۷ و دمای محیط.

Fig. 7. Effect of the adsorbent dose on arsenic removal efficiency of the adsorbent prepared by the chitosan gel method in initial arsenic concentration 300 µg/L, initial ratio 1 to 3, contact time 5 h, pH=7, and room temperature.



شکل ۵- اثر نسبت اولیه وزنی از کیتوسان به نانوکامپوزیت زئولیتی استفاده‌شده در تهیه دانه‌ها با روش ژل کیتوسان بر بازده حذف آرسنیک (غلظت اولیه محلول آرسنیک ۱۰۰ µg/L، دُز جاذب ۱ g/L، زمان تماس ۵ h، pH = ۷ و دمای محیط).

Fig. 5. Effect of the initial weight ratio of chitosan to zeolite nanocomposite used in the preparation of beads by chitosan gel method on the efficiency of arsenic removal (initial concentration of arsenic solution 100 µg/L, adsorbent dose 1 g/L, contact time 5 h, pH=7, and room temperature).

عامل باعث کاهش بازده جذب می‌شود و در غلظت ۱۰۰۰۰ µg/L مقدار حذف آرسنیک به مقدار ۵۹/۶٪ می‌رسد (در نمودار نشان داده نشده است).

اثر دُز جاذب

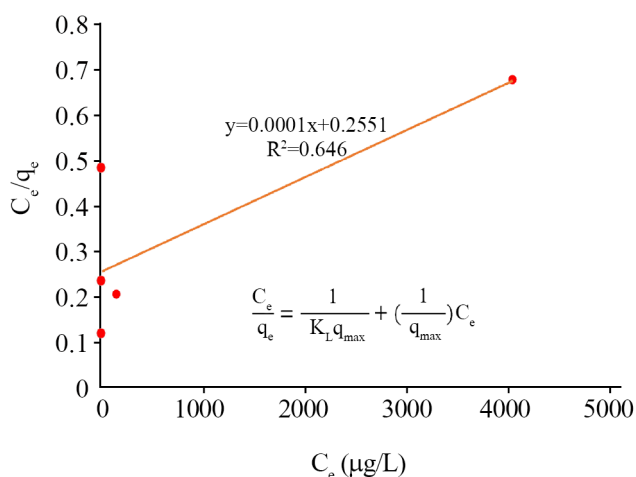
به‌منظور تعیین مقدار بهینه دُز جاذب برای جذب مقدار مشخصی از آرسنیک به‌وسیله دانه‌های تهیه‌شده با روش ژل کیتوسان، از مقادیر متفاوت آن‌ها در بازه مشخص استفاده شد که نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دُز جاذب به‌مقدار ۱ g/L، درصد حذف افزایش یافته است. با افزایش بیشتر دُز جاذب به‌مقدار ۲ g/L، درصد حذف آرسنیک نیز به مقدار تقریباً ثابتی رسیده است. با توجه به اینکه افزایش دُز جاذب به بیش از مقدار به‌دست‌آمده، تغییر شایان توجهی در مقدار حذف آرسنیک ایجاد نکرده است، به‌همین دلیل ۱ g/L از دانه‌ها، به‌عنوان مقدار بهینه برای این جاذب‌ها انتخاب می‌شود. همچنین ثابت شدن نمودار در مقادیرهای زیاد، احتمالاً بدین دلیل است که با افزایش مقدار اولیه جاذب، سطوح در دسترس بیشتری برای جذب آلاینده در محیط قرار می‌گیرد که این موضوع باعث افزایش بازدهی حذف آلاینده با

جدول ۱- داده‌های تعادلی به دست آمده در جذب آرسنیک با جاذب تهیه شده با روش ژل کیتوسان بر پایه دو همدمای Langmuir و Freundlich.

Table 1. Equilibrium data obtained for the arsenic adsorption of the adsorbents prepared by the chitosan gel method based on Langmuir and Freundlich isotherms.

Initial concentration (µg/L)	Langmuir		Freundlich	
	C _e (µg/L)	C _e /q _e (g/L)	Log (C _e)	Log (q _e)
50	16.3	0.4337	1.2122	1.5276
100	18.9	0.2330	1.2765	1.9090
200	21.2	0.1186	1.3263	2.2524
1000	170.7	0.2058	2.2322	2.9187
10000	4045	0.6393	3.6069	3.7749

تعادلی به دست آمده در جدول ۱ آمده است. همچنین نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در دمای معمولی و pH=۷ در شکل‌های ۸ و ۹ و نتایج مربوط به پارامترهای دو همدمای Langmuir و Freundlich در جدول ۲ آمده است. با توجه به نتایج در بررسی همدمای Langmuir، بیشترین ظرفیت جذب q_{max} با جاذب دانه‌ای ۱۰۰۰۰ µg/g به دست می‌آید و با توجه به مقدار R_L (بین ۰ و ۱) فرایند جذب مطلوب



شکل ۸- نمودار همدمای Langmuir برای جاذب دانه‌ای شکل در غلظت اولیه محلول آرسنیک در محدوده ۵۰ µg/L تا ۱۰۰۰۰ µg/L و دُز جاذب ۱ g/L.

Fig. 8. Langmuir isotherm diagram for granular adsorbent in the initial concentration of arsenic solution ranging from 50 to 10000 µg/L and adsorbent dose 1 g/L.

جاذب موجب ایجاد سطوح مازاد برای جذب می‌شود که در انتهای فرایند این سطوح اضافی پُر نشده باقی می‌مانند.

بررسی همدماهای تعادلی

همدماهای جذب سطحی به منظور به دست آوردن اطلاعات بیشتر درباره نحوه جذب و بیشترین ظرفیت جاذب‌ها بررسی شدند. در این مطالعه برای بررسی و مطالعه بهتر سازوکار جذب، همدماهای جذب با مدل‌های Langmuir و Freundlich ارزیابی شدند. همدمای Langmuir برای توصیف جذب تعادلی با فرض جذب تک‌لایه روی سطحی با تعداد محدودی از موضع‌های جذب استفاده می‌شود که انرژی یکسانی دارند. تعادل نهایی جذب پویاست و هیچ برهم‌کنشی بین جاذب‌ها وجود ندارد. حالت خطی همدمای Langmuir با معادله (۱) توصیف می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

در این معادله C_e (mg/L) غلظت تعادلی، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی و q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب است. K_L (L/mg) ثابت جذب Langmuir مربوط به جذب است. R_L نیز عامل جداسازی مدل همدمای جذب Langmuir است که با استفاده از معادله (۲) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

در واقع، R_L مقدار میل جاذب به جذب شونده را نشان می‌دهد. R_L = ۰ به معنی جذب برگشت‌ناپذیر، ۰ < R_L < ۱ نشان‌دهنده جذب مطلوب، R_L = ۱ نشان‌دهنده جذب خطی و R_L > ۱ نشان‌دهنده جذب نامطلوب است. همدمای Freundlich معادله تجربی است و با فرض اینکه فرایند جذب در سطوح ناهمگن و موضع‌های فعال با انرژی‌های مختلف انجام می‌شود، ظرفیت جذب را به غلظت یون‌های جذب شده در تعادل مربوط می‌کند [۳۱] که معادله آن به صورت (۳) تعریف می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

آزمایش‌های جذب در مجاورت مقدار بهینه‌ای از دانه‌ها به مدت ۵ h برای رسیدن فرایند به حالت تعادل انجام شده و محدوده غلظت آرسنیک بررسی شده به صورت ۵۰ µg/L تا ۱۰۰۰۰ µg/L است. داده‌های

جدول ۲- پارامترهای مربوط به هم‌دمای‌های Freundlich و Langmuir.

Table 2. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms.

Isotherms	Parameters	Amount
Langmuir	q_m ($\mu\text{g/g}$)	10000
	K_L ($\text{L}/\mu\text{g}$)	0.000392
	R^2	0.646
Freundlich	n	1.2035
	K_F ($\mu\text{g/g}$)	7450.7
	R^2	0.9216

کوئوردینه شدن با سطح در نظر گرفت و در بیشتر موارد بسته به ماهیت سطح، سطح از راه هر دو نوع اتم اکسیژن آرسنیک می‌تواند با سایر مولکول‌ها اتصال پیدا کند. از سوی دیگر، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در زئولیت می‌توانند به‌طور مؤثر در جذب آرسنات کمک کنند. در واقع، آرسنات از راه As خود به یک اتم اکسیژن سطحی کوئوردینه می‌شود، در حالی که یک اتم هیدروژن آرسنات با یک اتم اکسیژن سطحی کوئوردینه می‌شود تا یک پیوند هیدروژنی تشکیل دهد [۳۲].

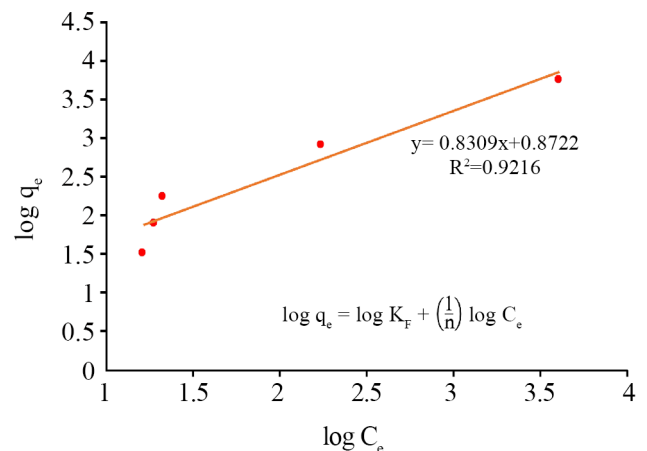
مقایسه نتایج جاذب تهیه شده با سایر پژوهش‌ها

مقایسه حداکثر ظرفیت جذب آرسنیک به کمک جاذب دانه‌ای تهیه شده در این مطالعه با ظرفیت جذب سایر جاذب‌های بررسی شده در منابع، در جدول ۳ آمده است. این مقایسه نشان می‌دهد، ظرفیت جذب جاذب تهیه شده در این مطالعه بیش از ظرفیت سایر جاذب‌های بررسی شده است. به‌عنوان محدودیت کلی، جاذب‌های دانه‌ای با توجه به داشتن سطح کمتر نسبت به جاذب‌های پودری، قابلیت کمتری برای جذب آرسنیک دارند. در همین راستا، انتظار می‌رود، جاذب‌های پودری جذب بیشتری نسبت به جاذب‌های دانه‌ای سنتز شده در این

جدول ۳- مقایسه بیشینه ظرفیت جذب آرسنیک به کمک جاذب‌های مختلف اصلاح شده با آهن.

Table 3. Comparison of maximum arsenic adsorption capacity of different adsorbents modified with iron.

Adsorbent	Adsorbent type	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Sericite/alginate modified with iron nanoparticles	granule	7.11	22
Sericite/iron	granule	5.78	24
Fe-modified clinoptilolite	powder	1.114	33
Fe-modified clinoptilolite	powdery	0.1	34
Fe-modified clinoptilolite	powdery	0.03	35
Fe-modified clinoptilolite	powdery	0.68	7
Clinoptilolite/chitosan/iron	granule	7.4507	This study



شکل ۹- نمودار هم‌دمای Freundlich برای جاذب دانه‌ای شکل در غلظت اولیه محلول آرسنیک در محدوده $50 \mu\text{g/L}$ تا $10000 \mu\text{g/L}$ و دُز جاذب 1 g/L .

Fig. 9. Freundlich isotherm diagram for granular adsorbent in the initial concentration of arsenic solution ranging from 50 to 10000 $\mu\text{g/L}$ and adsorbent dose 1 g/L .

است. در بررسی هم‌دمای Freundlich با توجه به مقدار n (بیش از ۱) فرایند جذب فیزیکی و سطح جذب ناهمگن با جذب چندلایه به‌شمار می‌آید و مقدار زیاد K_F نشان‌دهنده ظرفیت زیاد جذب دانه است. همچنین، با توجه به مقدار ضریب همبستگی رگرسیون برای هر دو هم‌دمای Freundlich انحراف کمتری داشته و همخوانی بهتری با داده‌های حاصل از جاذب دارد.

بررسی سازوکار جذب

آرسنات، مولکولی چهاروجهی با یک پیوند دوگانه As=O است. اتم اکسیژن با پیوند دوگانه را می‌توان به‌عنوان موضع در دسترس برای

شکل‌گیری دانه‌ها از جمله اثر نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی و نسبت اولیه اتصال‌دهنده به جاذب بررسی شدند. نتایج نشان داد، بیشترین حذف آرسنیک در محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید+سدیم تری‌پلی‌فسفات و نسبت وزنی بهینه ۱ به ۳ از نانوکامپوزیت به کیتوسان به دست آمد. سپس، از جاذب سنتز شده در فرایند حذف آرسنیک از آب آلوده استفاده شد. با بررسی عوامل مختلف مؤثر بر فرایند جذب از قبیل غلظت اولیه آرسنیک و دوز جاذب در سامانه ناپیوسته، شرایط بهینه این دو عامل برای دستیابی به حداکثر جذب به کمک جاذب تعیین شد. مقدار بهینه جاذب برای حذف آرسنیک با غلظت اولیه $300 \mu\text{g/L}$ ، 1 g/L (با حذف ۹۲/۹٪) انتخاب شد. در ادامه، برای دستیابی به اطلاعات بیشتر درباره نحوه جذب و تعیین حداکثر ظرفیت جاذب، هم‌دمای Langmuir و Freundlich برای جاذب‌های دانه‌ای بررسی شدند. بیشترین ظرفیت جذب معادل $7450/7 \mu\text{g/g}$ به دست آمد و نتایج نشان داد، هم‌دمای Freundlich هم‌خوانی بهتری با نتایج دارد.

مطالعه نشان دهند. با وجود این، جاذب دانه‌ای تهیه شده در این مطالعه نسبت به برخی دیگر از جاذب‌های پودری که در مطالعات اخیر بررسی شده‌اند، جذب نسبتاً بیشتری دارد. دلیل این موضوع را شاید بتوان به انتخاب درست عوامل مؤثر بر نحوه شکل‌گیری دانه‌ها نسبت داد که در سایر پژوهش‌ها بررسی و توجه نشده است. بنابراین به نظر می‌رسد، دانه‌های نانوکامپوزیتی زئولیتی تهیه شده در این طرح با داشتن ظرفیت جذب نسبتاً زیاد و منبع تهیه ارزان و در دسترس، جاذب مناسب و امیدوارکننده‌ای برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی باشند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت آهن اکسید با روش ژل پلیمر کیتوسان به شکل دانه تبدیل شد و عوامل مؤثر بر

مراجع

- Gautam R.K., Sharma S.K., Mahiya S., and Chattopadhyaya M.C., Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation, *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, Chapt. 1, 1-24, 2014.
- Council N., Chemistry and Analysis of Arsenic Species in Water, Food, Urine, Blood, Hair, and Nails, *Arsenic in Drinking Water*, National Academies, 1999.
- Labik L.K., *Synthesis of Zeolites and Their Applications to Removal of Arsenic and Ammonia-Nitrogen from Samples of Contaminated Water*, MSc Thesis, College of Science, Kwame Nkrumah University of Science and Technology, Kumasi, Ghana, 2012.
- Kong S., Wang Y., Hu Q., and Olusegun A.K., Magnetic Nanoscale Fe-Mn Binary Oxides Loaded Zeolite for Arsenic Removal from Synthetic Groundwater, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **457**, 220-227, 2014.
- Smith A.H. and Steinmaus C.M., Health Effects of Arsenic and Chromium in Drinking Water: Recent Human Findings, *Annu. Rev. Public Health*, **30**, 107, 2009.
- Sharma P.K., Kumar R., Singh R.K., Sharma P., Ghosh A., Review on Arsenic Removal Using Biochar-Based Materials, *Groundw. Sustain. Dev.*, **17**, 100740-100751, 2022.
- Jeon C.-S., Baek K., Park J.-K., Oh Y.-K., and Lee S.-D., Adsorption Characteristics of As(V) on Iron-Coated Zeolite, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 804-808, 2009.
- Shokri E., Yegani R., and Kazemian N., Fabrication and Evaluation of Polysulfone-Montmorillonite Composite Matrix Membranes Modified with Amino Acid for Arsenic Removal from Water, *J. Polym. Sci. Technol.*, **30**, 88-1463, 2017.
- Tripathi A. and Ranjan M.R., Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents, *J. Bioremed. Biodeg.*, **6**, 315, 2015.
- Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.-C., and Kim K.S., Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal, *ACS Nano*, **4**, 3979-3986, 2010.
- Kanel S.R., Manning B., Charlet L., and Choi H., Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1291-1298, 2005.
- Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., and Dempsey B.A., Arsenic Removal by Iron-Modified Activated Carbon, *Water*

- Res.*, **41**, 1851-1858, 2007.
13. Liu R., Zhu L., He Z., Lan H., Liu H., and Qu J., Simultaneous Removal of Arsenic and Fluoride by Freshly-Prepared Aluminum hydroxide, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **466**, 147-153, 2015.
 14. Lin T.F. and Wu J.K., Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics, *Water Res.*, **35**, 2049-2057, 2001.
 15. Chutia P., Kato S., Kojima T., and Satokawa S., Arsenic Adsorption from Aqueous Solution on Synthetic Zeolites, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 440-447, 2009.
 16. Baskan M.B. and Pala A., Removal of Arsenic from Drinking Water Using Modified Natural Zeolite, *Desalination*, **281**, 396-403, 2011.
 17. Mohan D. and Pittman C.U. (Jr), Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents-A Critical Review, *J. Hazard. Mater.*, **142**, 1-53, 2007.
 18. Ruggieri F., Marín V., Gimeno D., Fernandez-Turiel J., García-Valles M., and Gutierrez L., Application of Zeolitic Volcanic Rocks for Arsenic Removal from Water, *Eng. Geology*, **101**, 245-250, 2008.
 19. Thirunavukkarasu O., Viraraghavan T., and Subramanian K.S., Arsenic Removal from Drinking Water Using Iron Oxide-Coated Sand, *Water Air Soil Pollut.*, **142**, 95-111, 2003.
 20. Yin H., Kong M., Gu X., and Chen H., Removal of Arsenic from Water by Porous Charred Granulated Attapulgite-Supported Hydrated Iron oxide in Bath and Column Modes, *J. Clean. Product.*, **166**, 88-97, 2017.
 21. Liu J.F., Zhao Z.S., and Jiang G., Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water, *Environm. Sci. Technol.*, **42**, 6949-6954, 2008.
 22. Pawar R.R., Hong S.M., Jin K.J., and Lee S.M., Iron-Oxide Modified Sericite Alginate Beads: A Sustainable Adsorbent for the Removal of As(V) and Pb(II) from Aqueous Solutions, *J. Molecul. Liquids*, **240**, 497-503, 2017.
 23. Lata S. and Samadder S., Removal of Arsenic from Water Using Nano Adsorbents and Challenges: A Review, *J. Environm. Manage.*, **166**, 387-406, 2016.
 24. Lee C., Jung J., Pawar R.R., Kim M., and Lee S.-M., Arsenate and Phosphate Removal from Water Using Fe-Sericite Composite Beads in Batch and Fixed-bed Systems, *J. Indust. Eng. Chem.*, **47**, 375-383, 2017.
 25. Noori M., Tahmasebpour M., and Khazini L., Effective Parameters on the Formation of Natural Zeolite-Based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water, *J. Polym. Sci. Technol.*, **34**, 267-279, 2021.
 26. Mandal B. and Ray S.K., Swelling, Diffusion, Network Parameters and Adsorption Properties of IPN Hydrogel of Chitosan and Acrylic Copolymer, *Mater. Sci. Eng.*, **44**, 132-143, 2014.
 27. Yang R., Li H., Huang M., Yang H., and Li A., A Review on Chitosan-Based Flocculants and Their Applications in Water Treatment, *Water Res.*, **95**, 59-89, 2016.
 28. Tahmasebpour M., Hosseini Nami S., Khatamian M., and Sanaei L., Arsenate Removal from Contaminated Water Using Fe₂O₃-Clinoptilolite Powder and Granule, *Environ. Technol.*, **43**, 116-130, 2022.
 29. Cho D.W., Jeon B.H., Jeong Y., Nam I.H., Choi U.K., Kumar R., and Song H., Synthesis of Hydrous Zirconium Oxide-Impregnated Chitosan Beads and Their Application for Removal of Fluoride and Lead, *Appl. Surface Sci.*, **372**, 13-19, 2016.
 30. Wang J., Xu W., Chen L., Huang X., and Liu J., Preparation and Evaluation of Magnetic Nanoparticles Impregnated Chitosan Beads for Arsenic Removal from Water, *Chem. Eng. J.*, **251**, 25-34, 2014.
 31. Negm N.A., Abd El Wahed M.G., Hassan A.R.A., and Abou Kana M.T.H., Feasibility of Metal Adsorption Using Brown Algae and Fungi: Effect of Biosorbents Structure on Adsorption Isotherm and Kinetics, *J. Mol., Liq.*, **264**, 292-305, 2018.
 32. Khatamian M., Khodakarampoor N., and Saket-Oskoui M., Efficient Removal of Arsenic Using Graphene-Zeolite Based Composites, *J. Colloid Interface Sci.*, **498**, 433-441, 2017.
 33. Heredia A., Gómez Avila J., Vinuesa A., Saux C., Mendoza S.M., Garay F., and Crivello M., Compared Arsenic Removal from Aqueous Solutions by Synthetic Mixed Oxides and Modified Natural Zeolites, *Adsorption*, **25**, 1425-1436, 2019.
 34. Meher A., Pillewan P., Rayalu S., and Bansawal A., Arsenic Removal from Water Using Metal and Metal Oxide Modified Zeolites, *Arsen Res. Glob Sustain*, 482-483, 2016.
 35. Du Q., Guo Y., Wu P., and Liu H., Synthesis of Hierarchically Porous TS-1 Zeolite with Excellent Deep Desulfurization Performance under Mild Conditions, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **264**, 272-280, 2018.