



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## مقایسه تاثیر استفاده از آلژینات و کیتوسان در سنتز جاذب‌های زئولیتی گرانول شده مورد استفاده در حذف آرسنیک

مریم طهماسب پور\*، لیلا ثنایی، معصومه چهار کام

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: زئولیت‌ها از جمله جاذب‌های پرکاربرد در حذف آلاینده سمی آرسنیک هستند. هدف از این مطالعه تهیه جاذب‌های زئولیتی گرانولی شده، با استفاده از کیتوسان (CS/Fe-Clin) و آلژینات (Alg/Fe-Clin) و مقایسه آن‌ها از لحاظ شکل ظاهری و میزان جذب آرسنیک است. روش بررسی: جاذب‌های گرانولی به روش ژلاسیون یونی تهیه شدند. تأثیر پارامترهای نوع و غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی و نسبت اولیه مواد در شکل‌گیری گرانول‌ها و همچنین، تأثیر غلظت اولیه آرسنیک و مقدار جاذب بر میزان جذب آرسنیک مورد بررسی قرار گرفت. از آنالیزهای FTIR، XRD، SEM و AAS جهت تأیید نتایج استفاده گردید. داده‌های تعادلی با ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر مطابقت داده شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۸  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۲۲  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۹/۱۵

یافته‌ها: محلول اتصال‌دهنده عرضی کلرید آهن (III) ۲ درصد وزنی و نسبت اولیه ۴:۱ از آلژینات به نانوکامپوزیت برای (Alg/Fe-Clin) و محلول اتصال‌دهنده عرضی سدیم هیدروکسید + سدیم تری‌پلی‌فسفات ۲ درصد وزنی (۱ درصد + ۱ درصد) با نسبت اولیه ۳:۱ از کیتوسان به نانوکامپوزیت برای (CS/Fe-Clin)، برای سنتز گرانول‌های دارای شکل کروی، استحکام مناسب و ظرفیت جذب بالا انتخاب شدند. حداکثر راندمان جذب جاذب‌های Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin به ترتیب در دوزهای ۰/۶ و ۱ g/L و در غلظت‌های اولیه ۲۰۰ و ۳۰۰  $\mu\text{g/L}$ ، برابر با ۸۸/۱ و ۹۲/۹ درصد تعیین شد.  $q_{\text{max}}$  جاذب‌های Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin توسط ایزوترم لانگمویر به ترتیب ۱۱/۱۱ و ۱۰ mg/g بدست آمد. نتایج با ایزوترم فروندلیچ برازش بهتری نشان دادند. نتیجه‌گیری: با توجه به ظرفیت جذب مناسب، هر دو جاذب سنتز شده قابلیت حذف مؤثر آرسنیک را داشته و اتصال‌دهنده آلژینات نسبت به کیتوسان در این زمینه کارآمدتر است.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت زئولیتی، آرسنیک، کیتوسان، آلژینات، جاذب گرانولی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

Please cite this article as: Tahmasebpour M, Sanaei L, Chaharkam M. A comparison on the effects of alginate and chitosan in the synthesis of granular zeolite adsorbents used for arsenic removal. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(3):459-80.



## مقدمه

امروزه، آلودگی آب به یکی از دغدغه‌های بزرگ زیست‌محیطی در دنیا تبدیل شده است، بطوریکه بر اساس گزارش سازمان ملل انتظار می‌رود تا سال ۲۰۳۰، نیمی از جمعیت جهان در مناطق دارای تنش شدید آبی زندگی کنند (۱). آرسنیک (As)، از جمله شبه‌فلزات سنگین است که به شدت سمی و سرطان‌زا بوده و معمولاً از طریق اکسیداسیون طبیعی مواد معدنی وارد اکوسیستم‌های آبی می‌گردد. ترکیبات As غیرآلی موجود در آب، به صورت آرسنیت (Arsenite)،  $(\text{NaAsO}_2)$  و یا آرسنات (Arsenate)،  $(\text{Na}_2\text{HAsO}_4)$  است که به ترتیب سه ظرفیتی As(III) و As(V) نامیده می‌شوند (۲، ۳). As به دو فرم معدنی و آلی در منابع آبی وجود دارد که فرم معدنی آن سمی‌تر است (۴). جذب آب آلوده به As برای یک بازه طولانی نگران‌کننده است، زیرا ثابت شده است که می‌تواند منجر به آسیب‌های جدی به کبد، مغز، پوست، ریه، کلیه، معده و قلب شود (۵-۷). با این وجود، حذف آن از پساب‌های صنعتی قبل از دفع در محیط زیست امری حیاتی و مهم است. حداکثر میزان استاندارد قابل قبول از این ماده در آب آشامیدنی  $10 \mu\text{g/L}$  بوده که توسط سازمان بهداشت جهانی، در سال ۲۰۰۱ تعیین شده است (۲، ۸). روش‌های متعددی از قبیل انعقاد، اکسیداسیون، فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس و جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین از آب وجود دارد. جذب سطحی که نوعی روش جداسازی فیزیکوشیمیایی است از جمله روش‌های کارآمد در این حوزه محسوب می‌شود (۶، ۹-۱۱). جاذب‌ها به دلایلی از قبیل سطح ویژه قابل توجه، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، ساختار متخلخل، قابلیت اصلاح و حذف مؤثر آلاینده‌ها در صنعت تصفیه آب جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند (۱۲-۱۴). از آنجایی که در روش‌های تصفیه آب، هزینه عامل مهمی است، جهت‌گیری تحقیقات بیشتر به سمت استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت نظیر کربن فعال، زئولیت‌ها، ضایعات کشاورزی و مواد آلی-فلزی معطوف شده است (۱۵، ۱۶).

زئولیت‌ها (Zeolites)، آلومینوسیلیکات‌های کریستالی هستند که از فلزات قلیایی موجود در پوسته زمین تشکیل شده‌اند (۱۷). این مواد، به دلیل سطح ویژه مناسب و ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی از جمله خاصیت غربال ملکولی و تعویض یون، توانایی جذب و جداسازی مواد را دارند (۱۸). زئولیت‌ها به دو دسته طبیعی و سنتز شده تقسیم می‌شوند که از میان زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولیت (Clinoptilolite) به دلیل هزینه کم، ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و در دسترس بودن در طبیعت در سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای برای جذب As مورد مطالعه قرار گرفته است (۱۵، ۱۹). برای استفاده مؤثر از Clin در جذب آلاینده‌ها، لازم است که ویژگی‌های سطحی این ماده اصلاح گردد (۲۰). در همین راستا، اصلاح با اکسیدهای فلزی دارای خاصیت مغناطیسی مانند اکسید آهن، که از سطح بالا و جذب قابل توجه برخوردار هستند توصیه شده است. زیرا جاذب با استفاده از یک میدان مغناطیسی، به راحتی از محصول تصفیه شده جدا می‌شود (۲۱، ۲۲). از طرفی بارگذاری اکسیدهای آهن روی زئولیت‌ها، بر معایب مرتبط با راندمان کم این جاذب‌ها نیز غلبه می‌کند (۶). علی‌رغم ظرفیت جذب بالای زئولیت‌های اصلاح شده با آهن، استفاده از این جاذب‌ها در قالب پودرهای ریز، با مشکلات ناشی از کلوخه‌شدن ذرات، حمل‌ونقل و همچنین افت فشار بالا در سیستم پیوسته همراه است، که سبب می‌شوند در مقیاس صنعتی کمتر مورد توجه قرار گیرند. برای دستیابی به طیف وسیع‌تری از کاربردها، آماده‌سازی گرانول‌ها با استفاده از یک ماتریس پلیمری (آلژینات و کیتوسان)، روشی مناسب برای رفع مشکلات جاذب‌های پودری و افزایش بهره‌وری در فناوری تصفیه فاضلاب است (۲۳). به عنوان مثال Tahmasebpour و همکاران (۲۴) جاذب کلینوپتیلولیت طبیعی با اکسید آهن را با استفاده از سه روش مختلف شامل رسوب، اشباع مرطوب و تبادل یونی تهیه کرده و جاذب اصلاح شده با بالاترین راندمان حذف  $\text{As(V)}$  را در تهیه جاذب‌های گرانولی (آلژینات) به کار گرفتند. Lee و همکاران (۲۵) از کامپوزیت‌های گرانولی سنتز شده با آلژینات

شده با استفاده از Alg و CS، با هدف سنتز جاذب گرانولی ارزان قیمت با یک منبع طبیعی و در دسترس در کشور ایران، با قابلیت جداسازی آسان از آب و همچنین بازدهی خوب بعنوان جاذب در حذف As مورد بررسی قرار گرفت. هر دو جاذب با استفاده از روش‌های گرانول‌سازی مرطوب تهیه شده و تفاوت آن‌ها در نوع اتصال‌دهنده عرضی و نمک‌های محلول اولیه بود. تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل نسبت‌های اولیه متفاوت از مواد، نوع و غلظت محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی بر ساختار گرانول‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، بررسی تأثیر غلظت اولیه As و مقدار جاذب مورد استفاده بر میزان جذب، مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ جهت تعیین نوع فرایند و حداکثر ظرفیت جذب مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که مقایسه دو روش متفاوت گرانول‌سازی و تأثیر آن در راندمان جذب As تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است.

## مواد و روش‌ها

### مواد مورد نیاز

در این مطالعه پودر زئولیت کلینوپتیلولیت (Clin) از معادن میانه استان آذربایجان شرقی، محلول استاندارد  $H_3AsO_4$  با غلظت  $1000 \text{ mg/L}$ ، کلرید آهن (III)  $6 \text{ آبه}$   $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O)$ ، نیترات آهن  $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، آمونیاک سدیم  $(NH_4)$ ، کلرید سدیم (NaCl) و اسید استیک  $(C_2H_4O_2)$  از شرکت مرک، سدیم آلزینات  $(C_6H_7O_6Na)$  از شرکت سامان شیمی، کلرید کلسیم  $(CaCl_2)$  از شرکت فلوکا، کیتوسان  $(C_6H_{11}NO_4)$  از شرکت سیگما-آلدریج، هیدروکسید سدیم (NaOH) صنعتی و سدیم تری پلی فسفات  $(Na_5P_3O_{10})$  (STPP) (Sodium Tripolyphosphate) از شرکت سامچون، خریداری شدند.

### روش سنتز جاذب مغناطیسی پودری (Fe-Clin)

به منظور تهیه زئولیت نانوکامپوزیتی، ابتدا زئولیت طبیعی مستخرج از معادن میانه خرد شده و پودر حاصل توسط مش

و خاک رس طبیعی سریسیت (sericite) اصلاح شده با آهن، جهت حذف As و فسفات استفاده کردند. Sigdel و همکاران (۲۶) به سنتز دانه‌های آلزینات آغشته به اکسید آهن آبدار به منظور حذف موثر As از آب پرداختند. Asadi Haris و همکاران (۲۷) نانوذرات اکسید آهن پارامغناطیس را با روش هیدروترمال سنتز کرده و در اشکال پودری و گرانولی (محصور شده در آلزینات) برای حذف موثر آرسنیت  $(As(III))$ ، به کار گرفتند. Liu و همکاران (۲۸) به بررسی حذف As از آب‌های زیرزمینی بوسیله دانه‌های اکسید آهن هیدراته و همچنین دانه‌های اکسید منگنز آهن (تهیه شده با کیتوسان) پرداختند. Song و همکاران (۲۹) یک نانوکامپوزیت دو عملکردی دانه‌ای بر مبنای کیتوسان شامل اکسید منگنز و اکسید منیزیم  $(MgO-CS-MnO_2)$  را تهیه کرده و در حذف As استفاده کردند.

آلزینات سدیم (NaAlg) یک پلیمر طبیعی آنیونی است که عمدتاً از جلبک‌های دریایی قهوه‌ای استخراج می‌شود و دلیل ویژگی‌های خاصی مانند عدم سمیت، هزینه کم، سازگاری و تجزیه‌پذیری زیستی، قابلیت ژل شدن سریع، آبدوستی و ماهیت طبیعی توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۳۰). گرانول‌های مبتنی بر Alg دارای ویژگی‌های خاصی مانند تخلخل، سطح ویژه و پایداری زیاد در حلال‌ها هستند (۶). کیتوسان (Cs)، یک پلی ساکارید طبیعی با وزن مولکولی بالا است که به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل آبدوستی، عدم سمیت، سازگاری و تجزیه‌پذیری زیستی، ظرفیت جذب قابل توجه، استحکام مکانیکی بالا و خواص ضد باکتریایی در صنعت تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳۲، ۳۳). به دلیل وجود گروه‌های آمینو و هیدروکسیل در زنجیره‌های آن که به عنوان محل هماهنگی عمل می‌کند، یک جاذب معروف برای جذب فلزات سنگین است. گروه‌های آمینی در Cs مهمترین مراکز جذب سطحی هستند (۳، ۳۴، ۳۵).

با توجه به مشکلات عمده‌ای که شبه فلز سمی As در محیط زیست ایجاد می‌کند، در این مطالعه، جاذب‌های گرانولی سنتز

عرضی (NaOH, NaOH + STPP و STPP) افزوده شده و گرانول‌ها تشکیل شدند. گرانول‌های تهیه شده بعد از گذشت مدت زمان ۱۴ h با آب مقطر شستشو داده شد و در نهایت در آن با دمای °C ۵۵ خشک شدند.

– آنالیز خصوصیات جاذب‌های سنتز شده

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope (SEM)) مدل Quanta 200، دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)) مدل Bruker, Tensor 27, Germany، و دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (X-Ray diffraction analysis (XRD)) مدل X-ray D5000 S (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$ ) برای بررسی جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

– روش انجام آزمایش‌های جذب

در این تحقیق، از محلول استاندارد (As(V)) ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) با غلظت ۱۰۰۰ mg/L به عنوان محلول اصلی برای تهیه نمونه‌های با غلظت مختلف استفاده شد. به منظور انتخاب شرایط بهینه برای تهیه گرانول‌هایی با شکل ظاهری مناسب و میزان جذب مطلوب، عمل سنتز با بررسی اثر پارامترهای مختلفی شامل نوع و غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی و همچنین نسبت اولیه Alg و Cs به جاذب نانوکامپوزیتی Fe-Clin انجام شد. همچنین پارامترهای مختلفی شامل مقدار غلظت اولیه As (۵۰ الی ۱۰۰۰۰  $\mu\text{g/L}$ )، و دوز جاذب (۰/۳، ۰/۶، ۱ و ۱/۲ g/L) بر عملکرد جاذب‌های گرانولی مورد بررسی قرار گرفتند.

به منظور انجام آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته، مقدار مشخصی از جاذب گرانولی در دمای °C ۲۵ و pH=۷ به محلول As با غلظت مشخص در ارلن ۲۵۰ mL افزوده شد. پس از گذشت مدت زمان تماس ۵ h جاذب با استفاده از آهنربا از محلول جدا شده و مقدار ۱ mL از محلول باقیمانده با استفاده از سرنگ برای تعیین غلظت As، به دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption Spectroscopy (AAS))

۲۵۰  $\mu$  غربال گردید. پودر حاصل برای حذف آلودگی‌های اولیه با آب مقطر شستشو داده شد و سپس در آن خشک شد. به منظور افزایش خاصیت تبادل یونی کلینوپتیلولیت (۳۶)، ۲۵ g از آن به محلول ۲۵۰ mL (۱ M) NaCl اضافه شد و به مدت ۴۸ h در دمای °C ۷۰ همزده شد. پس از آن، مواد جامد با آب مقطر شسته و در آن با دمای °C ۱۱۰ خشک شدند. سپس، کلینوپتیلولیت خشک شده به ۲۰ mL محلول آهن نیترات ۲ M اضافه شد، به مدت ۴ h در دمای °C ۷۰ همزده شد و سپس اجازه داده شد تا در دمای اتاق خنک شود و پس از آن آمونیاک به عنوان یک اکسید کننده اضافه شد. در نهایت جاذب با آب مقطر شسته شد و در دمای °C ۸۰ به مدت ۲۴ h خشک و به مدت ۴ h در دمای °C ۵۵ کلسینه شد تا پودر نانوکامپوزیتی Fe-Clin به دست آید.

– روش سنتز جاذب گرانولی (Alg/Fe-Clin)

برای تهیه گرانول توسط پلیمر Alg، ابتدا ۱ g از سدیم آلژینات ۲۵ mL آب مقطر به کمک همزن مکانیکی حل شد. سپس نسبت‌های مختلفی از نانوکامپوزیت زئولیتی Fe-Clin به این محلول اضافه شده و به مدت ۱ h همزده شد. در همین حال، pH محلول توسط محلول ۶ M سدیم هیدروکسید و به کمک pH متر تنظیم شد. در نهایت مخلوط بدست آمده قطره قطره به محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی ( $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{CaCl}_2 + \text{FeCl}_3$  و  $\text{FeCl}_3$ ) افزوده شد و شکل گرانول ایجاد گردید. گرانول‌های حاصل بعد از ۲۴ h توسط آب مقطر شستشو داده شده و در دمای °C ۵۵ درون آن خشک شدند.

– روش سنتز جاذب گرانولی (CS/Fe-Clin)

برای تهیه گرانول توسط پلیمر CS، ابتدا ۱ g از کیتوسان به ۲۵ mL محلول آبی شامل ۱ درصد حجمی استیک اسید اضافه شد تا ترکیبی همگن حاصل شود. سپس نسبت‌های مختلف از جاذب نانوکامپوزیتی Fe-Clin به محلول حاصل اضافه شده و بوسیله همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ min همزده شد. مخلوط بدست آمده قطره قطره به محلول اتصال‌دهنده

جذب خطی، در حالت  $R_L < 1$  جذب مطلوب و در حالت  $R_L = 0$  جذب غیرقابل برگشت است.

فروندلیج برای بیان ایزوترم چندلایه‌ای است که ناحیه‌های جذب در سطح یکسان نیستند و قدرت جذب متفاوتی دارند. ایزوترم فروندلیج (Freundlich isotherm) برای سامانه‌های ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد. حالت خطی معادله ایزوترم فروندلیج به صورت معادله ۵ بیان شده است:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که در آن  $q_e$ : مقدار ماده جذب شده در حال تعادل بر حسب  $C_e$ , mg/g: غلظت ماده جذب شده در حالت تعادل  $n$ , mg/L و  $K_F$  ثابت‌های جذب فروندلیج هستند. به مقدار  $1/n$  شدت جذب گفته می‌شود.

تعیین مشخصات جاذب‌های سنتز شده

#### آنالیز XRD

آنالیز XRD انجام شده بر روی پودرهای Fe-Clin, Clin و گرانول‌های Alg /Fe-Clin و CS/Fe-Clin در شکل ۱-الف ارائه شده است. همانطور که مشخص است پیک‌های عمده برای کلینوپتیلولیت در زوایای  $2\theta$  برابر با  $9.88^\circ$ ,  $22.53^\circ$ ,  $26.87^\circ$ ,  $28.12^\circ$  و  $30.15^\circ$  دیده می‌شوند که پس از اصلاح کلینوپتیلولیت با ذرات اکسید آهن، این پیک‌ها با کمی جابجایی در زوایای  $2\theta$  برابر با  $10.16^\circ$ ,  $22.9^\circ$ ,  $27.1^\circ$ ,  $28.3^\circ$  و  $30.7^\circ$  مشاهده می‌شوند. این امر به وجود اکسید آهن نسبت داده می‌شود که در حین نفوذ به لایه‌های میانی کلینوپتیلولیت، باعث کاهش میزان بلورینگی آن شده است (۳، ۶، ۳۷). با نگاهی به الگوهای XRD جاذب‌های گرانولی ملاحظه می‌شود که شدت پیک‌های مربوط به نانوکامپوزیت Fe-Clin کاهش یافته (بخصوص در مورد نمونه CS/Fe-Clin) که بدلیل کپسوله شدن ذرات Fe-Clin در درون گرانول‌های متشکل از Alg و Cs است. پیک‌های جدید ظاهر شده در زوایای  $2\theta$  برابر با  $38.95^\circ$ ,  $39.37^\circ$  و  $56.04^\circ$  در مورد نمونه Alg/Fe-Clin به

مدل Spectra AA 200 منتقل و مقدار جذب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه گردید.

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

$C_0$ : غلظت اولیه As (mg/L)،  $C_e$ : غلظت تعادلی As (mg/L)،  $M$ : جرم جاذب (g)،  $V$ : حجم محلول (L)

– بررسی ایزوترم‌های تعادلی

ایزوترم‌های جذب سطحی (لانگمویر و فروندلیج) جهت بررسی وضعیت تعادلی و همچنین به منظور به دست آوردن اطلاعات بیشتر در رابطه با نحوه جذب و حداکثر ظرفیت جذب بررسی شدند. ایزوترم لانگمویر (Langmuir isotherm)، توصیف یک سامانه جاذب-جذب شونده است که بر این فرض استوار است که فرآیند جذب به صورت تک لایه انجام می‌شود. معادله ایزوترم لانگمویر در حالت خطی به صورت معادله ۳ بیان می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}}\right) C_e \quad (3)$$

که در آن  $q_e$ : مقدار ماده جذب شده در حال تعادل بر حسب  $q_m$ , mg/g: حداکثر مقدار ظرفیت جذب بر حسب  $C_e$ , mg/g: غلظت ماده جذب شده در حالت تعادل بر حسب  $K_L$  و  $mg/L$  ثابت لانگمویر بر حسب  $L/mg$  است.  $R_L$  شاخص لانگمویر و بدون بعد است که به صورت معادله ۴ بیان می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

که در آن،  $C_0$ : غلظت اولیه ماده جذب شده بر حسب  $mg/L$  است.

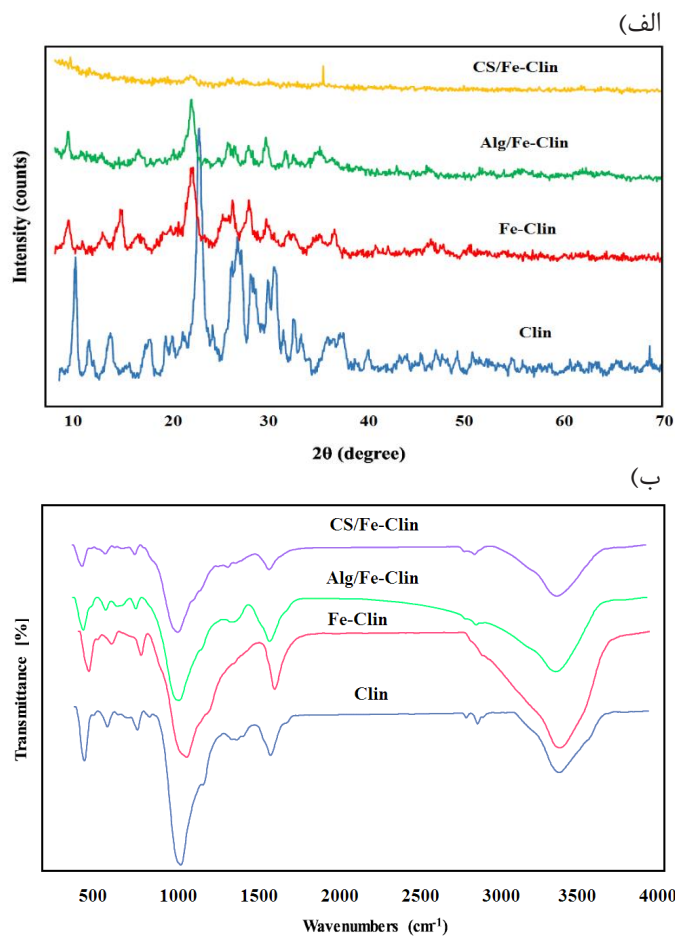
در حالت  $R_L > 1$  جذب سطحی نامطلوب، در حالت  $R_L = 1$

کوئوردیناسیون بین کاتیون‌های آهن با گروه‌های کربوکسیل موجود در Alg نسبت داده می‌شود.

#### \_ آنالیز IR- FT

به منظور تعیین اینکه آیا کپسوله شدن پودرهای Fe-Clin در بستر Alg یا Cs باعث تغییر در خواص ساختاری آن‌ها می‌شود، آنالیز FTIR بر روی پودرهای Fe-Clin، Clin و گرانول‌های Alg /Fe-Clin و CS/Fe-Clin انجام و نتایج در شکل ۱-ب ارائه شد. پیک مشاهده شده در  $1060 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه Clin به ارتعاشات O-Al-O یا O-Si-O دلالت دارد که ساختار اصلی تشکیل دهنده زئولیت هستند. شدت این پیک در نمونه آهن‌دار شده Fe-Clin تا حدودی و در نمونه‌های گرانول‌شده Alg /Fe-Clin و CS/Fe-Clin به مقدار بیشتری کاهش یافته که می‌تواند حاکی از تبادل کاتیونی با یون‌های Al و Si

باشد. با ملاحظه طیف‌های مربوط به پودرهای Fe-Clin، Clin می‌توان مشاهده نمود که وارد شدن ذرات اکسید آهن به ساختار زئولیت، ساختار اصلی آن را تغییر نمی‌دهد که این نتیجه با مشاهده الگوهای XRD نیز مطابقت دارد. مشخصه منطبق بر گروه هیدروکسیل در محدوده پیک  $3400 \text{ cm}^{-1}$  برای هر چهار نمونه دیده می‌شود که به حضور گروه OH- در آنها دلالت دارد. ارتعاشات گروه کربوکسیل C-O-O نیز با پیک‌های موجود در  $1633 \text{ cm}^{-1}$  قابل شناسایی است. پیک قابل مشاهده در  $2928 \text{ cm}^{-1}$  برای گرانول Alg /Fe-Clin به کشش نامتقارن  $\text{CH}_2$  در واحدهای گلوکز زنجیره Alg نسبت داده می‌شود. همچنین در مورد گرانول CS/Fe-Clin ارتعاش کششی پیوندهای N-H و  $\text{NH}_2$  در پیک  $2920 \text{ cm}^{-1}$  قابل ملاحظه است.

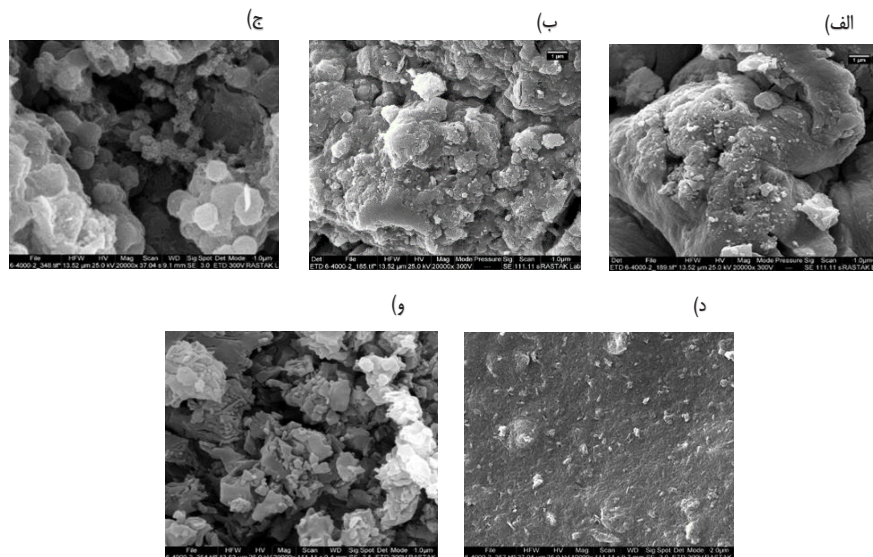


شکل ۱- آنالیزهای الف: XRD و ب: FTIR از نمونه‌های پودری و گرانولی

SEM آنالیز

سطح مؤثر و راندمان انتقال جرم را افزایش می‌دهد. علی‌رغم وجود ساختار متخلخل در هر سه نمونه از گرانول‌های Alg/Fe-Clin به نظر می‌رسد که میزان تخلخل گرانول‌های شکل داده شده در محلول  $FeCl_3$  بیشتر از دیگر نمونه‌هاست. تصاویر SEM تهیه شده از گرانول‌های CS/Fe-Clin در محلول‌های اتصال دهنده عرضی STPP و STPP + NaOH نیز نشان می‌دهند که گرانول‌های حاصل در محلول STPP دارای سطحی هموار و بدون تخلخل هستند که همین امر احتمالاً سبب کاهش راندمان جذب توسط این گرانول‌ها خواهد بود (شکل ۲-د). در تشکیل این گرانول‌ها اتصالات عرضی ضعیفی برقرار شده است و می‌توان اینگونه عنوان کرد که محلول STPP به تنهایی توانایی لازم جهت ایجاد اتصال عرضی مطلوب را ندارد. گرانول‌های Cs حاصل در محلول اتصال دهنده عرضی STPP + NaOH دارای سطح متخلخل با خلل و فرج بسیاری است که این ناهمواری‌های موجود روی سطح گرانول‌ها افزایش سطح فعال و افزایش بازدهی جذب را در پی خواهد داشت (شکل ۲-و).

تصاویر SEM از گرانول‌های حاصل در محلول‌های اتصال دهنده متفاوت در شکل ۲ ارائه شده است. تصاویر SEM تهیه شده از گرانول‌های Alg/Fe-Clin در هر سه محلول اتصال دهنده عرضی نشان می‌دهد که شبکه Alg با حفظ تخلخل، بخوبی ذرات جاذب نانوکامپوزیتی را کنار هم جمع کرده است. بطوریکه، سطح خارجی ناهمگن با منافذ کوچک و تخلخل‌های ریز و همچنین شکاف‌های مختلف روی آن کاملاً قابل مشاهده است که نشان‌دهنده حفظ تخلخل جاذب بعد از عملیات گرانول‌سازی است. این ویژگی‌ها احتمالاً مربوط به فرآیند خشک شدن گرانول‌های مرطوب و تبخیر آب باقی‌مانده در شبکه ژل Alg در طول فرآیند خشک شدن باشد. چنین حفره‌هایی می‌توانند باعث ورود سیال به داخل گرانول‌ها شده و موجب افزایش سطح تماس جاذب با آلاینده شوند. بنابراین یون‌های As قادر به عبور از شکاف‌های موجود در سطح خارجی گرانول‌ها و انتشار به فاز داخلی کامپوزیت هستند. بعلاوه، زبری و غیریکنواخت بودن سطح گرانول‌ها احتمال برخورد با یون‌های As را می‌تواند افزایش دهد. به طور خلاصه، تخلخل گرانول



شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به گرانول‌های Alg/Fe-Clin تهیه شده در سه نوع محلول اتصال دهنده عرضی مختلف (شامل الف)  $CaCl_2$ ، ب)  $CaCl_2 + FeCl_3$ ، ج)  $FeCl_3$  و گرانول‌های CS/Fe-Clin تهیه شده در دو نوع محلول اتصال دهنده عرضی شامل د) STPP و STPP + NaOH

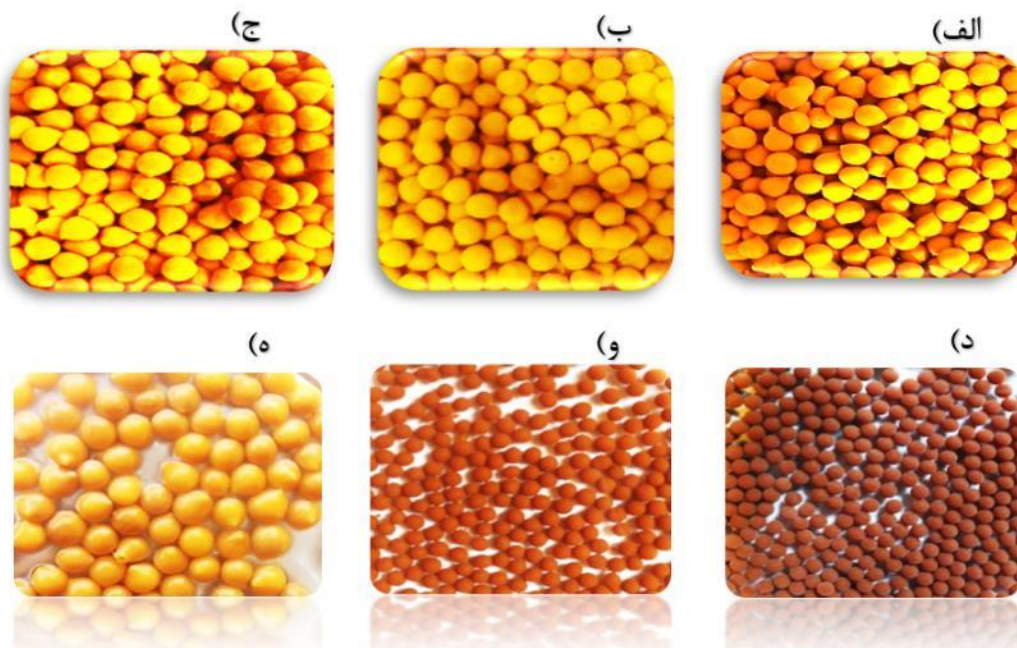
## یافته‌ها

بررسی پارامترهای مؤثر بر شکل‌گیری گرانول‌ها

\_تأثیر نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی

گرانول‌های (Alg/Fe-Clin) در سه نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی مختلف شامل  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{FeCl}_3 + \text{CaCl}_2$  و  $\text{FeCl}_3$  تهیه شده و تصاویر مربوطه به ترتیب در اشکال الف-۳، ب-۳ و ج-۳ نمایش داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود، گرانول‌های حاصل تهیه شده در هر سه محلول اتصال‌دهنده عرضی، دارای شکل ظاهری مناسب با اندازه قطر ۲-۳ mm هستند. گرانول‌های موجود در محلول اتصال‌دهنده عرضی  $\text{FeCl}_3$  و  $\text{FeCl}_3 + \text{CaCl}_2$  بعد از خشک شدن از ظاهر مناسبی برخوردار بوده، در حالیکه گرانول‌های موجود در محلول اتصال‌دهنده عرضی  $\text{CaCl}_2$  بعد از خشک شدن عدسی شکل هستند. بنابراین در مرحله اولیه به نظر می‌رسد هر سه نوع گرانول می‌توانند به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرند و

در واقع شکل ظاهری نمی‌تواند به تنهایی معیار ارزیابی بهترین نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی در شکل‌گیری گرانول‌ها باشد. گرانول‌های CS/Fe-Clin در سه نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی هیدروکسید سدیم،  $\text{STPP} + \text{NaOH}$  و  $\text{STPP}$  تهیه شده و تصاویر مربوطه به ترتیب در اشکال د-۳، و-۳ و ه-۳ ارائه شده‌اند. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که گرانول‌های نهایی در محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی  $\text{NaOH}$  و  $\text{STPP} + \text{NaOH}$  دارای شکل ظاهری مناسب و کروی با قطر ۲-۲/۵ mm هستند. این گرانول‌ها بعد از خشک شدن، از استحکام کافی برخوردارند. اما گرانول‌های نهایی در محلول اتصال‌دهنده عرضی  $\text{STPP}$  در حالت خشک، شکل کروی و مناسبی نداشته و به راحتی فرو می‌ریزند. به همین علت، در بررسی میزان جذب جاذب‌ها، تنها نمونه‌های تهیه شده در دو محلول اتصال‌دهنده عرضی شامل  $\text{NaOH}$  و  $\text{STPP} + \text{NaOH}$  مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۳- تصاویر گرانول‌های Alg /Fe-Clin تهیه شده در سه نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی مختلف شامل الف)  $\text{CaCl}_2$ ، ب)  $\text{FeCl}_3 + \text{CaCl}_2$  و ج)  $\text{FeCl}_3$  و گرانول‌های CS/Fe-Clin تهیه شده در سه نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی شامل د)  $\text{NaOH}$  و و)  $\text{STPP} + \text{NaOH}$  و ه)  $\text{STPP}$



محلول  $FeCl_3$  به عنوان محلول اتصال‌دهنده عرضی مناسب برای شکل‌گیری گرانول‌های Alg/Fe-Clin انتخاب شد. در جاذب‌های CS/Fe-Clin، حداکثر بازدهی حذف As (۵۲/۸ درصد) مربوط به جاذب گرانولی حاصل در محلول اتصال‌دهنده عرضی STPP + NaOH است. با توجه به بازدهی جذب گرانول‌های حاصل در دو محلول اتصال‌دهنده عرضی STPP + NaOH و NaOH که در جدول ۱ ارائه شده است، مشاهده می‌شود که محلول اتصال‌دهنده عرضی STPP + NaOH برای تشکیل گرانول‌های CS/Fe-Clin مناسب‌تر خواهد بود. لازم به ذکر است که نتایج بدست آمده برای میزان حذف As گرانول‌های تهیه شده با نتایج حاصل از SEM همخوانی بسیار خوبی دارند.

به منظور بررسی بیشتر، گرانول‌های حاصل برای حذف As از آب آلوده مورد استفاده قرار گرفته و نتایج مربوط در جدول ۱ ارائه شده است. جاذب Alg/Fe-Clin تهیه شده در محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی که از  $FeCl_3$  در آن‌ها استفاده شده است، بیشترین درصد حذف را داشته، بطوریکه این گرانول‌ها به طور متوسط حدود ۶۰ درصد از As موجود را حذف می‌کنند. این در حالیست که گرانول‌های شکل گرفته در محلول اتصال‌دهنده عرضی  $CaCl_2$  علاوه بر شکل ظاهری نامناسب بعد از خشک شدن، میزان جذب بسیار پایینی نیز داشته‌اند. در نهایت، به دلیل اهمیت  $FeCl_3$  به عنوان محلول اتصال‌دهنده عرضی در شکل‌گیری گرانول‌ها و نیز با توجه به اختلاف ناچیزی که در میزان جذب گرانول‌های شکل گرفته در آن در مقایسه با محلول اتصال‌دهنده عرضی  $FeCl_3 + CaCl_2$  وجود دارد،

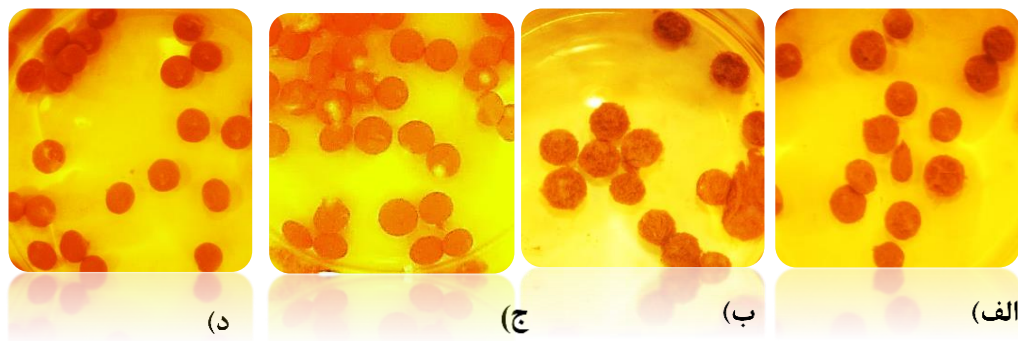
جدول ۱- تأثیر نوع و غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی بر درصد حذف As توسط گرانول‌های تهیه شده (غلظت اولیه  $1 \text{ mg/L As}$ ، مدت زمان تماس ۵ h، دمای  $25^\circ \text{C}$  و  $\text{pH}=7$ )

درصد حذف	محلول اتصال‌دهنده عرضی	جاذب
۶۰/۵	کلرید آهن (III) ۲ درصد	Alg /Fe-Clin
۵۱/۳	کلرید آهن (III) ۴ درصد	
۵۸/۳	کلرید کلسیم ۱ درصد + کلرید آهن (III) ۱ درصد	
۲۹/۴	کلرید کلسیم ۲ درصد	
۴۲/۷	هیدروکسید سدیم ۲ درصد	CS/Fe-Clin
۵۲/۸	هیدروکسید سدیم ۱ درصد + سدیم تری‌پلی‌فسفات ۱ درصد	

گرانول‌های تشکیل شده در محلول اتصال‌دهنده عرضی با غلظت‌های ۰/۵ و ۱ درصد به صورت عدسی شکل بوده و شکل یکنواخت کروی ندارند و از استحکام کافی نیز برخوردار نیستند، بطوریکه با اندک فشاری خرد شده و شبکه کاملاً از هم فرو می‌ریزد. این در حالیست که استفاده از محلول اتصال‌دهنده عرضی با غلظت ۲ و ۴ درصد از  $FeCl_3$  منجر به شکل‌گیری گرانول‌هایی با شکل کاملاً کروی و یکنواخت با استحکام کافی می‌شود.

#### تأثیر غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی

به منظور بررسی تأثیر غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی بر وضعیت شکل‌گیری گرانول‌ها و همچنین میزان نهایی جذب As توسط آن‌ها، چهار درصد وزنی مختلف شامل درصد‌های ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ از محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی مورد اشاره مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ تصویر گرانول‌های Alg/Fe-Clin شکل گرفته در غلظت‌های مختلف از محلول  $FeCl_3$  را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ظاهر



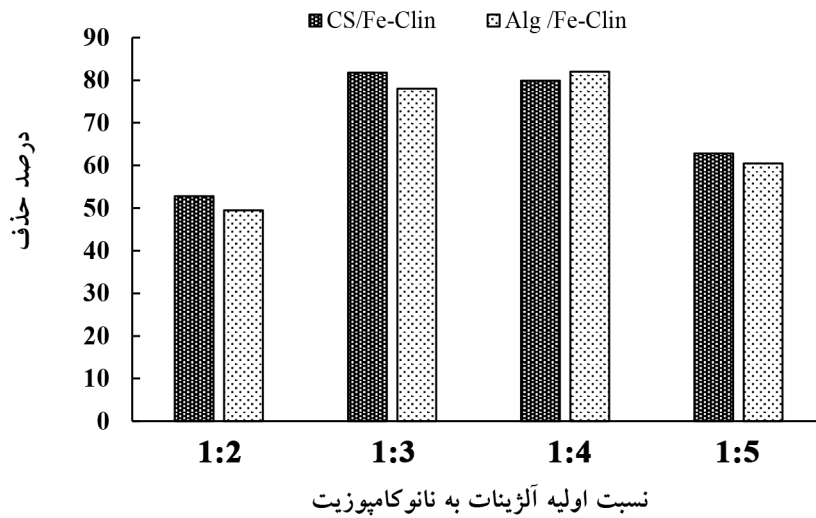
شکل ۴- تأثیر غلظت محلول اتصال دهنده عرضی  $\text{FeCl}_3$  شامل الف) ۰/۵ درصد، ب) ۱ درصد، ج) ۲ درصد و د) ۴ درصد در شکل‌گیری گرانول‌های Alg/Fe-Clin

تأثیر نسبت اولیه وزنی از Alg و Cs به نانوکامپوزیت Fe-Clin بر میزان جذب As توسط گرانول‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، نسبت‌های ۲:۱، ۳:۱، ۴:۱ و ۵:۱ از Alg/Cs به نانوکامپوزیت Fe-Clin در تهیه گرانول‌ها مورد بررسی قرار گرفته و مقدار مشخصی از آن‌ها برای جذب As با غلظت اولیه  $100 \mu\text{g/L}$ ، در مدت زمان ۵ h، دمای  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=7$  مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل در نمودار ۱ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد، افزایش نسبت وزنی Alg به جاذب نانوکامپوزیتی از نسبت ۲:۱ تا ۴:۱ سبب افزایش درصد حذف  $\text{As(V)}$  از ۴۹/۵ تا ۸۲ شده است. افزایش نسبت وزنی Alg به جاذب نانوکامپوزیتی به بیشتر از نسبت ۴:۱، سبب کاهش درصد حذف  $\text{As(V)}$  به میزان ۶۰/۵ شده است. در نتیجه، نسبت جرمی ۴:۱ از Alg به نانوکامپوزیت برای رسیدن به حداکثر حذف  $\text{As(V)}$ ، انتخاب شد. با تحلیلی مشابه مشاهده می‌شود که مقدار بهینه از Cs به نانوکامپوزیت برای رسیدن به حداکثر میزان جذب As، ۸۱/۸ درصد برابر با نسبت ۳:۱ است.

دو نمونه گرانول تهیه شده در محلول اتصال دهنده عرضی با درصدهای وزنی ۲ و ۴ که ساختار ظاهری مناسبی داشته‌اند، در حذف As از آب آلوده به آن، مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج مربوطه در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود محلول اتصال دهنده عرضی  $\text{FeCl}_3$  ۲ درصد، بیشترین درصد حذف برابر با ۶۰/۵ را داشته و با افزایش غلظت آن به ۴ درصد، درصد حذف به مقدار ۵۱/۳ کاهش یافته است. در نهایت از غلظت محلول اتصال دهنده عرضی شامل  $\text{FeCl}_3$  ۲ درصد برای سنتز گرانول‌های Alg/Fe-Clin استفاده شده است.

لازم به ذکر است که تغییر در غلظت محلول  $\text{NaOH} + \text{STPP}$  بر شکل‌گیری گرانول‌های CS/Fe-Clin نیز اثر مشابهی داشته (اشکال ارائه نشده‌اند) و غلظت ۲ درصد از این محلول ( $\text{NaOH}$  ۱ درصد +  $\text{STPP}$  ۱ درصد) به عنوان محلول با غلظت بهینه برای شکل‌گیری گرانول‌های CS/Fe-Clin انتخاب شده است.

\_ تأثیر نسبت اولیه Cs/Alg به نانوکامپوزیت Fe-Clin



نمودار ۱- تأثیر نسبت اولیه وزنی Cs/Alg به نانوکامپوزیت Fe-Clin بر راندمان حذف As گرانول‌های تهیه شده (غلظت اولیه ۱۰۰ µg/L As، مدت زمان تماس ۵ h، دمای ۲۵ °C و pH=۷)

بررسی پارامترهای مؤثر بر عملکرد گرانول‌ها در جذب As به منظور بررسی کارایی و عملکرد جاذب‌های گرانولی تهیه شده، از آن‌ها جهت حذف As در سیستم ناپیوسته استفاده شد و تأثیر پارامترهای دوز جاذب و غلظت اولیه As در راندمان جذب توسط این گرانول‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

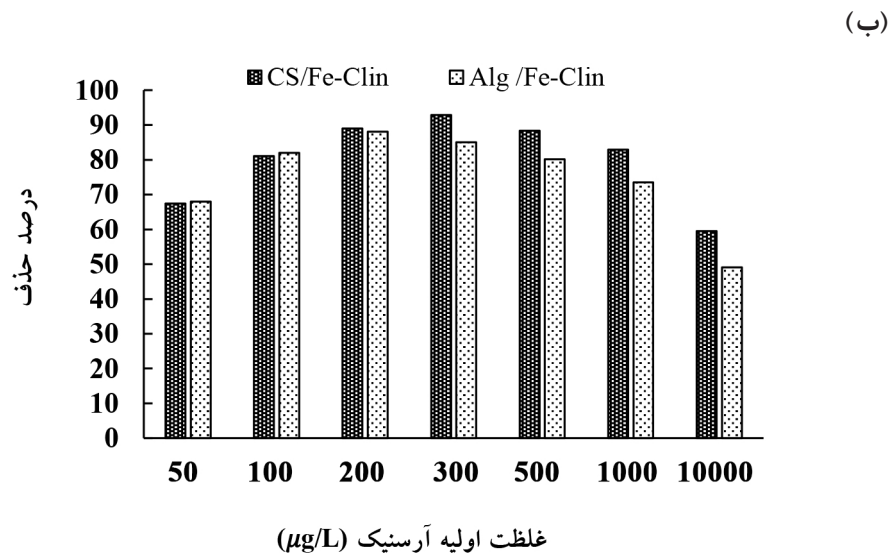
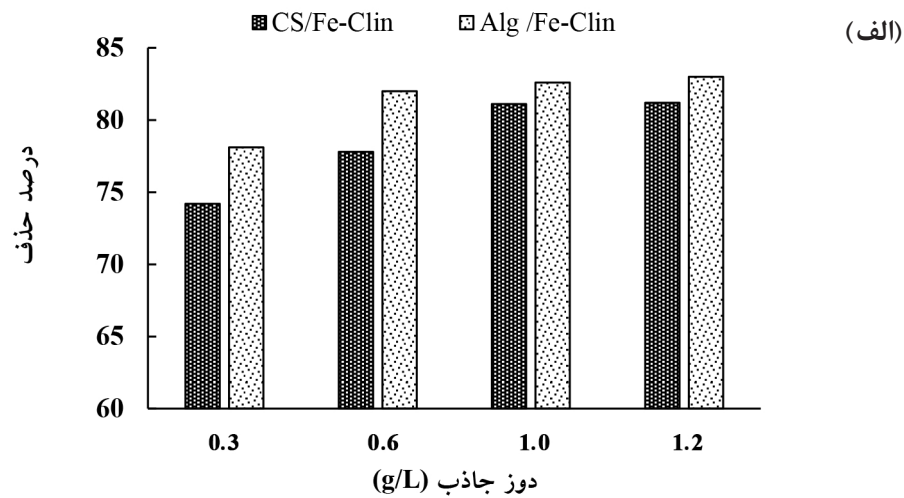
تأثیر دوز جاذب

به منظور تعیین مقدار بهینه دوز جاذب‌های گرانولی Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin برای جذب As، مقادیر متفاوتی شامل ۰/۳، ۰/۶، ۱ و ۱/۲ g/L از گرانول‌های تهیه شده در شرایط بهینه، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب با غلظت اولیه ۰/۱ mg/L در نمودار ۲-الف ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش دوز جاذب منجر به افزایش چشمگیری در میزان حذف نشده است، اما همین میزان افزایش در بازدهی جذب نیز با رسیدن دوز جاذب به ۰/۶ g/L در گرانول‌های Alg/Fe-Clin و ۱ g/L در گرانول‌های CS/Fe-Clin، به مقدار تقریباً ثابتی رسیده است. به همین دلیل مقادیر ۰/۶ و ۱ g/L به ترتیب به عنوان مقادیر بهینه جاذب‌های گرانولی Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin انتخاب شدند.

تأثیر غلظت اولیه As

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه As، راندمان جذب در محدوده غلظت ۵۰ الی ۱۰۰۰۰ µg/L از آلاینده، برای گرانول‌های Alg/Fe-Clin در دوز جاذب ۰/۶ g/L و برای گرانول‌های CS/Fe-Clin در دوز جاذب ۱ g/L در مدت زمان تماس ۵ h و دمای ۲۵ °C و pH=۷ مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل در نمودار ۲-ب ارائه شده است. در ابتدا با افزایش غلظت As بازدهی جذب افزایش یافته و در غلظت ۲۰۰ µg/L از گرانول‌های Alg/Fe-Clin (۸۸/۱ درصد) و در غلظت ۳۰۰ µg/L از گرانول‌های CS/Fe-Clin (۹۲/۹ درصد) به بیشترین مقدار خود رسید.

به منظور تعیین مقدار بهینه دوز جاذب‌های گرانولی Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin برای جذب As، مقادیر متفاوتی شامل ۰/۳، ۰/۶، ۱ و ۱/۲ g/L از گرانول‌های تهیه شده در شرایط بهینه، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب با غلظت اولیه ۰/۱ mg/L در نمودار ۲-الف ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش دوز جاذب منجر به افزایش چشمگیری در میزان حذف نشده است، اما همین میزان افزایش در بازدهی جذب نیز با رسیدن دوز جاذب به ۰/۶ g/L در گرانول‌های Alg/Fe-Clin و ۱ g/L در گرانول‌های CS/Fe-Clin، به مقدار تقریباً ثابتی رسیده است.



نمودار ۲-الف: تأثیر دوز جاذب در غلظت اولیه  $As$   $100 \mu\text{g/L}$  و ب: غلظت اولیه محلول  $As$  در دوز جاذب  $0.6 \text{ g/L}$  برای گرانول‌های  $Alg/Fe-Clin$  و  $CS/Fe-Clin$  بر بازدهی حذف  $As$  (مدت زمان تماس  $5 \text{ h}$ ، دمای  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=7$ )

$1 \text{ g/L}$  بررسی شد. نتایج مربوط به داده‌های تعادلی دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ و پارامترهای حاصل از آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

دو ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در غلظت اولیه  $As$   $50$  الی  $10000 \mu\text{g/L}$  برای جاذب  $Alg/Fe-Clin$  در دوز جاذب  $0.6 \text{ g/L}$  و برای جاذب  $CS/Fe-Clin$  در دوز جاذب

جدول ۲- الف: داده‌های تعادلی و ب: پارامترهای مربوط به ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ در جذب As توسط جاذب‌های گرانولی CS/Fe-Clin و Alg/Fe-Clin

(الف)

فروندلیچ		لانگمویر		فروندلیچ		لانگمویر		C <sub>0</sub> (μg/L)
Alg/Fe-Clin		CS/Fe-Clin		Alg/Fe-Clin		CS/Fe-Clin		
Log (q <sub>e</sub> )	Log (C <sub>e</sub> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (g/L)	C <sub>e</sub> (μg/L)	Log (q <sub>e</sub> )	Log (C <sub>e</sub> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (g/L)	C <sub>e</sub> (μg/L)	
۱/۵۲۷۶	۱/۲۱۲۲	۰/۴۳۳۷	۱۶/۳	۱/۷۵۳۳	۱/۲۰۴۱	۰/۲۸۲۳	۱۶	۵۰
۱/۹۰۹۰	۱/۲۷۶۵	۰/۲۳۳۰	۱۸/۹	۲/۱۳۵۷	۱/۲۵۵۳	۰/۱۳۱۷	۱۸	۱۰۰
۲/۲۵۲۴	۱/۳۲۶۳	۰/۱۱۸۶	۲۱/۲	۲/۴۶۷۸	۱/۳۷۶۶	۰/۰۸۱۰	۲۳/۸	۲۰۰
۲/۹۱۸۷	۲/۲۳۲۲	۰/۲۰۵۸	۱۷۰/۷	۳/۰۸۸۱	۲/۴۲۳۲	۰/۲۱۶۳	۲۶۵	۱۰۰۰
۳/۷۷۴۹	۳/۶۰۶۹	۰/۶۳۹۳	۴۰۴۵	۳/۹۱۲۹	۳/۷۰۶۷	۰/۶۲۱۹	۵۰۹۰	۱۰۰۰۰

(ب)

فروندلیچ		لانگمویر					جاذب
K <sub>F</sub> (L/mg)	n	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	
۲۹۲۱۴	۱/۳۱۴۴	۰/۹۳۶۲	۰/۷۲۸۴	۰/۵۲۸	۱۱/۱۱	۰/۸۷۵	Alg/Fe-Clin
۷۴۵۰/۷	۱/۲۰۳۵	۰/۹۲۱۶	۰/۷۵۸۴	۰/۳۹۲	۱۰	۰/۶۴۶	CS/Fe-Clin

## بحث

یک محلول آبی شامل جاذب نانوکامپوزیتی و پلیمر Alg به یک محلول FeCl<sub>3</sub> اضافه شود، گروه‌های کربوکسیلات روی مولکول‌های Alg با یون‌های Fe<sup>3+</sup> به طور الکترواستاتیکی برهمکنش داشته و کوئوردینه می‌شوند و اتصالات عرضی برقرار می‌شود. بنابراین، قطرات چسبناک حاوی جاذب نانوکامپوزیتی و Alg به گرانول‌های نامحلول تبدیل شده و در محلول آبی FeCl<sub>3</sub> رسوب می‌کنند (۳۸). احتمالاً به دلیل اتصالات عرضی ضعیف یون‌های Ca<sup>2+</sup> نسبت به یون‌های Fe<sup>3+</sup>، گرانول‌های موجود در محلول اتصال‌دهنده عرضی CaCl<sub>2</sub> جذب پایینی

بررسی پارامترهای مؤثر بر شکل‌گیری گرانول‌ها تأثیر نوع محلول اتصال‌دهنده عرضی: نتایج ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که بیشترین بازدهی جذب As برای جاذب Alg/Fe-Clin مربوط به گرانول‌های تشکیل شده در محلول FeCl<sub>3</sub> است. از آنجاییکه پلیمر Alg یک پلیمر خطی آنیونی است که می‌تواند به صورت اتصال عرضی با برهمکنش الکترواستاتیک با یون‌های Fe<sup>3+</sup> به دلیل گروه‌های کربوکسیلات روی مولکول‌های آن ارتباط داشته باشد از این رو، هنگامی که

به خوبی شکل گرفتند ولی باعث می‌شود فضای خالص شبکه و تخلخل موجود در ساختار آن کاهش یافته و آب کمتری بتواند وارد گرانول شود. این موضوع باعث کاهش بازدهی جذب گرانول نهایی خواهد شد. بنابراین می‌توان عنوان کرد که در غلظت‌های خیلی پایین از محلول اتصال‌دهنده عرضی، گرانول به خوبی تشکیل نشده و در غلظت‌های بالا نیز کارایی پایین خواهد آمد.

تأثیر نسبت اولیه Cs/Alg به نانوکامپوزیت Fe-Clin: واضح است که افزایش مقدار جاذب نانوکامپوزیتی در واحد جرم گرانول‌ها، سایت‌های فعال بیشتری را برای جذب فراهم می‌کند. البته لازم به ذکر است که شبکه تشکیل شده باید توانایی پخش مناسب ذرات جاذب را درون حفره‌های داخلی آن بخوبی تامین نماید. به عبارت بهتر اگر شبکه دارای حفره‌های بسیار بزرگ بوده و در واقع اتصالات عرضی مناسبی درون شبکه برقرار نشده باشد، تجمعی از پودر جاذب درون این حفره‌های بزرگ تشکیل شده و سطح در دسترس آنها کاهش خواهد یافت. به همین دلیل است که افزایش نسبت وزنی Alg به جاذب نانوکامپوزیتی به بیشتر از نسبت ۴:۱، سبب کاهش درصد حذف As(V) به میزان ۶۰/۵ می‌شود. احتمالاً جاسازی مقدار زیادی جاذب نانوکامپوزیتی در شبکه Alg در این نسبت وزنی منجر به نارسایی آن‌ها شده است. با تحلیلی مشابه، مقدار بهینه Cs به نانوکامپوزیت با ارائه حداکثر بازدهی جذب As (۸۱/۸ درصد)، نسبت ۳:۱ انتخاب شد، در نسبت‌های بالاتر ذرات مغناطیسی پودری درون شبکه Cs تجمع یافته، در نتیجه حفره‌های بزرگ روی سطح ایجاد شده که منجر به کاهش سطح فعال و مؤثر برای فرآیند جذب می‌شود.

بررسی پارامترهای مؤثر بر عملکرد گرانول‌ها در جذب As تأثیر دوز جاذب: همانطور که در نمودار ۲-الف مشاهده می‌شود، مقدار جذب با رسیدن دوز جاذب به ۰/۶ g/L در گرانول‌های Alg/Fe-Clin و ۱ g/L در گرانول‌های CS/Fe-Clin، به مقدار تقریباً ثابتی رسیده است. دلیل ثابت شدن مقادیر جذب در مقادیر بالای دوز جاذب نشان می‌دهد که جاذب به

داشته‌اند. زیرا یون‌های  $Fe^{3+}$  تمایل زیادی به واکنش با اتم‌های اکسیژن موجود در گروه‌های کربوکسیلات داشته و تشکیل کمپلکس پایدار داد و پیوند مستحکم‌تری نسبت به یون‌های  $Ca^{2+}$  تشکیل می‌دهند. در حالیکه Alg و یون‌های دوظرفیتی  $Ca^{2+}$  ساختار تخم مرغ ماندی با اتصالات عرضی یونی تشکیل داده و در حضور یون‌های  $Ca^{2+}$  به هم وصل می‌شوند. به عبارت دیگر، کاتیون‌های  $Ca^{2+}$  مانند ساختار یک جعبه تخم مرغ می‌توانند زنجیره‌های Alg را با برهمکنش‌های یونی کوئوردینه کنند و لایه‌های به هم متصل شده را بوجود آورند (۳۹). بنابراین گرانول‌های حاصل در محلول اتصال‌دهنده عرضی  $CaCl_2$  از شکل کروی برخوردار نبوده و به صورت مسطح می‌باشند که همین امر سبب کاهش سطح و در نتیجه کاهش بازدهی جذب می‌شود.

در خصوص جاذب CS/Fe-Clin با قرارگیری گرانول‌های حاصل در محلول NaOH، گروه‌های آمینی در ساختار Cs با NaOH واکنش داده و تشکیل پیوندهای عرضی می‌دهند و نتیجه این اتصالات عرضی تشکیل گرانول‌هایی با شکل ظاهری کروی و مطلوب است. همچنین وجود اتصال‌دهنده عرضی STPP در محلول، پیوند عرضی بین گرانول‌ها را استحکام می‌بخشد.

تأثیر غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی: همانطور که قبلاً نیز گفته شد، گرانول‌های جاذب کامپوزیتی در روش ژل Alg با واکنش بین سدیم Alg با یون‌های  $Fe^{3+}$  در محلول آبی تشکیل شدند. بنابراین در غلظت‌های خیلی پایین از محلول اتصال‌دهنده عرضی  $FeCl_3$  به دلیل کمتر بودن یون‌های  $Fe^{3+}$  موجود، اتصالات عرضی بین یون‌های محلول و Alg به خوبی انجام نشده، زیرا یون‌های موجود در محلول نسبت به زنجیره‌های Alg کمتر هستند. بنابراین ممکن است برخی از زنجیره‌های Alg بدون اتصال باقی بمانند و گرانول به خوبی تشکیل نشود. از طرفی با افزایش غلظت محلول اتصال‌دهنده عرضی، هر چند مقدار یون موجود در محلول در واحد حجم مایع افزایش می‌یابد، این امر باعث اتصال عرضی مناسب شده و گرانول‌ها

بوده و بیانگر فرآیند جذب مطلوب است. مقدار  $1/n$  در ایزوترم فروندلیچ کمتر از ۱ بوده که بیانگر جذب فیزیکی و ناهمگن و چند لایه است. با توجه به ضریب همبستگی داده های تجربی با ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری دارد.

– مقایسه نتایج با سایر پژوهش‌ها

حداکثر ظرفیت جذب As توسط جاذب‌های گرانولی سنتز شده در این مطالعه با سایر جاذب‌های مورد مطالعه در منابع دیگر مقایسه و نتایج در جدول ۳ ارائه گردیده است. ملاحظه می‌شود باتوجه به اینکه جاذب‌های گرانولی نسبت به جاذب‌های پودری از سطح ویژه کمتری برخوردار هستند، بازدهی جذب کمتری نیز دارند. لازم به ذکر است که جاذب‌های گرانولی سنتز شده در مطالعه حاضر نسبت به سایر جاذب‌های گرانولی و پودری بررسی شده، میزان جذب بالاتری از As را از خود نشان می‌دهند. علت این امر را شاید بتوان به کنترل شرایط تشکیل گرانول‌ها نسبت داد که در مطالعات دیگر مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین جاذب زئولیتی گرانول شده توسط Alg و Cs بدلیل داشتن مزایایی از قبیل بازدهی جذب نسبتاً بالا و منشأ ارزان قیمت که به وفور در طبیعت یافت می‌شود، می‌تواند به عنوان گزینه‌ای کارآمد در حذف As از آب‌های آلوده مورد استفاده قرار گیرد. لازم به ذکر است که بررسی استحکام گرانول‌های سنتز شده با استفاده از تست استحکام مکانیکی نیز می‌تواند در انتخاب شرایط بهینه سنتز مورد بررسی قرار گیرد که می‌تواند به عنوان موضوع مورد بررسی در مطالعه دیگر پیشنهاد گردد.

سطح اشباع خود در جذب As موجود در محلول رسیده است. افزایش مقدار اولیه جاذب تا مقدار بهینه، به افزایش تعداد مکان‌های فعال در دسترس برای جذب آلاینده نسبت داده شده که منجر به افزایش راندمان جذب می‌شود اما با افزایش بیشتر دوز جاذب با ثابت ماندن غلظت As، سطوح فعال به میزان قابل توجهی افزایش یافته و بدلیل کاهش مولکول‌های As در محیط بسیاری از این سطوح خالی باقی می‌مانند.

تأثیر غلظت اولیه As: همانطور که در نمودار ۲-ب مشاهده می‌شود، در ابتدا با افزایش غلظت As یون‌های موجود در محلول افزایش یافته و این یون‌ها روی سطوح فعال در دسترس جذب شده و راندمان جذب افزایش یافته و در غلظت ۲۰۰  $\mu\text{g/L}$  و به ترتیب از گرانول‌های Alg /Fe-Clin و CS/Fe-Clin به بیشترین مقدار خود رسیده است. با افزایش بیشتر غلظت، راندمان جذب کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالای As، یون‌ها در محیط افزایش یافته و تمامی سایت‌های فعال و در دسترس جاذب توسط یون‌های As اشغال شده و سطح فعال کافی جهت جذب یون‌های مازاد در محلول وجود ندارد که همین امر سبب کاهش بازدهی جذب شده است.

ایزوترم‌های جذب

با توجه به نتایج حاصل در جدول ۲ در بررسی ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب  $q_{\text{max}}$  توسط جاذب‌های گرانولی Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin به ترتیب ۱۱/۱۱ و ۱۰ mg/g است و مقادیر  $R_L$  برای هر دو جاذب بین ۰ و ۱

جدول ۳- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب As توسط جاذب‌های زئولیتی به شکل گرانول و پودر

منبع	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
(۴۰)	۰/۱	Fe- Clinoptilolite (powder)
(۴۱)	۸/۵۳	Fe- Clinoptilolite (powder)
(۴۲)	۱/۱۱	Fe- Clinoptilolite (powder)
(۴۳)	۰/۶۸	Fe- Clinoptilolite (powder)
(۴۴)	۰/۰۳	Fe- Clinoptilolite (powder)
(۴۵)	۹/۷۶	Fe- Clinoptilolite (powder)
(۴۶)	۹/۰۲	Fe-Sericite composite (granule)
(۴۷)	۷/۱۱	Fe-Sericite alginate (granule)
(۴۸)	۵/۷۸	Fe-Sericite composite (granule)
مطالعه حاضر	۱۰	Fe-Clin /Citosan (granule)
مطالعه حاضر	۱۱/۱۱	Fe-Clin /Alginate (granule)

ظرفیت جذب توسط ایزوترم لانگمویر برای گرانول‌های Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin به ترتیب ۱۱/۱۱ و ۱۰ mg/g بدست آمد. مطالعه ایزوترم‌های جذب نشان داد که فرایند جذب As روی هر دو جاذب با ضریب همبستگی  $(R^2)$  بالاتر، از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند که بیانگر جذب فیزیکی و ناهمگن است. نتایج نشان داد که Alg با ظرفیت جذب بالاتر در حذف As نسبت به CS موفق‌تر عمل کرده است.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش گرانول‌های Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin با استفاده از روش ژل‌سازی بوسیل‌ی آلژینات و کیتوسان و نانوکامپوزیت کلینوپتیلولیت-اکسید آهن تهیه شدند. محلول‌های اتصال‌دهنده عرضی  $FeCl_3$  ۲ درصد و NaOH ۱ درصد + STPP ۱ درصد و نسبت اولیه ماده پلیمری به نانوکامپوزیت به صورت ۴:۱ و ۳:۱ به ترتیب برای گرانول‌های Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin انتخاب شدند. ویژگی‌های جاذب‌های سنتز شده با آنالیزهای SEM, XRD و FTIR مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان داد که جاذب‌ها از پتانسیل کافی جهت حذف As برخوردارند. حداکثر بازدهی جذب جاذب‌های گرانولی Alg/Fe-Clin و CS/Fe-Clin به ترتیب، در دوزهای ۰/۶ و ۱ g/L و در غلظت‌های اولیه ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L، برابر با ۸۸/۱ و ۹۲/۹ درصد تعیین شد. بیشترین



## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان‌نامه با عنوان "بررسی اثر گرانول کردن نانوکامپوزیت های ژئولیتی بر کارایی آنها در

حذف آرسنیک از آب آلوده در سیستم‌های بسته و پیوسته" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۷ است که با حمایت دانشگاه تبریز اجرا شده است.

## References

1. Li L, Iqbal J, Zhu Y, Zhang P, Chen W, Bhatnagar A, et al. Chitosan/Ag-hydroxyapatite nanocomposite beads as a potential adsorbent for the efficient removal of toxic aquatic pollutants. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;120(Pt B):1752-9.
2. Rawat S, Maiti A. Facile preparation of iron oxyhydroxide–biopolymer (Chitosan /Alginate) beads and their comparative insights into arsenic removal. *Separation and Purification Technology*. 2021;272(20):118983.
3. Tahmasebpour M, Sanaei L, Noori M. Efficiency of Magnetic Granular Adsorbent Based on Natural Zeolite/Chitosan in Removing Arsenic from Polluted Water. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*. 2022;35(4): 367-379. "(in Persian)"
4. Maleki A, Eslami A. Isotherm and Kinetics of Arsenic (V) Adsorption from Aqueous Solution Using Modified Wheat Straw. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):439-50. "(in Persian)"
5. Smith AH, Steinmaus CM. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: recent human findings. *Annual Review of Public Health*. 2009;30:107-22.
6. Sanaei L, Tahmasebpour M. Physical appearance and arsenate removal efficiency of Fe(III)-modified clinoptilolite beads affected by alginate-wet-granulation process parameters. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;259:124009.
7. Samadi MT, Nourozi R, Mehdinejad MH, Aminzadeh R. Investigation Comparison of Coral Limestone and Aluminium Sulfate-Coated Coral Limestone as an Adsorbent in Arsenic(V) removal of aqueous solution: Equilibrium and Kinetic Study. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):479-88. "(in Persian)"
8. Modiri A, Shahsavari S, Vaziri Yazdi A, Seifkordi AA. Synthesis of chitosan-zirconium magnetic nanofibers and its application for arsenic adsorption from wastewater: Kinetics and isotherms studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2020;13(1):167-82. "(in Persian)"
9. Aziz F, Achaby ME, Lissaneddine A, Aziz K, Ouazzani N, Mamouni R, et al. Composites with alginate beads: A novel design of nano-adsorbents impregnation for large-scale continuous flow wastewater treatment pilots. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2020;27(10):2499-508.

10. Fouda-Mbanga BG, Prabakaran E, Pillay K. Carbohydrate biopolymers, lignin based adsorbents for removal of heavy metals (Cd(2+), Pb(2+), Zn(2+)) from wastewater, regeneration and reuse for spent adsorbents including latent fingerprint detection: A review. *Biotechnology Reports (Amst)*. 2021;30:e00609.
11. Threepanich A, Praipipat P. Powdered and beaded lemon peels-doped iron (III) oxide-hydroxide materials for lead removal applications: Synthesis, characterizations, and lead adsorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(5):106007.
12. Jalilnejad E, Jalilnejad Falizi N, Shahidi A. A study on adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution using *Luffa cylindrica*. *Desalination and Water Treatment*. 2013;53(13):1-10.
13. Singh NB, Nagpal G, Agrawal S, Rachna. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*. 2018;11(4):187-240.
14. Lakayan S, Baharlouei A, Jalilnejad E. Application of agricultural wastes as natural adsorbent for removal of industrial dyes. *Journal of Studies in Color World*. 2016;6(4):27-43.
15. Noori M, Tahmasebpour M, Nami S. Adsorption removal of crystal violet in single and binary systems onto low-cost iron oxide nanoparticles coated clinoptilolite powders/granules. *Research Square*. 2022.
16. D. Iya-sou ALTT, C. Tcheka, D. Abia, Removal of Crystal Violet dye from aqueous solutions using chemically activated carbons by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation from corn cobs and Corn roots: kinetic and equilibrium isotherm studies. *Moroccan Journal of Chemistry*. 2021;9(2):221-231.
17. Sedighi M. Using Modified Clinoptilolite to Remove Sulfate and Nitrate Ions from Aqueous Solution in Adsorption Process. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 2022;21(121):7-20. "(in Persian)"
18. Nodehi R, Rahbar-Kelishami A. Study on the removal of diclofenac sodium from an aqueous medium using natural clinoptilolite zeolite modified with Hexadecyltrimethylammonium bromide cationic surfactant. *Journal of Applied Research in Chemistry*. 2020;14(3):39-51.
19. Noori M, Tahmasebpour M, Khazini L. Effective Parameters on the Formation of Natural Zeolite-Based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*. 2021;34(3):267-79. "(in Persian)"
20. Baskan MB, Pala A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*. 2011;281(1):396-403.
21. Kumar R, Chawla J. Removal of Cadmium Ion from Water/Wastewater by Nano-metal Oxides: A Review. *Water Quality, Exposure and Health*. 2014;5(4):215-26.
22. Noori M, Tahmasebpour M. Simultaneous removal of methylene blue and crystal violet dyes from aqueous solutions using magnetic granular

- adsorbent based on clinoptilolite/alginate. *Journal of Color Science and Technology*. 2023;17(1):33-50. "(in Persian)"
23. Lata S, Samadder S. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. *Journal of Environmental Management*. 2016;166:387-406.
24. Tahmasebpour M, Hosseini Nami S, Khatamian M, Sanaei L. Arsenate removal from contaminated water using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-clinoptilolite powder and granule. *Environmental Technology*. 2022;43(1):116-30.
25. Lee C, Jung J, Pawar RR, Kim M, Lalhmunsiam, Lee S-M. Arsenate and phosphate removal from water using Fe-sericite composite beads in batch and fixed-bed systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;47:375-83.
26. Sigdel A, Park J, Kwak H, Park P-K. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016;35:277-86.
27. Asadi Haris S, Dabagh S, Mollasalehi H, Ertas YN. Alginate coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as nanocomposite adsorbents for arsenic removal from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*. 2023;310:123193.
28. Liu Y, Cai L, Wang X, Chen Z, Yang W. Efficient adsorption of arsenic in groundwater by hydrated iron oxide and ferromanganese oxide chitosan gel beads. *Separation and Purification Technology*. 2023;315:123692.
29. Song J, Huang G, Han D, Hou Q, Liu R. Alpha-MnO<sub>2</sub> nanoneedle embedded in MgO-chitosan biochar for higher removal of arsenic from groundwater: Co-effects of oxidation and adsorption. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;947:169643.
30. Kragović M, Pašalić S, Marković M, Petrović M, Nedeljkovic B, Momčilović MZ, et al. Natural and Modified Zeolite-Alginate Composites. Application for Removal of Heavy Metal Cations from Contaminated Water Solutions. *Minerals*. 2018;8(1):11.
31. Shokohi R, Samarghandi MR, Pourfarzi F, Shirzad Siboni M, vahedi H. Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye from Aquatic Solution by Using of Adsorption onto Synthesized SodiumAlginate Magnetic Beads. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(1):1-10. "(in Persian)"
32. Fouda-Mbanga BG, Prabakaran E, Pillay K. Carbohydrate biopolymers, lignin based adsorbents for removal of heavy metals (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) from wastewater, regeneration and reuse for spent adsorbents including latent fingerprint detection: A review. *Biotechnology Reports*. 2021;30:e00609.
33. Yaghmaeian K, Jaafarzadeh N, Nabizadeh R, Rasoulzadeh H, Akbarpour B. Evaluating the performance of modified adsorbent of zero valent iron nanoparticles – Chitosan composite for arsenate removal from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*.

- 2016;8(4):535-48. "(in Persian)"
34. Cho YW, Jang J, Park CR, Ko SW. Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. *Biomacromolecules*. 2000;1(4):609-14.
35. Mandal B, Ray SK. Swelling, diffusion, network parameters and adsorption properties of IPN hydrogel of chitosan and acrylic copolymer. *Materials Science and Engineering: C*. 2014;44:132-43.
36. Moradi M, Karimzadeh R, Moosavi E. Modified and ion exchanged clinoptilolite for the adsorptive removal of sulfur compounds in a model fuel: New adsorbents for desulfurization. *Fuel*. 2017;217:467-477.
37. Sanaei L, Tahmasebpour M, Khatamian M, Divband B. Arsenic Removal from Aqueous Solutions using Iron Oxide-modified Zeolite: Experimental and Modeling Investigations. *AUT Journal of Mechanical Engineering*. 2021;5(1):141-52.
38. Farhadnejad H, Mortazavi SA, Erfan M, Darbasizadeh B, Motasadizadeh H, Fatahi Y. Facile preparation and characterization of pH sensitive Mt/CMC nanocomposite hydrogel beads for propranolol controlled release. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;111:696-705.
39. Das D, Zhang S, Noh I. Synthesis and characterizations of alginate- $\alpha$ -tricalcium phosphate microparticle hybrid film with flexibility and high mechanical property as a biomaterial. *Biomedical Materials*. 2018;13(2):025008.
40. Meher A, Pillewan P, Rayalu S, Bansiwala A. Arsenic removal from water using metal and metal oxide modified zeolites. *Arsenic Research and Global Sustainability*. 2016:482-3.
41. Stanić T, Daković A, Živanović A, Tomašević-Čanović M, Dondur V, Milićević S. Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff. *Environmental Chemistry Letters*. 2009;7(2):161-6.
42. Heredia A, Gómez Avila J, Vinuesa A, Saux C, Mendoza SM, Garay F, et al. Compared arsenic removal from aqueous solutions by synthetic mixed oxides and modified natural zeolites. *Adsorption*. 2019;25:1425-36.
43. Jeon C-S, Baek K, Park J-K, Oh Y-K, Lee S-D. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2):804-8.
44. Velazquez-Peña GC, Solache-Ríos M, Olguin MT, Fall C. As(V) sorption by different natural zeolite frameworks modified with Fe, Zr and FeZr. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019;273:133-41.
45. Baskan MB, Pala A. Batch and fixed-bed column studies of arsenic adsorption on the natural and modified clinoptilolite. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2014;225(1):1-10.
46. Kim J, Lee C, Lee S, Lalhmunsiam L, Jung J. Chemical and toxicological assessment of arsenic sorption onto Fe-sericite composite powder and beads. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.

2017;147(1):80-5.

47. Lalhmunsiamia L, Pawar DR, Hong S-M, Jin K, Lee S-M. Iron-oxide modified sericite alginate beads: A sustainable adsorbent for the removal of As(V) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;240: 497-503.
48. Lee C, Jung J, Pawar DR, Kim M, Lalhmunsiamia L, Lee S-M. Arsenate and phosphate removal from water using Fe-sericite composite beads in batch and fixed-bed systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016;47(2): 375-383.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## A comparison on the effects of alginate and chitosan in the synthesis of granular zeolite adsorbents used for arsenic removal

Maryam Tahmasebpour\*, Leila Sanaei, Masoomeh Chaharkam

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 23 July 2023

**Revised:** 10 October 2023

**Accepted:** 14 October 2023

**Published:** 06 December 2023

**Keywords:** Zeolite nanocomposite, Arsenic, Chitosan, Alginate, Granular adsorbent

**\*Corresponding Author:**  
tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Zeolites are among the widely used adsorbents for the removal of arsenic-toxic pollutants. The objective of this study is to prepare granulated zeolite adsorbents using chitosan (CS/Fe-Clin) and alginate (Alg/Fe-Clin) and compare them in terms of physical appearance and arsenic adsorption efficiency.

**Materials and Methods:** Granular adsorbents were prepared via the ionotropic gelation method. The effects of the type and concentration of the cross-linking solution and the initial ratio of materials in granules formation, as well as the effect of initial arsenic concentration, and the amount of adsorbent used on the adsorption efficiency, were investigated. SEM, XRD, FTIR, and AAS analyses were used to confirm the results. Equilibrium data were matched with Freundlich and Langmuir isotherms.

**Results:** A weight percentage of 2 % iron chloride (III) and an initial ratio of 1:4 of alginate: nanocomposite for Alg/Fe-Clin and a weight percentage of 2 % (1 % sodium hydroxide + 1 % sodium tripolyphosphate) and an initial ratio of 1:3 of chitosan: nanocomposite for CS/Fe-Clin were chosen as the optimal values. Maximum adsorption efficiency of Alg/Fe-Clin and CS/Fe-Clin adsorbents was determined 88.1 and 92.9 % at dosages of 0.6 and 1 g/L and at initial concentrations of 200 and 300  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The  $q_{\text{max}}$  values for Alg/Fe-Clin and CS/Fe-Clin adsorbents were 11.11 and 10 mg/g, respectively. Results better fitted with Freundlich isotherm.

**Conclusion:** Due to the proper adsorption capacity, both synthesized adsorbents showed the ability to effectively remove arsenic; however, alginate binder was more efficient.

Please cite this article as: Tahmasebpour M, Sanaei L, Chaharkam M. A comparison on the effects of alginate and chitosan in the synthesis of granular zeolite adsorbents used for arsenic removal. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(3):459-80.

