

تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی کادمیوم (II) توسط نانو کامپوزیت جدید مغناطیسی EDTA/کیتوزان/TiO₂

بهاره علیزاده^۱، محمد دلنواز^{۱*}، علی رضا شاکری^۲

^۱ گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۳/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۲

چکیده

زمینه و هدف: کادمیوم به عنوان یک فلز سنگین به دلیل سمیت بالا، آسیب های جدی بر سلامت انسان و اثرات تجمع زیستی آن در اکولوژی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در مطالعه حاضر، یک روش آسان و اقتصادی برای آماده سازی نانو کامپوزیت جدید مغناطیسی EDTA/کیتوزان/TiO₂ (MECT) برای حذف گسترده وسیع ی از آلاینده ها به خصوص یون های کادمیوم (II) از محلول آبی شرح داده شده است. **مواد و روش ها:** در این روش نانو کامپوزیت جدید مغناطیسی EDTA/کیتوزان/TiO₂ تهیه و مورفولوژی، ساختار و ویژگی های آن توسط FE-SEM، EDX و XRD شناسایی و تأثیر پارامترهای مختلف نظیر pH، زمان تماس و غلظت اولیه کادمیوم در راندمان سیستم مورد بررسی قرار گرفت. **یافته ها:** نتایج حاکی از آن است که نانو ذرات MECT با میانگین قطر کمتر از ۴۰ نانومتر، بهترین عملکرد جذب کادمیوم را در pH بهینه ۶-۵ در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه داشته است. همچنین ایزوترم لانگمویر با ماکزیم ظرفیت جذب ۲۱۲/۷۶۵ mg/g، بهترین مطابقت را با داده های آزمایشگاهی داشت. در انتها، قابلیت استفاده مجدد نانو کامپوزیت توسط احیا کننده Na₂EDTA مورد آزمایش قرار گرفت و راندمان احیا در ۵ سیکل جذب و واجذب، بالای ۹۰٪ مشاهده شد. **نتیجه گیری:** نانو کامپوزیت مغناطیسی MECT به عنوان جاذبی دوستدار محیط زیست، اقتصادی و قابل بازیافت، پتانسیل بالایی در تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی کادمیوم دارد.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت مغناطیسی، کیتوزان، EDTA، کادمیوم

مقدمه

محدودیت منابع آبی در کشور و افزایش سطح آلاینده ها در آب های سطحی و زیرزمینی با تخلیه زباله های صنعتی در محیط، یافتن راه حل های مؤثر و اقتصادی محیط زیستی را در جهت حذف این مواد از منابع آبی ضروری می سازد. بسیاری از فلزات سنگین از فعالیت های صنعتی مانند آبکاری فلزات، معدن، ساخت باتری و رنگ دانه های سینتیک، در محیط زیست انتشار پیدا می کنند.^۱ در میان فلزات سنگین، کادمیوم به دلیل سمیت بالا، آسیب های جدی بر سلامت انسان و قابلیت تجمع زیستی آن در اکولوژی، از سوی آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا در فهرست ۱۲۹ آلاینده مقدم برای تصفیه، لیست شده است.^۲

فناوری های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب آلوده استفاده شده است که می توان به تنشینی شیمیایی^۳، اسمز معکوس^۴، فیلتراسیون غشایی^۵، تبادل یونی^۶، و جذب سطحی^۷ اشاره کرد. روش جذب سطحی با استفاده از جاذب های طبیعی به دلیل عملکرد آسان، ظرفیت جذب بالا و هزینه پایین، به عنوان روشی کارآمد برای حذف یون های فلزی از فاضلاب مطرح شده است.^۸ در سال های اخیر، کیتوزان به عنوان یکی از فراوان ترین بیوپلیمر در طبیعت، با دارا بودن ویژگی های منحصر به فردی مانند زیست تخریب پذیری، سمیت پایین، قابلیت کی لیت یون های فلزی و حذف رنگ توسط گروه های عملکردی، در پژوهش های زیادی به عنوان جاذبی ارزان و دوستدار محیط زیست مورد توجه محققان قرار گرفته است.^{۹،۱۰} با اینکه تاکنون پتانسیل جذب خوبی از کیتوزان گزارش شده است، به منظور رسیدن به عملکرد جذب بهتر، جلوگیری از تورم و حل شدنش در محیط اسیدی، بازیابی جاذب از آب تصفیه شده و اضافه کردن قابلیت حذف آلاینده آلی، کیتوزان نیاز به اصلاح شیمیایی دارد.^{۱۱} ترکیب کیتوزان با هسته های

مغناطیسی و استفاده از میدان مغناطیسی خارجی برای جداسازی جاذب از سیستم جذب، مشکلات زیست محیطی روش های معمول جداسازی، مانند فیلتراسیون و سانتریفیوژ را که منجر به از دست رفتن جاذب و انتشار نانو مواد در آب می شدند، حل کرده است.^{۱۱} معمولاً، جاذب های مغناطیسی از طریق یک اتصال دهنده در محیط امولسیون تهیه می شوند. با این حال، اتصال دهنده های رایج مانند گلو تار آلدهید^{۱۲} و ابی کلروهیدرین^{۱۳}، پتانسیل بالایی در سمیت دارند و این فرآیند با درگیر کردن گروه های عملکردی، منجر به کاهش قابل توجه جذب یون های فلزی می شود.^{۱۵،۱۶} بنابراین، نیاز به یک اتصال دهنده غیر سمی و دارای گروه های عملکردی برای اصلاح سطح جاذب، احساس می شود.

در سال ۲۰۱۵ ژااو و همکارانش، روشی آسان و اقتصادی برای تولید کیتوزان مغناطیسی توسط EDTA و DTPA گزارش کرده اند. در این تحقیق، EDTA و DTPA نه تنها نقش اتصال دهنده ای ارزان و سازگار با محیط زیست را بازی می کنند بلکه به عنوان لیگاندهای چنددندانه ای، در کنار کیتوزان در جذب یون های فلزی کمک می کنند.^{۱۶} در راستای حذف آلاینده های آلی نیز، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از ماده نیمه هادی TiO₂ به عنوان روشی کارآمد شناخته شده است.^{۱۷} می توان این ماده را برای جلوگیری از تجمع بر روی کیتوزان نشانده.^{۱۸،۱۷} با این حال، معایب بسیاری در کارهای انجام شده وجود دارد که به عنوان مثال می توان به آماده سازی جاذب ها با ترکیبات سمی، روش های اصلاح گران قیمت، جذب فقط یک نوع آلاینده و سنتز مواد در مقیاس میکرو و بالاتر اشاره کرد.

در مطالعه حاضر، نانو کامپوزیت مغناطیسی جدید EDTA/کیتوزان/TiO₂ (MECT) برای حذف انواع مختلف آلاینده آماده شده است. این کامپوزیت در مقیاس نانو، توسط

اتصال دهنده ای تثبیت شده و سازگار با محیط زیست (EDTA) تولید و توسط فناوری های XRD، FE-SEM و EDX شناسایی و میزان جذب یون های فلزی کادمیوم (II) در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی مورد مصرف شامل کیتوزان (با درجه استیل زدایی ۷۵-۸۵٪ و وزن ملکولی ۳۲۲ g/mol)، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ از شرکت سیگما-آلد ریچ و نانو ذرات TiO_2 از شرکت Degussa آلمان، تهیه شدند. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. در این تحقیق از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM و EDX) مدل Mira 3-XMU پژوهشکده متالورژی رازی تهران، دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Equinox 3000 کشور فرانسه و برای اندازه گیری یون های فلزی باقی مانده در محلول، از دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) مدل VISTA-MPX شرکت Varian آمریکا، استفاده شد.

تهیه نانو کامپوزیت MECT

نخست، نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی تولید شدند.^{۱۹} در ادامه، هسته های مغناطیسی Fe_3O_4 در امولسیون (w/o) توسط اتصال دهنده EDTA، به زنجیره پلیمری کیتوزان متصل شدند. در این روش، مخلوط کیتوزان، Fe_3O_4 و EDTA و امولسیون با حلال متانول، به مدت ۶ ساعت در دمای 60°C تحت رفلکس و همزن، بعد از جداسازی، به مدت ۶ ساعت با اتانول تحت همزن مداوم قرار گرفتند. در نهایت، مخلوط حاوی کیتوزان مغناطیسی آماده شده، نانو ذرات TiO_2 و آب مقطر به مدت ۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک هم زده شد. سپس، نانو کامپوزیت آماده شده، توسط آهنربا جداسازی و در دمای 60°C اون خشک شد.

آزمایشات جذب و واجذب

به منظور انجام آزمایشات جذب کادمیوم (II)، ۳۰ mL محلول حاوی Cd(II) با غلظت مشخص با دوز ثابت ۱ g/L از نانو جاذب و دمای ثابت 25°C ، بعد از اعمال تغییراتی از قبیل (۳-۸) pH، غلظت اولیه یون های فلزی (۳۰۰-۵۰ mg/L) و زمان فرآیند (۲۴۰-۱۵ min)، برای اختلاط کامل در دستگاه همزن با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد. به منظور بررسی عملکرد احیاء جاذب، آزمایشات واجذب در ۵ سیکل به کمک احیاکننده Na_2EDTA (۰/۱M) انجام شد. ظرفیت جذب کادمیوم با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید:^{۲۰}

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} V \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

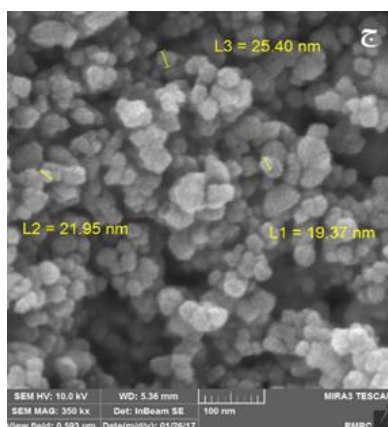
در این رابطه، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی کادمیوم (mg/L)، M وزن خشک جاذب (g) و V حجم محلول (L) می باشند. همچنین مدل های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی ایزوترم حاکم بر فرآیند جذب کادمیوم، مورد استفاده قرار گرفتند.

بحث

ساختار نانو جاذب تولید شده

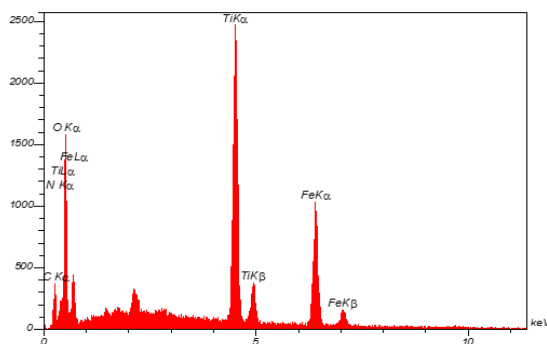
در ابتدا، کامپوزیت MECT به وسیله فن های مختلف طیف سنجی مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۱ تصاویر FE-SEM، ذرات کروی شکل، یکنواخت با میانگین قطر ابعاد نانو ذرات اکسید آهن ۱۵ nm و کامپوزیت نهایی زیر ۴۰ nm را نشان می دهند. قرارگیری ابعاد در محدوده مطلوب نانو، مزیتی برای افزایش بازده جذب کامپوزیت MECT می باشد. بر طبق طیف EDX نانو کامپوزیت نهایی در شکل ۲، پیک های مربوط به عناصر C، N و O وجود کیتوزان و EDTA، و عناصر O، Ti و Fe وجود نانو ذرات Fe_3O_4 و TiO_2 را اثبات می کنند. علاوه بر این، تطبیق الگوی

به دست آمده از آزمایش XRD کامپوزیت MECT با استانداردهای فاز مگنتیت (Fe₃O₄) (JCPDS no.01-075-) و فاز آناتاز TiO₂ (JCPDS no.01-083-2243)، وجود این دو ماده در نانو جاذب نهایی صراحتاً تأیید شد (شکل ۳). این به وضوح نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت با موفقیت سنتز شده است.

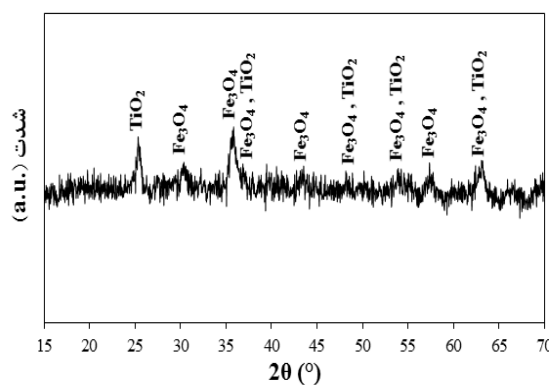


شکل ۱: تصاویر FE-SEM (الف) Fe₃O₄ (ب) کیتوزان مغناطیسی

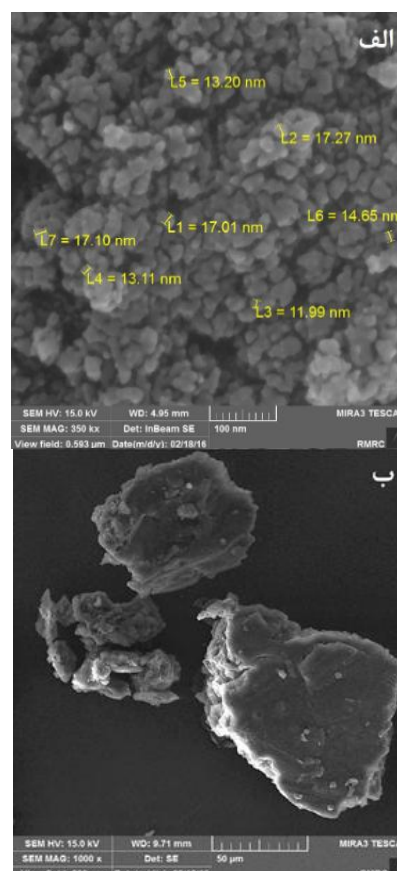
(ج) نانو کامپوزیت MECT



شکل ۲: طیف EDX نانو کامپوزیت MECT

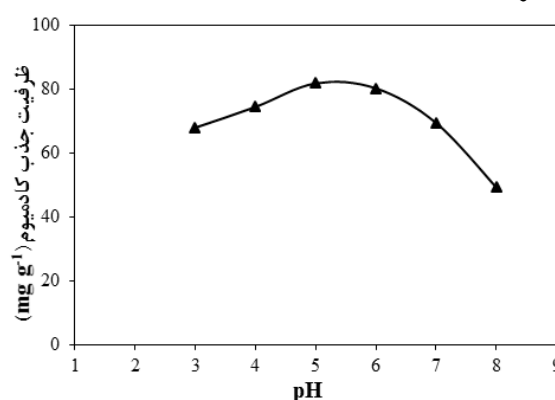


شکل ۳: طیف XRD نانو کامپوزیت MECT



تأثیر pH بر راندمان جذب کادمیوم

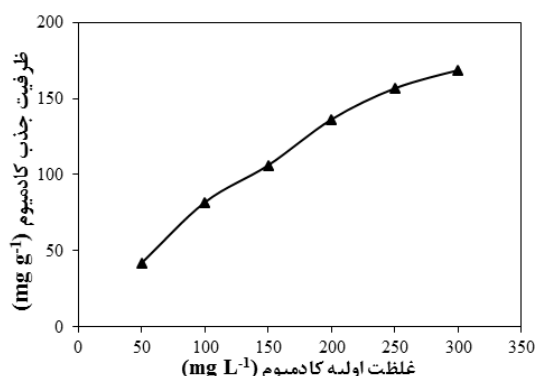
pH محیط نه تنها بر روی حلالیت یون‌های فلزی، بلکه بر درجه پروتونه شدن گروه‌های عملکردی سطح جاذب نیز، تأثیرگذار است.^{۱۷} کادمیوم در pH های کمتر از ۸ به صورت یون‌های Cd(II) و در pH مای بالاتر به شکل هیدروکسید Cd(OH)₂ رسوب می‌کند.^{۲۱} به همین دلیل مطالعات بر روی pH های بالاتر از ۸ انجام نگرفت. با توجه به شکل ۴، میزان جذب کادمیوم با افزایش pH از ۳ تا ۵ افزایش داشته است و حداکثر راندمان حذف ۸۲٪ در pH=۵ اتفاق افتاده است.



شکل ۴: تأثیر pH بر جذب کادمیوم (II) در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و در مدت ۲ ساعت

تأثیر غلظت اولیه کادمیوم بر راندمان جذب

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، میزان جذب کادمیوم با افزایش غلظت اولیه کادمیوم در محلول افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به دلیل نیروی محرکه یون‌های کادمیوم برای غلبه بر محدودیت انتقال جرم میان جاذب و فاز مایع دانست.^{۲۲} با این حال با افزایش بیش‌ازحد یون‌های فلزی به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال، و رقابت برهمکنش یون‌ها برای جذب، میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت می‌ماند.



شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه کادمیوم بر ظرفیت جذب جاذب در pH=۵ به مدت ۲ ساعت

تأثیر مدت‌زمان فرآیند بر راندمان جذب

اثر زمان ماند فرآیند در جذب کادمیوم (II) در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و pH=۵ در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نمودار، در ابتدا جذب فلز افزایش یافته و در ۱۲۰ دقیقه به حداکثر جذب خود رسیده و فراتر از این زمان تغییری در جذب رخ نداده است. بنابراین زمان تعادل برای مطالعات جذب، ۲ ساعت در نظر گرفته شد. نکته قابل توجه در این نمودار این است که جذب در ۱۵ دقیقه نخست، به بیش از ۶۰٪ حداکثر ظرفیت جذب خود رسیده است که آن را به عنوان جاذبی سریع و کارآمد مطرح می‌کند.

وابستگی راندمان حذف به pH را می‌توان توسط گروه‌های عاملی درگیر در جذب فلز توصیف کرد. در pH مای پایین بسیاری از گروه‌های عاملی در سطح نانو کامپوزیت، پروتونه شده و با ایجاد بار مثبت بر روی سطح جاذب باعث دافعه یون‌های فلزی می‌شود. از سوی دیگر وجود تعداد زیاد یون‌های H⁺ و H₃O⁺ در محلول، باعث ایجاد رقابت میان آن‌ها و یون‌های فلزی بر سر سایت‌های فعال جذب می‌شود.^۱ بدیهی است که با افزایش pH و دی‌پروتونه شدن سایت‌های فعال، جذب یون‌های فلزی افزایش پیدا می‌کند. کاهش جذب در pH>۷ می‌تواند به دلیل رقابت میان یون‌های OH⁻ و گروه‌های عاملی بر سر جذب یون‌های Cd(II) باشد.^{۲۰}

Na₂EDTA احیاء کننده‌ای مناسب در این مورد بوده است بلکه نانو کامپوزیت مغناطیسی MECT را می‌توان بارها به عنوان جاذبی کارآمد و واجد شرایط برای تصفیه عملی فاضلاب استفاده کرد.

بررسی ایزوترم حاکم بر فرآیند جذب

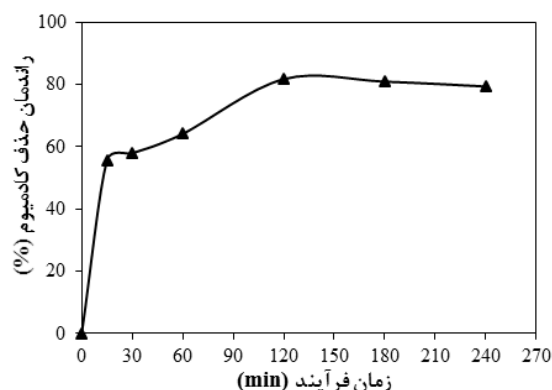
تعیین ایزوترم حاکم بر سیستم جذب، برای به دست آوردن ماکزیم ظرفیت جذب جاذب و طراحی سیستم جذب نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. داده‌های تعادلی جذب یون‌های فلزی معمولاً با معادلات لانگمویر و فروندلیچ مرتبط هستند. بنابراین برای مدل‌سازی ایزوترم جذب یون‌های کادمیوم (II) توسط نانو کامپوزیت MECT، از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ مطابق استفاده شد و نمودار خطی آن‌ها به ترتیب در اشکال ۸ و ۹ رسم گردید.^{۲۳} معادلات ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ و پارامتر لانگمویر به ترتیب مطابق روابط ۲ تا ۴ می‌باشد:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} \quad \text{رابطه (۲)}$$

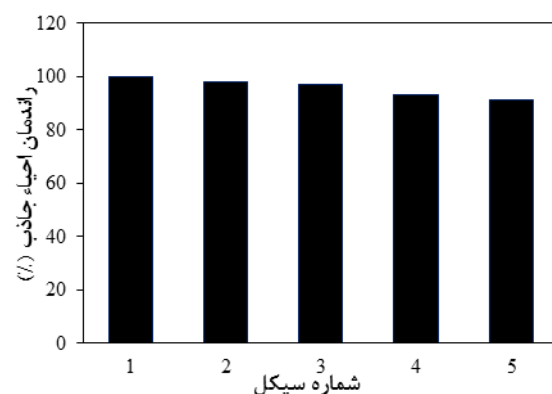
$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{رابطه (۴)}$$

که در این روابط C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی برحسب mg/L ، q_e ظرفیت جذب جاذب برحسب mg/g ، $q_{\max}$ ح داکثر ظرفیت جذب یون‌های فلزی برحسب mg/g ، K_L ثابت تعادل لانگمویر برحسب L/mg ، K_f ثابت معادله فروندلیچ (شاخص ظرفیت جذب)، n_f ثابت معادله فروندلیچ که به درجه ناهمگنی سیستم بستگی دارد و C_0 غلظت تعادلی یون‌های فلزی برحسب mg/L می‌باشد. با توجه به نمودارهای به دست آمده، ثابت‌ها و ضریب همبستگی (R^2) ایزوترم‌ها در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به بیشتر بودن مقدار ضریب همبستگی R^2 مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ، این مدل مطابقت



شکل ۶: تأثیر مدت‌زمان فرآیند در راندمان جذب در pH=۵ در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L کادمیوم



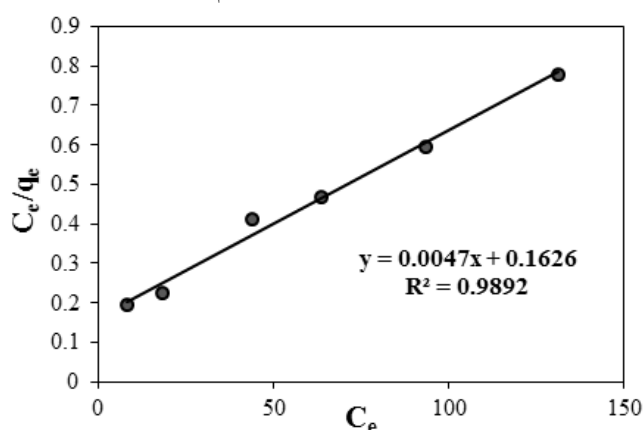
شکل ۷: راندمان احیاء نانو کامپوزیت MECT

تحلیل نتایج آزمایشات واجذب

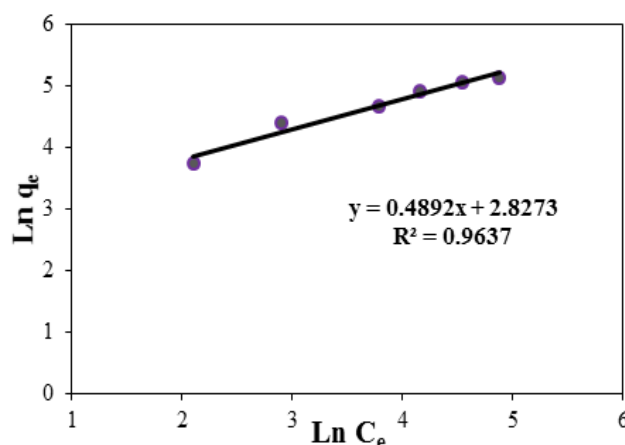
از نظر عملیاتی و هدف‌های محیط‌زیستی، قابلیت استفاده مجدد و احیاء جاذب یکی از جنبه‌های مهم و ابتکارانه برای امکان‌سنجی اقتصادی به حساب می‌آید و فرآیند برگشت پذیر جذب، احیاء جاذب را ممکن می‌سازد.^{۲۳} با توجه به شکل ۷ که راندمان احیاء نانو کامپوزیت را نشان می‌دهد، ظرفیت جذب کادمیوم در جاذب پس از ۳ سیکل تقریباً ۱۰۰٪ بوده و در پایان ۵ سیکل بالاتر از ۹۰٪ است. پایین آمدن جذب در سیکل ۴ به بعد را می‌توان به از دست رفتن جاذب در مراحل متعدد شست‌وشو و انجام نشدن عمل واجذب به صورت کامل نسبت داد.^{۲۳} آزمایشات احیاء در این تحقیق نشان داد که نه تنها

همدمای مناسب، بر فرآیند جذب حاکم می‌دارد. بنابراین جذب کادمیوم بر روی جاذب را می‌توان تک‌لایه‌ای و همگن فرض نمود. از این رو، ماکزیم ظرفیت جذب فلز کادمیوم (II) بر روی نانو کامپوزیت جدید ساخته شده با توجه به رابطه مدل ایزوترم لانگمویر، $212/765 \text{ mg/g}$ تخمین زده شد.

بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. همچنین پارامتر بدون بعد R_L نشان‌دهنده این است که ایزوترم لانگمویر، نامناسب $(R_L > 1)$ ، خطی $(R_L = 1)$ ، مناسب $(0 < R_L < 1)$ و یا برگشت پذیر $(R_L = 0)$ است. قرارگیری این پارامتر (R_L) در محدوده مطلوب صفر و یک، مدل ایزوترم لانگمویر را به عنوان یک مدل



شکل ۸: نمودار خطی ایزوترم لانگمویر



شکل ۹: نمودار خطی ایزوترم فروندلیچ

جدول ۱: پارامترهای ایزوترم‌های جذب

ایزوترم فروندلیچ		
n	$(\text{mg g}^{-1}) K_F$	R^2
۲/۰۴۴	۱۶/۹	۰/۹۶۳
ایزوترم لانگمویر		
$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	$(\text{L g}^{-1}) K_L$	R^2
۲۱۲/۷۶۵	۰/۰۲۹	۰/۹۸۹

نتیجه گیری

در این پژوهش، به منظور حذف گستره وسیعی از آلاینده ها به خصوص یون های فلزی کادمیوم از محلول آبی، از کیتوزان به عنوان ماده پایه استفاده شد. در این راستا برای پایداری کیتوزان و بهبود قابلیت حذف، اتصال دهنده های EDTA برای نشان دادن هسته های مغناطیسی Fe₃O₄ بر روی شبکه پلیمری کیتوزان استفاده شدند. در نهایت این کامپوزیت با TiO₂ به عنوان فتوکاتالیست سنتز شد. با بررسی اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه Cd(II) و مدت زمان فرآیند با بهره گیری از ویژگی نانو مواد با ابعاد مطلوب زیر ۴۰ نانومتر، بهترین عملکرد حذف را در pH=۵، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L کادمیوم و زمان تعادل ۲

ساعت، از خود نشان داد. همچنین نتایج آزمایشات واجذب، حاکی از راندمان بالای ۹۰٪ نانو کامپوزیت MECT در پایان ۵ سیکل جذب و واجذب بود. در نهایت مدل ایزوترم هم دمای جذب لانگمویر مطابقت بیشتری با نتایج آزمایشگاهی داشته و ماکزیم ظرفیت جذب به دست آمده از این ایزوترم رقم قابل توجه، ۲۱۲/۷۶۵ mg/g است. بنابراین نانو کامپوزیت مغناطیسی MECT به عنوان جاذبی بی خطر، اقتصادی و با بازده بالا در حذف آلاینده ها، در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب های صنعتی بسیار امیدوارکننده است.

References

- Monier M, Abdel-Latif DA. Preparation of cross linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2012; 209–210: 240–9.
- Khan A, Badshah S, Airoidi C. Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine. *Chem Eng J* 2011; 171(1): 159–66.
- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ* 2011; 92(3): 407–18.
- Mohsen-Nia M, Montazeri P, Modarress H. Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination* 2007; 217(1–3): 276–81.
- Landaburu-Aguirre J, Pongrácz E, Perämäki P, Keiski RL. Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *J Hazard Mater*. 2010; 180(1–3): 524–34.
- Gode F, Pehlivan E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *J Hazard Mater* 2006; 136(2): 330–7.
- Kumar M, Tripathi BP, Shahi VK. Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *J Hazard Mater* 2009; 172(2–3): 1041–8.
- Maleki A, Pajootan E, Hayati B. Ethyl acrylate grafted chitosan for heavy metal removal from wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015; 51: 127–34.
- Repo E, Warchol JK, Kurniawan TA, Sillanpää MET. Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling. *Chem Eng J* 2010; 161(1–2): 73–82.
- Fan L, Luo C, Li X, Lu F, Qiu H, Sun M. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. *J Hazard Mater* 2012; 215–216: 272–9.
- Zhou L, Wang Y, Liu Z, Huang Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *J Hazard Mater* 2009; 161(2–3): 995–1002.
- Reddy DHK, Lee SM. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Adv Colloid Interf Sci* 2013; 201–202: 68–93.
- Zeiger E, Gollapudi B, Spencer P. Genetic toxicity and carcinogenicity studies of glutaraldehyde - A review. *Mutat Res - Rev Mutat Res* 2005; 589(2): 136–51.
- Hutler Wolkowicz IR, Aronzon CM, Pérez Coll CS. Lethal and sublethal toxicity of the industrial chemical epichlorohydrin on *Rhinella arenarum* (Anura, Bufonidae) embryos and larvae. *J Hazard Mater* 2013; 263: 784–91.

15. Zhao F, Repo E, Sillanpää M, Meng Y, Yin D, Tang WZ. Green synthesis of magnetic EDTA- And/or DTPA-cross-linked chitosan adsorbents for highly efficient removal of metals. *Ind Eng Chem Res.* 2015; 54(4): 1271–81.
16. Chen A, Zeng G, Chen G, Hu X, Yan M, Guan S, et al. Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4-dichlorophenol. *Chem Eng J* 2012; 191: 85–94.
17. Xiang Y, Wang H, He Y, Song G. Efficient degradation of methylene blue by magnetically separable Fe₃O₄ / chitosan / TiO₂ nanocomposites. *Desalination Water Treat* 2015; 55(July 2014): 1018–25.
18. Chen JP, Yang PC, Ma YH, Wu T. Characterization of chitosan magnetic nanoparticles for in situ delivery of tissue plasminogen activator. *Carbohydr Polym* 2011; 84(1): 364–72.
19. Chen GQ, Zhang WJ, Zeng GM, Huang JH, Wang L, Shen GL. Surface-modified *Phanerochaete chrysosporium* as a biosorbent for Cr(VI)-contaminated wastewater. *J Hazard Mater* 2011; 186(2–3): 2138–43.
20. Rangel-Mendez JR, Monroy-Zepeda R, Leyva-Ramos E, Diaz-Flores PE, Shirai K. Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *J Hazard Mater* 2009; 162(1): 503–11.
21. Vimala R, Das N. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study. *J Hazard Mater* 2009; 168(1): 376–82.
22. Ozay O, Ekici S, Baran Y, Aktas N, Sahiner N. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Res* 2009; 43(17): 4403–11.
23. Ren Y, Abbood HA, He F, Peng H, Huang K. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chem Eng J* 2013; 226: 300–11.

Treatment of Synthetic Wastewater Containing of Cd(II) Using Novel Magnetic EDTA/Chitosan/TiO₂ Nanocomposite

Bahareh Alizadeh¹, Mohammad Delnavaz^{1*}, Alireza Shakeri²

1. Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran

2. Faculty of Chemistry, Tehran University, Tehran, Iran

* E-mail: delnavaz@khu.ac.ir

Received: 22 May 2017 ; Accepted: 13 Sep 2017

ABSTRACT

Background: Cadmium, as a heavy metal, has received considerable attention due to its high toxicity, causing excessive damage to health and the biomagnification effects on ecology. In present study, a facile and economic approach has been described for preparing a novel magnetic EDTA/Chitosan/TiO₂ (MECT) nanocomposite to remove a wide range of pollutants, especially Cd(II) ions, from aqueous solution.

Methods: In this method, not only EDTA has a cheap and environmentally friendly cross-linker function, embeds Fe₃O₄ nanoparticles in chitosan surface, but also participates in the chelating process of metal ions, caused by functional groups. The morphology, structure, and property of the MECT were characterized by FE-SEM, EDX, and XRD techniques and the effect of different parameters including pH, contact time, and initial cadmium concentration were evaluated.

Results: The results represented that MECT nanoparticles with an average diameter less than 40 nm had the best performance in adsorption of Cd(II) at optimum pH values of 5-6 and contact time of 120 min. Moreover, Langmuir adsorption isotherm is the best fit for the experimental data, in which maximum capacity of Cd(II) adsorption has been achieved 211.416 mg g⁻¹. Finally, reusability of the nanocomposite was measured using Na₂EDTA as an elution agent and regeneration efficiency of MECT was observed more than 90% in five successive sorption-desorption cycles.

Conclusions: Thus, magnetic MECT nanocomposite as an environmentally friendly, economical, and recyclable adsorbent has a great potential to develop the industry of water and wastewater treatment.

Keywords: Magnetic nanocomposite, Chitosan, EDTA, Cd(II)