

نانو صفحه‌های اکسید روی اصلاح شده با ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی هیدروپیریمیدین-۲-ایل) تیو) پروپانویک اسید به عنوان جاذبی کارآمد برای حذف فلزات سنگین سرب، مس و نقره از آب و پساب

زهرا جعفری بهشتی حائری، لیلا حاجی آقابابائی* و اشرف سادات شاه ولایتی

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۷/۰۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۰/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۱۱/۲۲

چکیده

در این تحقیق نانو صفحات اکسید روی مطابق روش‌های گزارش شده در مایع یونی ۱-کتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید تهیه شدند و با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی شد. سپس، ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی هیدروپیریمیدین-۲-ایل) تیو) پروپانویک اسید در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید سنتز شد و برای اصلاح سطح نانو صفحات ZnO استفاده شد. نانو صفحات اصلاح شده جهت حذف یون‌های سرب، مس و نقره به کار برده شد. اندازه‌گیری غلظت یون‌ها به کمک روش جذب اتمی شعله‌ای انجام شد. حذف کمی یون‌های سرب، مس و نقره از ۲۵ mL محلول 2 mg L^{-1} این سه یون، با استفاده از ۱۵ mg جاذب اصلاح شده در $\text{pH}=5$ و پس از ۳۰ min امکان‌پذیر شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که اصلاح سطح نانو صفحات کارایی حذف را افزایش داده است. بازیابی جاذب با مقدار مشخصی از محلول اسید نیتریک ۳ M میسر شد. همچنین، ایزوترم‌های جذب سطحی لانگمویر، فرنللیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند و مشخص شد که فرآیند جذب از مدل هم‌دمای لانگمویر تبعیت می‌کند. ماکزیم ظرفیت‌های جذب جاذب اصلاح شده برای سرب، مس و نقره به ترتیب $333/33 \text{ mg g}^{-1}$ ، $135/13 \text{ mg g}^{-1}$ و $322/58 \text{ mg g}^{-1}$ محاسبه گردید. در نهایت روش با موفقیت، در نمونه پساب مورد استفاده قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانو صفحه‌های اکسید روی، پروپانویک اسید، حذف یون‌های مس، سرب، نقره.

۱- مقدمه

سلامت انسان به شمار می‌رود. به عنوان مثال، سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر روی سلامتی انسان دارد. سرب به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد ولی در اکثر موارد حاصل فعالیت‌های بشری از قبیل کاربرد

فلزات سنگین رها شده در محیط زیست، به دلیل سمی بودن و ماندگاری در محیط، تهدیدی جدی برای محیط زیست و

* **مهم‌ده‌دار مکاتبات:** لیلا حاجی آقابابائی

نشانی: تهران، کیلومتر ۵ جاده تهران-قم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری

تلفن: ۰۲۱-۳۳۹۹۹۰۲۲، دورنگار: ۰۲۱-۳۳۹۹۹۰۲۲، پست الکترونیکی: lhajiaghhabaei@yahoo.com

امروزه روش‌های متعددی برای استخراج فلزات سنگین از آب ارائه شده است که شامل رسوب‌زایی شیمیایی، مبادله یونی، جذب، فیلتراسیون غشایی و فناوری‌های الکتروشیمیایی است [۱۴-۱۶]. فرآیندهای جذب دارای هزینه نگهداری کم، بازده بالا و عملیات ساده هستند [۱۵] و یکی از فرآیندهای اصلی استخراج فلزات سنگین از آب و فاضلاب به شمار می‌روند. در تحقیقات گذشته جاذب‌های متفاوتی از جمله مواد زیستی، رزین‌ها، کربن فعال، رس‌ها، ژئولیت‌ها، نانومتخلخل‌ها و ... برای جذب یون‌های فلزات سنگین بررسی شده‌اند [۳۳-۱۶]، اما امروزه توجه خاصی به نانو جاذب‌ها می‌شود که به دلیل ویژگی‌های خاص آنها می‌باشد. یکی از جالب‌ترین این خواص، اتم‌های بسیاری است که می‌توانند بر روی سطح آنها جای بگیرند، پیوندهای اشباع نشده که به سطح متصل می‌شوند دارای فعالیت شیمیایی قوی هستند که باعث ایجاد جذب سطحی قوی می‌شوند. امروزه، نانومواد اکسید فلزی با مورفولوژی مختلف به عنوان نانو جاذب مورد توجه زیاد قرار گرفته‌اند. نانو اکسیدهای فلزی در سیستم‌های تصفیه آب به عنوان جذب کننده‌های فلزات سنگین مورد توجه می‌باشند. در میان اکسیدهای فلزی متناسب با این معیارها می‌توان به اکسید تیتانیوم، اکسید آلومینیوم و اکسید روی اشاره کرد [۳۴]. در این بین، کار پژوهشی کمتری بر روی اکسید روی انجام شده است. ZnO به عنوان یک ماده دو ستار محیط زیست، در صنعت کاتالیز [۳۵]، حسگر گاز [۳۶]، سلول خورشیدی [۳۷] و ... استفاده شده است. اخیراً، مشخص شده است که ZnO با ساختار نانو می‌تواند فلزات سنگین را حذف می‌کند [۳۸-۴۰]. لی و همکارانش [۴۱] پودر اکسید روی در اندازه نانومتر را بوسیله روش اشتعال محلول تهیه کرده‌اند. در مقایسه با پودر تیتانیوم دی اکسید و یک پودر آماده شده با فرآیند رسوب‌زایی همگن در دمای کم، نانو پودر اکسیدروی سرعت حذف بالاتر یون‌های Cu^{2+} از محلول را نشان داده است. ما و همکارانش یک روش جدید برای حذف Pb^{2+} را با تهیه نانو کامپوزیت عامل دار شده با ساختار ناهمگن ZnO/PbS گزارش کرده‌اند.

در تولید بنزین می‌باشد. نمک‌های سرب از راه آگزوز اتومبیل‌ها وارد محیط زیست شده و خاک، آب و هوا را آلوده می‌کنند. اختلال بیوسنتز هموگلوبین، کم خونی، افزایش فشار خون، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه و قلب، سقط جنین، اختلال سیستم عصبی و کاهش قدرت یادگیری از عوارض منفی افزایش غلظت سرب در بدن است [۱،۲].

همچنین مس که از عناصر رایج در طبیعت است، هم از طریق منابع طبیعی و هم در اثر فعالیت‌های بشری، در محیط پراکنده می‌شود. مس در محیط زیست تجزیه نمی‌شود و به همین علت وقتی در خاک باشد، در گیاهان و جانوران تجمع می‌یابد. در خاک‌های غنی از مس تعداد محدودی از گیاهان شانس بقا دارند. افرادی که محل زندگی آنها در نزدیکی این مناطق است و افرادی که در خانه‌های دارای سیستم لوله‌کشی مسی زندگی می‌کنند، مقدار مس بیشتری در مقایسه با افراد عادی دریافت می‌کنند [۳]. حد آستانه مجازی که برای دود و مه مس در آمریکا تعیین گردیده، $0/2$ میلی گرم در متر مکعب می‌باشد و حد مجاز گرد و غبار آن یک میلی گرم در متر مکعب پیشنهاد گردیده است. استناد دارد مس در آب آشامیدنی به مقدار یک میلی گرم در لیتر توسط "سرویس خدمات بهداشتی آمریکا" تعیین شده است و به طور کلی سمیت استنشاق، 10 برابر سمیت آن از طریق خوراکی است [۴].

اما یون نقره تحت شرایطی که غلظت آن در آب کم است برای جانداران آبی آب شیرین سمیت زیادی ندارد ولی در غلظت $5-1 \mu g/l$ برای گونه‌های گیاهی آبی حساس، بی‌مهرگان و ماهیان استخوانی مضر است و اگر غلظت آن $17 \mu g/l$ باشد رشد ماهی قزل‌آلا را با مشکل مواجه می‌کند. قرار گرفتن در معرض بخار نقره با غلظت بالا باعث سرگیجه، مشکلات تنفسی، سردرد یا سوزش مجاری تنفسی می‌شود. غلظت بسیار بالای آن باعث خواب آلودگی، سرگیجه، بی‌هوشی، کما و در نهایت مرگ می‌شود. غلظت مجاز نقره جهت تخلیه به محیط زیست $0/1$ تا $1/0 \text{ mg/L}$ اعلام شده است [۵].

برمید و لیگانند ۲- ((۶- اکسو-۴- پروپیل-۱، ۶- دی هیدروپیریمیدین-۲- ایل) تیو) پروپانوئیک اسید برای اولین بار در شرایط آسان و با خلوص بالا در مایع یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیم برمید سنتز شد. در مرحله بعد، جهت افزایش گزینش پذیری جاذب، نانو صفحات اکسید روی با لیگانند جدید سنتز شده ۲- ((۶- اکسو-۴- پروپیل-۱، ۶- دی هیدروپیریمیدین-۲- ایل) تیو) پروپانوئیک اسید اصلاح شد و برای اولین بار جهت حذف یون های مس، سرب و نقره استفاده گردید. در نهایت، پارامترهای تاثیر گذار بر فرآیند جذب بهینه‌سازی شد و تحلیل فرآیند جذب با استفاده از معادلات ایزوترم و ترمودینامیک جذب انجام شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

۴- پروپیل-۲- تیواکسو-۳، ۲- دی هیدرو پیریمیدین-۴- (۱H) - آن، ۲- کلرو پروپوئیک اسید، n- اکتیل برامید، n- بوتیل، N-متیل ایمیدازول و تیوسولفات سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) از دو شرکت مرک و فلوکا خریداری و بدون هیچ خلص سازی دیگر استفاده شدند. مایعات یونی ۱- اکتیل-۳- متیل ایمیدازولیم برمید [omim]Br و ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیم برمید [bmim]Br از واکنش N-متیل ایمیدازول با n- اکتیل برامید و با n- بوتیل برامید مطابق با روش گزارش شده در مقالات تهیه شد [۴۳] و به عنوان محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت.

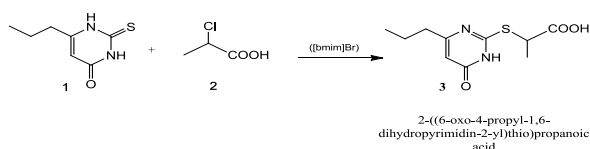
اتیل استات و n- هگزان (به عنوان حلال TLC)، اتانول و متانول با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه و بدون هیچ خلص سازی دیگر استفاده شدند. سدیم هیدروکسید، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک، تیوسولفات سدیم و استات روی دو آب ($\text{Zn(OAC)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) همگی از کارخانه مرک تهیه شدند. نمک های نترات روی، نترات کادمیوم، نترات نیکل، نترات کروم، نترات کبالت، نترات منیزیم، نترات کلسیم، نترات پتاسیم و کلرید جیوه همگی از شرکت مرک خریداری شده و جهت تهیه محلول‌های استاندارد استفاده

نانو صفحات اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال برای جذب Pb^{2+} آماده شدند و سپس به صورت هیدروترمالی در محلول آبی حاوی منبع سولفور احیا شدند. نتایج ثابت کردند که نانو صفحه‌های ZnO ظرفیت جذب Pb^{2+} را بخاطر نقش گروه‌های هیدروکسی سطحی اکسید روی دارند. ظرفیت جذب نانو صفحه‌های اکسید روی برای Pb^{2+} $7/6 \text{ mg/g}$ بوده است [۳۴]. در کار دیگری نانو کامپوزیت زئولیت و نانوذرات اکسید روی به روش هم‌رسوبی تهیه شدند و برای حذف سرب و ارسنیک مورد استفاده قرار گرفتند. در شرایط بهینه حذف یعنی $\text{pH}=4$ و زمان تماس 30 min ، ظرفیت جذب نانو کامپوزیت برای ارسنیک و سرب به ترتیب $45/8 \text{ mg/g}$ ، $47/6$ بوده است [۴۲]. امینی و همکاران نیز در سال ۲۰۱۸ مطالعه‌ای بر روی قابلیت نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با ترکیب ۳- هیدروکسی-۳- (۴- متوکسی فنیل)-۷- پروپیل-۲H- تiazولو ۲،۳- α پیریمیدین-۵ (۳H) آن برای حذف یون‌های سرب، مس و نقره داشته‌اند. آنها نیز توانستند در زمان 30 min ، تا سطح قابل قبولی از این یون‌ها را از محیط آبی حذف کنند. حداکثر ظرفیت جذب این نانوذرات اصلاح شده برای مواد سرب، مس و نقره به ترتیب ۱۱۵، ۲۱۰ و 240 mg/g بوده است [۳۹].

بنابراین در این تحقیق، تصمیم بر استفاده از نانو صفحات اکسید روی اصلاح شده برای حذف یون‌های فلزات سنگین گرفته شد. البته از آنجائیکه، در سال‌های اخیر مایعات یونی به دلیل خواص منحصر بفردشان چون پایداری حرارتی بالا، فشار بخار ناچیز، حلالیت در آب و حلال‌های آلی، محدوده وسیع نقطه ذوب و قابلیت بازیافت، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و به دلیل فشار بخار بسیار کم می‌توانند به عنوان یک جایگزین سبز بجای حلال‌های آلی معمولی بکار روند، تصمیم گرفته شد که از روش‌های سنتز مبتنی بر مایعات یونی استفاده شود. در این راستا، ابتدا مایعات یونی ۱- اکتیل-۳- متیل ایمیدازولیم برمید و ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیم برمید سنتز شدند [۴۳]. سپس، نانو صفحات اکسید روی مطابق روش‌های گزارش شده در ۱- اکتیل-۳- متیل ایمیدازولیم

۲-۴- سنتز ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی هیدروپیریمیدین-۲-یل) تیو) پروپانوئیک اسید

۵- پروپیل-۲- تیواکسو-۳،۲- دی هیدرو پیریمیدین-۴- (۱H) - آن ۱ (۱ mmol، ۰/۱۷ g) و ۲- کلروپروپانوئیک اسید ۲ (۱ mmol، ۰/۱۱ g) در ۲ mL مایع یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیم برمید [bmim]Br اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ °C همزده شد. پس از تشخیص اتمام واکنش با TLC و افزایش ۵ mL آب، رسوب ایجاد شده صاف گردید. برای خالص نمودن محصول از روش نو بلور کردن در حلال متانول استفاده شد. در این شرایط محصول ۲- ((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی هیدروپیریمیدین-۲-یل) تیو) پروپانوئیک اسید با بهره ۹۵٪ تهیه شد.



شکل ۱: واکنش سنتز ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی هیدروپیریمیدین-۲-یل) تیو) پروپانوئیک اسید.

2-((6-Oxo-4-propyl-1,6-dihydropyrimidin-2-yl)thio)propanoic acid (3)
White powder, yield: 0.23g (95 %), 160-162 °C,
IR (KBr) (ν_{\max} /cm⁻¹):
3415, 2500-3400, 1697, 1644, 1211 cm⁻¹.
¹H NMR: 0.97 (3 H, t, ³J 7.2, Me), 1.42 (3 H, d, ³J 7.7, Me), 1.63 (2H, sextet, ³J 7.2, CH₂), 2.69 (2 H, t, ³J 7.2, CH₂), 4.16 (1 H, q, CH), 6.31 (1 H, s, CH), 7.30 (1 H, br s, NH), 10.80 (1 H, br s, OH) ppm.
¹³C NMR: 13.6 (Me), 16.2 (Me), 20.9 (CH₂), 38.9 (CH), 42.4 (CH₂), 108.6 (CH), 161.3 (C), 165.0 (C), 168.8 (C=O), 173.0 (C=O) ppm.
Anal. Calcd for C₁₀H₁₄N₂O₃S (242.07): C, 49.57; H, 5.82; N, 11.56. Found: C, 50.12; H, 6.32; N, 10.86.

۲-۵- اصلاح نانو صفحات اکسید روی با ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی هیدروپیریمیدین-۲-یل) تیو) پروپانوئیک اسید

برای اصلاح نانو صفحات اکسید روی، ابتدا لیگاند ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی هیدروپیریمیدین-۲-یل) تیو) پروپانوئیک اسید در حلال متانول حل شد. سپس به همان

شدند. محلول‌های ۱۰۰۰ mgL⁻¹ از مس، سرب و نقره با حل کردن مقدار کافی از نمک‌های آنها در آب مقطر تهیه شدند. از رقیق کردن محلول ۱۰۰۰ mgL⁻¹ آنها، محلول‌هایی با غلظت مشخص تهیه شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف IR توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز IR مدل Shimadzu IR-460 spectrometer و طیف‌های ¹H NMR و ¹³C توسط دستگاه BRUKER DRX-300 با فرکانس 300 MHz در CDCl₃ و استاندارد درونی تترا متیل سیلان ثبت شده است. آنالیز عنصری (C, H, N) با دستگاه Heraeus CHN-O-Rapid analyzer انجام شد. دستگاه طیف سنجی مرئی-فرا بنفش UV-Visible Spectrophotometer مدل Cary100-BIO ساخت کشور انگلستان جهت بررسی گزینش پذیری استفاده گردید. برای اندازه‌گیری غلظت عناصر از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای PG-990 ساخت شرکت PG انگلستان استفاده شد. هر عنصر در طول موج توصیه شده بوسیله شرکت سازنده دستگاه با عرض شکاف منوکروماتور ۰/۴ mm و در جریان لامپ ۵ mA با شعله هوا-استیلن اندازه‌گیری گردید.

۲-۳- سنتز نانو صفحات اکسید روی

نانو صفحه‌های اکسید روی مطابق گزارشات قبلی سنتز شدند [۴۴]. مراحل کار به این ترتیب است که در ابتدا ۱/۶۴ g مایع یونی اکتیل متیل ایمیدازولیم برماید [omim]Br در ۳۰ mL آب مقطر حل شد. سپس ۰/۲۲ g سدیم هیدروکسید به آن اضافه شد و هم زده شد تا کاملاً حل شود. سپس pH محلول کنترل شد تا برابر ۱۴ باشد. محلول داخل بالن دو دهانه ریخته شد و ترکیب استات روی دو آبه به مقدار ۰/۳ g به آن اضافه گردید و مخلوط حاصل به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۰ °C تحت رفلکس قرار گرفت. سپس رسوب حاصل صاف شده و با آب و اتانول شسته و خشک شد. نانو صفحات بدست آمده توسط SEM و XRD شناسایی، بررسی و تایید شدند.

مس، سرب و نقره تهیه شد و ۲۵ mL از این محلول‌ها با ۱۵ mg از جاذب نانوصفحه‌های اکسید روی اصلاح شده در دمای ۲۵ °C به مدت ۳۰ min در تماس قرار گرفت. بعد از این مدت محلول‌ها صاف شده و جاذب محلول زیر صافی بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی نانوصفحات اکسید روی سنتز شده
نانو صفحات بدست آمده با روش SEM و XRD شناسایی و ارزیابی شدند (شکل ۲). تصویر SEM (شکل ۲-الف) نشان می‌دهد که این نانوصفحات دارای قطر حدود ۲۸ nm، طول حدود ۴۶۰ nm و عرض حدود ۲۵۰ nm هستند و طیف XRD (شکل ۲-ب) نشان می‌دهد، نمونه کاملاً با الگوی استاندارد نانو صفحات اکسید روی مطابقت دارد و هیچ ناخالصی در نمونه وجود ندارد.

۳-۲- بررسی برهمکنش لیگاند و برخی فلزات به

روش طیف‌سنجی UV-Vis

حضور هترو اتم‌های نیتروژن و گوگرد در ساختار لیگاند ۲- ((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی‌هیدروپیریمیدین-۲-ایل) تیو) پروپانوئیک اسید، دلیلی بود برای انتظار اینکه این ترکیب باید کمپلکس خوبی با فلزهای نرم داشته باشد. جهت مشخص کردن گونه‌هایی که بهترین کمپلکس را با این لیگاند ایجاد می‌کنند، تغییرات طیف محلول لیگاند هنگام افزودن مقادیر یکسان از یون‌های مختلف، بررسی شد. نتایج در شکل ۳ ارائه شده‌اند. همان‌طور که در شکل مشخص است، بیشترین تغییرات میزان جذب به ترتیب برای یون‌های Ag، Cu و Pb مشاهده می‌شود و این نشان می‌دهد که یون‌های سرب، مس و نقره نسبت به سایر یون‌ها برهمکنش بیشتری با لیگاند دارند.

مقدار وزنی، نانو صفحات اکسید روی به آن اضافه شد و سپس اجازه داده شد تا حلال تبخیر گردد. از این جاذب اصلاح شده جهت استخراج Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Ag^{+} استفاده شد.

۲-۶- بررسی گزینش پذیری عامل کمپلکس دهنده

در مرحله اول این مطالعه، از ترکیب سنتزی ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی‌هیدروپیریمیدین-۲-ایل) تیو) پروپانوئیک اسید به عنوان عامل کمپلکس دهنده (لیگاند) استفاده شد. گزینش پذیری این لیگاند بوسیله روش طیف نورسنجی UV-Visible بررسی شد. بدین منظور مقدار ۳۰۰ μl از محلول 10^{-3} M یون‌های مس، سرب، نقره، پتاسیم، کروم، منیزیم، سدیم، روی، کادمیم، کبالت و جیوه به محلولی از لیگاند به غلظت 5×10^{-5} M اضافه شد و تغییرات طیف لیگاند مورد بررسی قرار گرفت. این تغییرات می‌تواند معیاری برای میزان برهم کنش لیگاند و فلز باشد.

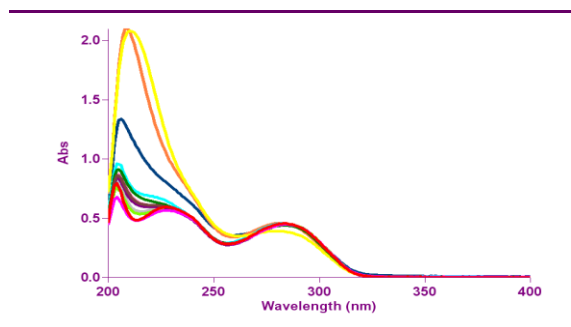
۲-۷- استخراج یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Ag^{+}

بدین منظور به ۲۵ mL محلول 2 mgL^{-1} نسبت به یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Ag^{+} مقدار ۱۵ mg جاذب نانوصفحات اکسید روی اصلاح شده با ۲-((۶-اکسو-۴-پروپیل-۱،۶-دی‌هیدروپیریمیدین-۲-ایل) تیو) پروپانوئیک اسید، اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ min همزده شد و سپس با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد. در نهایت به منظور بازیابی مس، سرب و نقره کاغذ صافی با ۴۰ mL محلول اسید نیتریک ۴ M شسته شد و غلظت این یون‌ها در محلول زیر صافی و محلول بازیابی شده، بوسیله FAAS تعیین گردید.

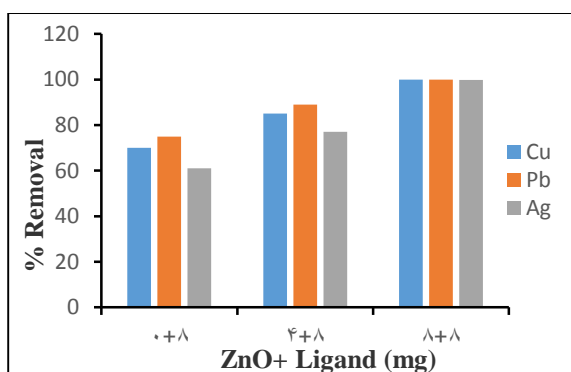
۲-۸- بررسی معادلات هم‌دمای جذب

به این منظور، محلول‌هایی با غلظت ۲ تا 1000 mgL^{-1} از

افزایش چشمگیری یافته است و زمانیکه نسبت لیگاند به نانوذرات اکسید روی به واحد نزدیک می شود، استخراج یون های مس، سرب و نقره به صورت کمی و کامل انجام می شود.

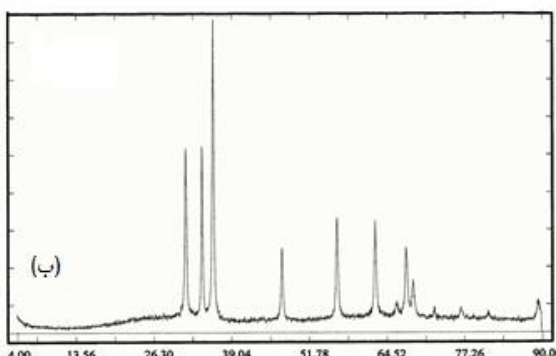
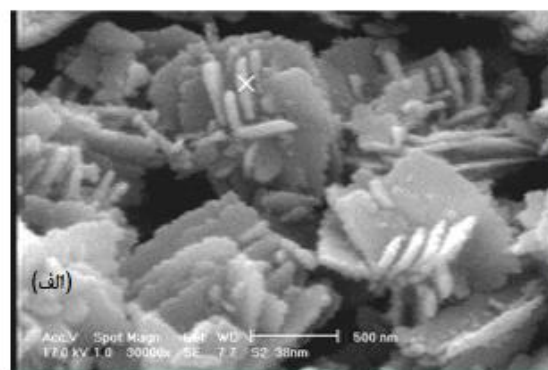


شکل ۳: تغییرات طیف UV-Vis محلول $5 \times 10^{-5} M$ لیگاند با افزایش $300 \mu l$ از محلول $10^{-3} M$ یون های مختلف.



شکل ۴: تاثیر مقدار لیگاند اضافه شده به نانوذرات اکسید روی در استخراج سرب، مس و نقره.

۳-۴- بررسی اثر مقدار جاذب بر راندمان استخراج
مقدار جاذب از جمله مشخصه های مهم در روند استخراج فلزات می باشد. مقدار کم جاذب توانایی برای استخراج فلزات را کاهش می دهد و از طرفی مقدار زیاد جاذب بدون تاثیر بر کارایی استخراج، مقدار مصرف جاذب را بالا می برد. به منظور بررسی اثر مقدار جاذب در راندمان حذف یون ها، مقادیر متفاوت از نانوذرات اکسید روی اصلاح شده در تماس با 25 mL از محلول شامل 2 mgL^{-1} یون های مس، سرب و نقره قرار گرفت. مخلوط حاصل به مدت 30 min همزده شد و سپس از روی کاغذ صافی عبور داده شد. در نهایت غلظت

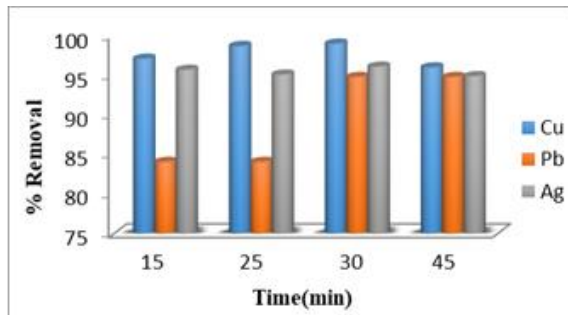


شکل ۲: الف) تصویر SEM و ب) XRD نانوذرات اکسید روی.

۳-۳- بررسی تاثیر اصلاح سطح نانو صفحات اکسید روی بر کارایی جاذب

تاثیر اصلاح سطح نانو صفحات اکسید روی با لیگاند ۲-)) (۶-اکسو-۴- پروپیل-۱، ۶- دی هیدروپیریمیدین-۲- ایل) (تیو پروپانوثیئیک اسید بر میزان جذب فلزات مس، سرب و نقره بررسی شد. ابتدا 20 mg نانوذرات اکسید روی به تنهایی در تماس با 25 mL از محلول حاوی یون ها با غلظت 2 mgL^{-1} قرار گرفت و به مدت 30 min بر روی هم زن مغناطیسی هم زده شد. سپس محلول از روی کاغذ صافی عبور داده شد. در مرحله بعد نانوذرات اکسید روی با مقادیر مختلف از لیگاند به ترتیب 10 mg و 20 mg اصلاح شد و استخراج به روش ذکر شده انجام شد. نتایج بررسی در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص است که نانو صفحات اکسید روی به تنهایی می توانند درصدی از یون های مس، سرب و نقره را حذف کند اما قابل توجه است که با افزایش لیگاند و اصلاح سطح نانو صفحات، کارایی جاذب مذکور

خود رسیده است. در نتیجه زمان ۳۰ min به عنوان زمان مناسب انتخاب شد. این نتایج دسترس پذیری خوب مکان‌های فعال جاذب و بر همکنش نسبتاً قوی بین یون‌ها و جاذب اصلاح شده پیشنهادی را تایید می‌کند.

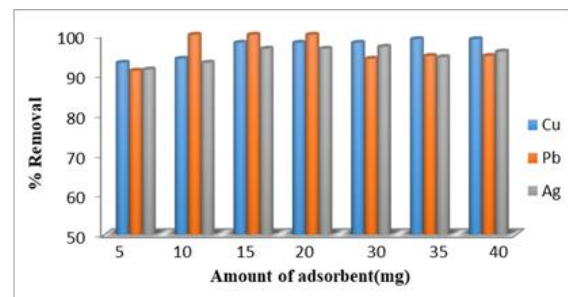


شکل ۶: بررسی اثر زمان بر کارایی استخراج مس، سرب و نقره.

۳-۶- بررسی اثر pH محلول بر کارایی حذف فلزات

یکی از مهمترین فاکتورهای مؤثر بر فرآیند جذب، pH می‌باشد. برای بررسی اثر pH بر جذب یون‌های مس، سرب و نقره، ۲۵ mL از محلول‌هایی که حاوی 2 mgL^{-1} از هر کدام از یون‌های مس، سرب و نقره بودند، با محلول اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید 0.1 M ، در pHهای مختلف تنظیم شدند. سپس ۱۵ mg از جاذب مذکور به این محلول‌ها اضافه گردید و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ min همزده شد و استخراج انجام گردید. سپس محلول از روی کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Ag^+ در محلول زیر صافی بوسیله FAAS تعیین گردید. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۷ آورده شده است و مشخص می‌کند که یون‌های مس، سرب و نقره به ترتیب در گستره pH ۳ تا ۹، ۵ تا ۹ و ۴ تا ۸ می‌توانند به طور کمی توسط جاذب مذکور استخراج شوند. مشخص است که در pHهای پایین معمولاً هترو اتم‌های موجود بر روی لیگاند، پروتونه شده و باعث می‌شوند و برهم کنش آن با کاتیون‌ها کمتر شود.

یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Ag^+ در محلول زیر صافی بوسیله دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری گردید. با توجه به نتایج بدست آمده (شکل ۵)، مقدار ۱۰ mg از جاذب، یون سرب را به طور کمی حذف می‌کند اما دو یون مس و نقره را به مقدار کمتری استخراج می‌کند. این نتیجه می‌تواند به دلیل برهم کنش بهتر سرب با جاذب نانو صفحه اکسید روی اصلاح شده باشد که این مطلب در طیف UV هم مشخص است. در نتیجه ۱۵ mg از جاذب نانو صفحه اکسید روی اصلاح شده که می‌تواند هر سه یون سرب، مس و نقره را به طور کمی استخراج کند به عنوان مقدار مناسب جاذب انتخاب شد.



شکل ۵: بررسی اثر مقدار جاذب بر کارایی استخراج Cu، Pb و Ag.

۳-۵- بررسی اثر زمان تماس بر راندمان حذف فلزات

از آنجا که زمان تماس تاثیر بسیار زیادی در جذب یون‌های فلزی دارد، ۲۵ mL محلول حاوی 2 mgL^{-1} از یون‌های مس، سرب و نقره با استفاده از ۱۵ mg جاذب نانو صفحات اکسید روی اصلاح شده در زمان‌های مختلف ۱۵ تا ۴۵ min استخراج گردید. مخلوط حاصل از روی کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Ag^+ در محلول زیر صافی بوسیله دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای تعیین گردید. با توجه به نتایج که در شکل ۶ نمایش داده شده است، میزان جذب فلزات مس، سرب و نقره با افزایش زمان تماس افزایش یافته است و در زمان ۳۰ min به بیشترین مقدار

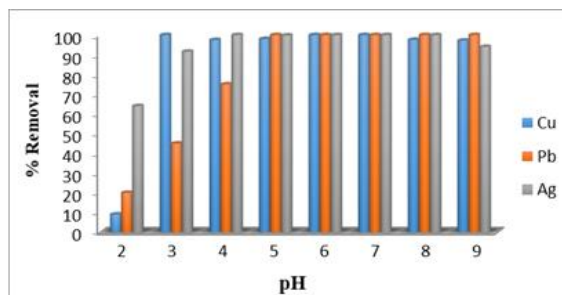
اولیه باعث افزایش تغییرات غلظت شده و در نهایت مقدار یون بیشتری نیز جذب می‌گردد [۴۵]، در حالی که در یک مقدار حدی، دیگر تمام ظرفیت جاذب اشغال شده و امکان جذب بیشتری نخواهد بود. این مقدار حدی همان حداکثر ظرفیت جاذب خواهد بود.

۳-۸- منحنی‌های هم‌دمای (ایزوترم) جذب

در فرآیند جذب سطحی در یک سیستم (جامد-مایع) جزء یا اجزائی از محلول در سطح جامد تجمع و تغلیظ می‌گردد و این فرآیند تا رسیدن به حالت تعادل ادامه می‌یابد. مقدار ماده‌ای که بر روی سطح جاذب جذب می‌گردد، تابعی از غلظت آن و دما می‌باشد. برای توضیح حالت تعادلی بین فاز مایع و تغلیظ گونه در سطح جامد از معادلات جذب در حالت هم‌دمای یعنی ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. ایزوترم جذب، نوعی توضیح ریاضی وابستگی جذب و غلظت ماده جذب شده در درجه حرارت ثابت می‌باشد. به عبارت دیگر، رابطه تعادلی بین مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب (q_e) و غلظت تعادلی همین ماده در محلول (C_e) در دمای ثابت ایزوترم جذب می‌باشد. معادلات مختلفی برای بیان ارتباط جذب گونه‌ها بر جاذب‌های مختلف وجود دارد. برای هر سیستم نوعی، با انجام آزمایشات مشخص می‌شود کدام معادله می‌تواند به عنوان ایزوترم جذب مورد استفاده قرار گیرد. دو معادله که بیش از سایر معادلات در توصیف ایزوترم‌های جذب سیستم‌های جامد-مایع کاربرد دارند، معادلات لانگمویر و فرندلیچ هستند [۴۸-۴۶].

در مدل لانگمویر فرض می‌شود که جریان جذب سطحی شیمیایی سرانجام به تشکیل یک لایه تک مولکولی بر روی سطح جاذب منجر شود و منحنی همدمای جذب سطحی از بررسی تعادلی بدست می‌آید که میان آنالیت و تک لایه‌ای که بطور ناتمام تشکیل یافته، برقرار شده است. معادله لانگمویر می‌تواند به صورت رابطه ۱ تعریف شود [۴۶]:

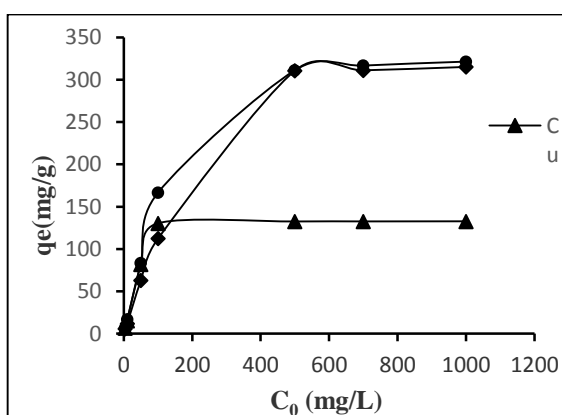
$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$



شکل ۷: بررسی اثر pH بر کارایی استخراج مس، سرب و نقره.

۳-۷- بررسی اثر غلظت یون بر ظرفیت جذب جاذب

به این منظور، محلول‌هایی با غلظت ۲ تا 1000 mgL^{-1} از مس، سرب و نقره تهیه شد و ۲۵ mL از این محلول‌ها با ۱۵ mg از جاذب نانو صفحه‌های اکسیدروی اصلاح شده به مدت ۳۰ min در تماس قرار گرفت. سپس محلول‌ها صاف شده و غلظت محلول زیر صافی بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری گردید.



شکل ۸: بررسی اثر غلظت یون‌ها بر ظرفیت جذب جاذب نانوذرات اکسیدروی اصلاح شده.

در شکل ۸ تغییرات مقدار گونه جذب شده بر واحد وزن جاذب (q_e) نسبت به غلظت اولیه یون‌ها در محلول نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که در یک مقدار ثابت از جاذب، مقدار یون جذب شده بر روی جاذب با افزایش غلظت اولیه محلول حاوی یون‌ها، افزایش می‌یابد. اما در مقادیر بالاتر از یک حد مشخص، یون بیشتری جذب نخواهد شد زیرا در غلظت‌های کمتر، افزایش غلظت‌های

جدول ۱: پارامترهای مختلف ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب فلزات مس، سرب و نقره بر روی جاذب اکسید روی اصلاح شده.

پارامترهای ایزوترم جذب لانگمویر			پارامترهای ایزوترم جذب فروندلیچ			پارامترهای ایزوترم جذب تمکین			یون‌ها
R^2	$K_L (\frac{L}{mg})$	$q_m (\frac{mg}{g})$	R^2	n	$k_f (\frac{L}{g})$	R^2	B	K_t	
۰/۹۹۹۸	۰/۲۸۹	۱۳۵/۱۳	۰/۷۸۷۵	۳/۰۳۷	۲۱/۴۳۳	۰/۸۶۸۲	۱۳/۸۰۷	۴۴/۲۵	Cu^{2+}
۰/۹۹۵۷	۰/۰۱۷	۳۳۳/۳۳	۰/۹۷۱۵	۱/۸۷۹	۱۱/۵۱۵	۰/۸۶۳۸	۳۷/۴۷۶	۲/۳۳	Pb^{2+}
۰/۹۹۹۸	۰/۸۱۵	۳۲۲/۵۸	۰/۸۶۰۹	۹/۳۳۷	۱۶۳/۱۵۴	۰/۹۴۷۹	۲۰/۶۱۲	۹۴۱۴/۴	Ag^+

فروندلیچ به شکل لگاریتمی و خطی به صورت رابطه (۳) در می‌آید [۴۷].

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (3)$$

برای رسم ایزوترم جذب فروندلیچ باید در $\ln C_e$ در برابر $\ln q_e$ رسم شود. ضرایب همبستگی بدست آمده از برازش داده‌ها با استفاده از ایزوترم فروندلیچ نشان دهنده نامطلوب بودن این مدل در تشریح رفتار جذب مس، سرب و نقره بر روی جاذب مورد نظر می‌باشد. در جدول ۱ به پارامترهای مختلف ایزوترم جذب فروندلیچ برای حذف یون‌های مذکور بر روی جاذب نانو صفحه اکسید روی اصلاح شده اشاره شده است.

ایزوترم تمکین سرریعا فعل و انفعالات بین جاذب و جذب شونده را مدنظر قرار می‌دهد. مدل فرض می‌کند که گرمای جذب سطحی تمامی مولکول‌ها در لایه جذبی به شکل خطی کاهش می‌یابد. شکل خطی ایزوترم تمکین به صورت زیر بیان می‌شود [۴۸]:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (4)$$

K_t ثابت تعادل جذب (L/mg) و مرتبط با حداکثر انرژی پیوند است. B مرتبط با گرمای جذب است و $B = RT/b$ که R ثابت گازها ($8.314 J/mol k$) و $T(K)$ دمای مطلق است.

که در آن q_m حداکثر فضای موجود برای جذب یا ظرفیت جذب، C_e غلظت تعادلی، k_L ثابت تعادل و q_e مقدار گونه جذب شده بر واحد وزن جاذب است. فرم خطی رابطه ۱ به صورت رابطه ۲ خواهد بود:

$$C_e/q_e = 1/k_L q_m + C_e/q_m \quad (2)$$

طبق رابطه ۲، اگر تغییرات C_e/q_e نسبت به C_e رسم شود، خطی خواهد بود که از شیب آن q_m و از عرض از مبدا آن k_L را می‌توان بدست آورد. وضعیت خطی منحنی هم دمای لانگمویر ($R^2 = 0.999$) نشان دهنده تبعیت پدیده جذب سطحی از الگوی لانگمویر می‌باشد. با توجه به مقدار q_m که نشان دهنده حداکثر ظرفیت جذب جاذب می‌باشد، مشخص می‌گردد که این جاذب ظرفیت جذب نسبتاً خوب حدود ۳۳۳، ۱۳۵ و ۳۲۳ mg/g به ترتیب برای سرب، مس و نقره دارد. طبق مدل لانگمویر مقادیر R^2 ، q_m و K_L برای جذب یون‌های مس، سرب و نقره بر روی اکسید روی اصلاح شده محاسبه گردید و نتایج در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

طبق مدل فروندلیچ، مقدار ماده جذب شده، تابع مشخصات ماده جذب شونده، غلظت آن در محلول و همچنین دما می‌باشد. این مدل با فرض جذب روی سطوح غیر یکنواخت همراه با برهمکنش بین مولکول‌های حل شونده و توزیع غیر یکنواخت گرمای جذب بر سطح مشتق شده است. ایزوترم

جدول ۲: پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون‌های مس، سرب و نقره بر روی جاذب نانو اکسید روی اصلاح شده.

Adsorbents	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)		
			288(K)	298(K)	313(K)
Cu ²⁺	۱۳/۷۱	۰/۰۵۶	-۲/۴۳	-۲/۹۹	-۳/۵۵
Pb ²⁺	۲۳/۶۹	۰/۰۸۴	-۰/۶۵	-۱/۵۰	-۲/۳۴
Ag ⁺	۱۵۴/۶۴	۰/۵۷	-۱۰/۰۶	-۱۵/۷۷	-۲۱/۴۹

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (۶)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (۷)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۸)$$

که در آنها q_e مقدار یون جذب شده بر روی جاذب و C_e غلظت تعادلی جذب شونده باقیمانده در محلول می باشد. R ثابت گازها، T دما بر حسب کلون است. طبق معادله ۸ می توان آنتالپی (ΔH°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) فرآیند را با رسم نمودار $\ln K$ نسبت به $\frac{1}{T}$ محاسبه کرد. انرژی آزاد گیبس (ΔG°) نیز طبق معادله فوق قابل محاسبه می باشد.

پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به فرآیند جذب فلزات مس، سرب و نقره بوسیله جاذب نانوصفحه اکسید روی اصلاح شده محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می دهند که تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) برای جذب هر سه یون فلزی بر روی جاذب مذکور منفی می باشد. منفی بودن انرژی آزاد گیبس نشان دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب بر روی نانو صفحه اکسید روی اصلاح شده می باشد. تغییرات آنتالپی (ΔH°) برای فرآیند جذب هر سه یون مس، سرب و نقره بر روی این جاذب مثبت بوده است و این نشان می دهد که فرآیند گرماگیر می باشد. گرماگیر بودن فرآیند باعث افزایش سرعت جذب در دماهای بالا می گردد. همان طور که مشاهده می شود، تغییرات آنتروپی (ΔS°) نیز در این فرآیند برای هر سه یون مس،

ثابت های ایزوترم تمکین (B, K_t) از شیب و عرض از مبدا نمودار q_e در مقابل $\ln C_e$ بدست می آیند. ضرایب همبستگی بدست آمده از برازش داده ها با استفاده از ایزوترم تمکین نیز نشان دهنده نامطلوب بودن این مدل در تشریح رفتار جذب مس، سرب و نقره بر روی جاذب مورد نظر می باشد. در جدول ۱ به پارامترهای مختلف ایزوترم جذب تمکین برای حذف یون های مس، سرب و نقره بر روی جاذب نانو صفحه اکسید روی اصلاح شده نیز اشاره شده است.

۳-۹- تجزیه و تحلیل ترمودینامیک

تحلیل های ترمودینامیک برای تعیین اینکه مرحله جذب فیزیکی است یا شیمیایی است و آیا خود به خودی است بسیار مناسب می باشد. بدین منظور، محلول هایی با غلظت 100 mgL^{-1} تهیه شد و 25 mL از این محلول ها با 15 mg جاذب مذکور به مدت 30 min در سه دمای 15°C ، 25°C و 35°C در تماس قرار گرفت. سپس محلول صاف شده و غلظت محلول های زیر صافی بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله ای تعیین گردید.

در بررسی رفتارهای ترمودینامیکی جاذب با فلزات مس، سرب و نقره بایستی انرژی آزاد گیبس (ΔG°) را محاسبه کرد تا بتوان رفتار جذب این فلزات را بهتر بررسی کرد. برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی از روابط زیر استفاده می شود:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۵)$$

جدول ۳: بررسی یون‌های مزاحم در استخراج مس، سرب و نقره.

نوع یون اضافه شده	مقدار یون (mgL^{-1})	همان‌طور که از نتایج مشخص است 40 mL از محلول اسید نیتریک 3 M برای بازیابی هر سه یون مناسب است. % استخراج		
		Cu^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}
Cd^{2+}	۱۰۰	۹۸	۹۶	۱۰۰
Zn^{2+}	۳۰	۹۷	۹۵	۹۵
Ni^{2+}	۱۰۰	۹۵	۹۶	۵۷
Ni^{2+}	۵	-	-	۱۰۰
Co^{2+}	۱۰۰	۹۶	۹۷	۳۲
Co^{2+}	۵	-	-	۱۰۰
Cr^{3+}	۱۰۰	۹۵	۹۵	۹۸
Mg^{2+}	۱۰۰	۹۸	۹۵	۸۱
Mg^{2+}	۵۰	-	-	۱۰۰
Ca^{2+}	۱۰۰	۹۶	۹۵	۱۰۰
Na^+	۱۰۰	۹۹	۹۷	۹۵
K^+	۱۰۰	۹۹	۹۸	۹۶

بنابراین اگر هدف بازیابی هم زمان یون‌های مس و سرب و نقره باشد باید از 40 mL محلول اسید نیتریک 3 M استفاده گردد و اگر هدف تنها بازیابی یکی از یون‌ها باشد، با توجه به نوع یون می‌توان از مقادیر کمتر محلول اسید نیتریک هم استفاده کرد.

۳-۱۲- بررسی کاربرد روش در نمونه حقیقی

جهت بررسی امکان کاربرد روش پیشنهادی در نمونه حقیقی، از این روش برای حذف مس، سرب و نقره از پساب آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی یادگار امام خمینی (ره) شهر ری استفاده شد. به دلیل بافت پیچیده نمونه از روش افزایش استاندارد برای اندازه‌گیری استفاده شد. نتایج که در جدول ۵ نشان داده شده‌اند، راندمان حذف قابل قبولی را برای هر سه یون نشان می‌دهند. بنابراین مشخص می‌گردد که جاذب

سرب و نقره مثبت بوده است که بیانگر افزایش بی‌نظمی در لایه مرزی جاذب-محلول می‌باشد.

۳-۱۰- مطالعه اثر مزاحمت سایر یون‌ها

برای بررسی مزاحمت‌ها بر استخراج مس، سرب و نقره تعدادی محلول با حجم 25 mL حاوی 2 mgL^{-1} از یون‌های Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Ag^+ و مقدار مشخص از عامل مزاحم تهیه گردید. سپس به این محلول‌ها مقدار 15 mg جاذب نانو صفحه‌های اکسید روی اصلاح شده اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت 30 min همزده شد و سپس محلول صاف شد و در نهایت غلظت محلول‌های زیر صافی با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تعیین گردید. در این بررسی یون مزاحم به یونی اطلاق می‌شود که باعث تغییری بیش از $\pm 5\%$ در استخراج آنالیت گردد. نتایج در جدول ۳ ارائه شده است و نشان می‌دهند که اغلب یون‌ها، تا غلظت قابل توجهی مزاحمتی در استخراج آنالیت‌ها ایجاد نکرده‌اند. البته حضور یون‌های نیکل، کبالت و منیزیم در غلظت‌های بالا کمی در استخراج سرب مزاحمت ایجاد می‌کند که این مشکل در مقادیر کمتر یون‌های مزاحم وجود ندارد.

۳-۱۱- بررسی نوع و مقدار محلول بازیابی کننده

به منظور انتخاب حلال مناسب برای بازیابی یون‌های مس، سرب و نقره، تعدادی محلول 25 mL حاوی 2 mg L^{-1} از این یون‌ها با 15 mg جاذب نانو صفحه اکسید روی اصلاح شده به مدت 30 min در تماس قرار گرفت و پس از استخراج یون‌ها با جاذب محلول‌ها صاف شدند و کاغذ صافی با مقادیر متفاوتی از محلول‌های با غلظت مختلف اسید نیتریک و تیوسولفات سدیم شسته شدند و غلظت یون‌ها در محلول‌های بازیابی شده با روش جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شدند. نتایج در جدول ۴ خلاصه شده است. البته یون مس با 25 mL و یون نقره با 30 mL از محلول اسید نیتریک 3 M نیز قابل بازیابی می‌باشند.

هیدروپیریمیدین -۲- (ایل) تیو) پروپانوئیک اسید، یک جاذب عالی برای حذف هر سه یون سرب، مس و نقره می‌باشند. بطوریکه ظرفیت جذب آن از اکثر جاذب‌های دیگر مورد بررسی بیشتر بوده [۵۱، ۵۰، ۴۲، ۳۴، ۳۳] و یا به بهترین آنها نزدیک می‌باشد [۴۹، ۵۲]. همچنین زمان تماس لازم برای جاذب پیشنهادی از اغلب جاذب‌های دیگر کوتاهتر است.

جدول ۶: مقایسه جاذب پیشنهادی با برخی جاذب‌های قبلا گزارش شده.

مرجع	زمان تماس	ماکزیم ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)	یون حذف شده	جاذب
۴۲	۳۰ min	۴۷/۶، ۴۵/۸	Pb ²⁺ ، As ⁵⁺	نانو کامپوزیت Zeolite/Zinc Oxide
۴۹	۳۰ min، ۶۰ min، ۶۰ min	۴۷/۶، ۱۱۷/۶، ۱۳۵/۱	Pb ²⁺ ، Cu ²⁺ ، Cd ²⁺	نانو کامپوزیت پوسته هسته ZnO@Chitosan
۵۰	۳ روز	۷۶/۷، ۱۶/۶، ۱۲/۲	Pb ²⁺ ، Cu ²⁺ ، Cd ²⁺	نانو کامپوزیت ZnO/Granular Activated Carbon
۳۴	چند ساعت	۶/۷	Pb ²⁺	نانو صفحات ZnO
۳۳	۲۰ min	۶/۶	Cu ²⁺	نانو کامپوزیت نانولوله‌های کربنی NiO/
۵۱	۶۰ min	۴۹/۵	Ag ⁺	تفاله قهوه
۵۲	۱۰ min	۲۳۸/۱، ۲۰۸/۳، ۱۷۸/۶	Pb ²⁺ ، Cu ²⁺ ، Cd ²⁺	MCM-41 پوشش داده شده با CoFe ₂ O ₄ و پیرازین
کار حاضر	۳۰ min	۳۳۳/۳، ۱۳۵/۱، ۳۲۲/۶	Pb ²⁺ ، Cu ²⁺ ، Ag ⁺	نانو صفحات ZnO اصلاح شده

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق مشخص گردید که ترکیب نانو صفحه اکسید روی اصلاح شده با ۲- ((۶- اکسو-۴- پروپیل-۱، ۶- دی هیدروپیریمیدین -۲- ایل) تیو) پروپانوئیک اسید یک جاذب مناسب جهت حذف سریع و موثر یون‌های سرب، مس و نقره می‌باشد. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که اصلاح سطح

پیشنهادی کارایی خوبی در حذف یون‌های مس، سرب و نقره از نمونه پساب آزمایشگاهی دارد.

جدول ۴: تاثیر نوع، غلظت و حجم حلال

بازیابی کننده بر بازیابی یون‌ها.

نوع محلول بازیابی	حجم محلول بازیابی (mL)	% استخراج		
		Cu ²⁺	Pb ²⁺	Ag ⁺
HNO ₃ (3 M)	۲۰	۹۶	۶۳	۹۳
	۲۵	۹۹	۸۳	۹۵
	۳۰	۹۹	۸۵	۹۸
	۴۰	۹۹	۹۷	۹۸
HNO ₃ (4 M)	۳۰	۱۰۰	۸۷	۷۷
	۴۰	۱۰۰	۱۰۰	۸۶
Na ₂ S ₂ O ₃ (2 M)	۲۵	۷۵	۴۲	۷۴
	۳۰	۷۹	۴۸	۷۸

جدول ۵: نتایج بررسی کاربرد روش پیشنهادی در حذف

یون‌های مس، سرب و نقره از پساب آزمایشگاه.

درصد استخراج	غلظت نهایی پس از حذف (mgL ⁻¹)	غلظت ابتدایی قبل از حذف (mgL ⁻¹)	یون
۹۴/۴ (% ۰/۷)	۰/۱۴	۲/۵۲	Cu ²⁺
۹۷/۲ (% ۰/۹)	۰/۱۸	۶/۴۶	Pb ²⁺
۹۶/۷ (% ۰/۷)	۰/۰۷	۲/۱۶	Ag ⁺

الف RSD% بر اساس سه اندازه‌گیری محاسبه شده است.

۳-۱۳- مقایسه جاذب پیشنهادی با برخی جاذب‌های

قبلا گزارش شده

ماکزیم ظرفیت جذب جاذب و زمان تماس لازم برای حذف کمی یون‌ها در روش پیشنهادی با برخی از روش‌های قبلا گزارش شده مقایسه شد. در انتخاب این جاذب‌ها سعی گردید هم جاذب‌های مشابه دارای نانو ساختار ZnO و هم جاذب‌های با ساختار کاملاً متفاوت گزینش شوند تا مقایسه جامع‌تری انجام گردد. نتایج این بررسی که در جدول ۶ خلاصه شده است، نشان می‌دهند که نانو صفحات ZnO اصلاح شده با ۲- ((۶- اکسو-۴- پروپیل-۱، ۶- دی

- [17] M.B. Lohani, A. Singh, D.C. Rupainwar, D.N. Dhar, *Journal of Hazardous Materials*, **159**, 2008, 626.
- [18] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 2009, 616.
- [19] F. Ghorbani, H. Younesi, *Water and Wastewater*, **68**, 2008, 33.
- [20] A.M. Donia, A.A. Atia, E.M.M. Moussa, A.M. El-Sherif, M.O. Abd El-Magied, *Hydrometallurgy*, **95**, 2009, 183.
- [21] J. Jaramillo, V. Gmez-Serrano, P.M. Lvarez, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 2009, 670.
- [22] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 2009, 440.
- [23] L. Hajiaghbabaei, A. Badaei, M.R. Ganjali, S. Heydari, Y. Khaniani, G. Mohammadi Ziarani, *Desalination*, **266**, 2011, 182.
- [24] L. Hajiaghbabaei, B. Ghasemi, A. Badiei, H. Goldooz, M.R. Ganjali, G. Mohammadi Ziarani, *Environmental Science*, **24**, 2012, 1347.
- [25] L. Hajiaghbabaei, A. Badiei, M. Shojaan M.R. Ganjali, G. Mohammadi Ziarani, P. Zarabadi-Poor, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **92**, 2012, 1352.
- [26] L. Hajiaghbabaei, T. Tajmiri, A. Badiei, M. R. Ganjali, Y. Khaniani, G. Mohammadi Ziarani, *Food Chemistry*, **141**, 2013, 1916.
- [27] G. Vazquez, M. Calvo, M.S. Freire, J. Gonza lez-Alvarez, G. Antorrena, *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 2009, 1402.
- [28] I. Villaescusa, N. Fiol, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, *Water Research*, **38**, 2004, 992.
- [29] B.R. White, B.T. Stackhouse, J.A. Holcombe, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 2009, 848.
- [30] W. Zhongying, S. Alison, J.U. Jeffrey, M. Baoxia, *Journal of Environmental Science and Technology*, **52**, 2018, 9741.
- [31] S. Dubey, S. Banerjee, S. Nath-Upadhyay, Y. Chandra Sharma, *Journal of Molecular Liquids*, **240**, 2017, 656.
- [32] C. Jeon, *Journal of Chemical Engineering*, **34**, 2017, 384.
- [۳۳] حبیب‌اله طیبی، طاهره نوایی‌دیوا، مطالعه جذب سطحی یون مس (II) از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح سطح شده، مجله نانومواد، **۳۵**، ۱۳۹۷، ۱۹۹-۱۸۹.
- [34] X. Ma, Y. Wang, M. Gao, H. Xu, G. Li, *Catalysis Today*, **158**, 2010, 459.
- [35] G.H. Chen, B.S. Fu, C.J. Cai, M.Q. Lu, Y. Yang, S.H. Yi, C. Xu, H. Li, G.S. Wang, T. Zhang, *Transplantation Proceedings*, **40**, 2008, 1485.
- [36] Z.H. Jing, J.H. Zhan, *Advanced Materials*, **20**, 2008, 4547.
- [37] T.P. Chou, Q.F. Zhang, G.E. Fryxell, G.Z. Cao, *Advanced Materials*, **19**, 2007, 2588.
- [38] X.B. Wang, W.P. Cai, Y.X. Lin, G.Z. Wang, C.H. Liang, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 2010, 8582.
- [39] Z. Amini, L. Hajiaghbabaei, A.S. Shahvelayati, *Journal of Elementology*, **23**, 2018, 1179.
- [40] K. Hemalatha, A. Manivel, M.S. Kumar, S.C. Mohan, *International Journal of Biological Chemistry*, **12**, 2018, 1.
- [41] J.H. Lee, B.S. Kim, J.C. Lee, S. Park, *Trans Tech Publications*, 2005, 510.
- [42] A.A. Alswata, M.B. Ahmad, N.M. Al-Hada, H.M. Kamar, M.Z.B. Hussein, N.A. Ibrahim, *Results in Physics*, **7**, 2017, 723.
- [43] Y.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, *Macromolecular Rapid Communications*, **23**, 2002, 676.
- [44] M. Sabbaghan, A. Shahvelayati, E. Bashtani, *Solid State Sciences*, **14**, 2012, 1191.
- [۴۵] شوکا خرم‌فر، نیاز محمد محمودی، مختار آرامی، کمال‌الدین قونجیگ، "رنگبری پساب رنگی نساجی با جاذب طبیعی پوسته تمبر هندی: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب"، نشریه علوم و فناوری رنگ، شماره ۳، ۱۳۸۸، ۸۸-۸۱.
- [46] I. Langmuir, *Journal of American Chemical Society*, **38**, 1916, 2221.
- [47] H.M.F. Freundlich, *Z Physics Chemistry*, **57**, 1906, 385.
- [48] M.I. Tempkin, V. Pyzhev, *Acta Physico-Chimica Sinica. USSR*, **12**, 1940, 327.

نانوذرات کارایی حذف را افزایش داده است و مقدار ۱۵ mg از این جاذب می‌تواند طی مدت ۳۰ min یون‌های سرب، مس و نقره موجود در ۲۵ ml محلول 2 mgL^{-1} را تقریباً بطور کامل حذف کند. محدوده pH قابل استفاده نسبتاً وسیع می‌باشد و امکان بازیابی جاذب با مقدار مشخصی از محلول اسید نیتریک ۳ M وجود دارد. در نهایت مشخص شد که فرآیند جذب از مدل هم‌دمای لانگمویر تبعیت می‌کند و دارای ماکزیم ظرفیت جذب قابل توجه در حدود ۳۳۳، ۱۳۵ و ۳۲۳ mg به ترتیب برای سرب، مس و نقره به ازای هر گرم از جاذب اصلاح شده می‌باشد.

تشکر و قدردانی

تحقیق فوق با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری به اجرا درآمده است. بدینوسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

مراجع

- [1] R. Naseem, S.S. Tahir, *Water Reserch*, **35**, 2001, 3982.
- [2] K.G. Sreejalekshmi, K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 2002, 1506.
- [3] H.B. Elkins, "The Chemistry of Industrial Toxicology", Wiley, New York, 2nd Ed, 1959.
- [4] F.A. Patty, "Industrial Hygiene and Toxicology", Wiley, New York, 2nd Ed, 1967.
- [5] www.Britishmuseum.org.
- [6] F.L. Fu, Q. Wang, *Journal of Environmental Management*, **92**, 2011, 407.
- [7] Y.H. Wang, S.H. Lin, R.S. Juang, *Journal of Hazardous Materials*, **102**, 2003, 291.
- [8] D.W. Connell, C. Birkinshaw, T.F. Dwyer, *Bioresource Technology*, **99**, 2008, 6709.
- [9] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, *Chemical Engineering Journal*, **118**, 2006, 83.
- [10] N. Galil, M. Rebhun, *Water Science and Technology*, **22**, 1990, 203.
- [11] M. Byambaa, E. Dolgor, K. Shiomori, Y. Suzuki, *Journal of Environmental Science and Technology*, **11**, 2018, 1.
- [12] C.C. Femina, S. Senthikumar, A. Saravanan, G. Janetjoshiba, M. Naushad, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 2017, 2782.
- [13] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, *Chemical Engineering Journal*, **323**, 2017, 361.
- [14] T. Jintakosol, W. Nitayaphat, *Materials Research*, **19**, 2016, 1114.
- [15] B.J. Pan, B.C. Pan, W.M. Zhang, L. Lv, Q.X. Zhang, S.R. Zheng, *Chemical Engineering Journal*, **151**, 2009, 19.
- [16] S. Sen-Gupta, K.G. Bhattacharyya, *Environmental Management*, **87**, 2008, 46.

[51] C. Jeon, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**, 2017, 384.
[52] N. Kanani, M. Bayat, F. Shemirani, J.B. Ghasemi, Z. Bahrani, A. Badieli, *Research on Chemical Intermediates*, **44**, 2018, 1689.

[49] A.H.A. Saad, A.M. Azzam, S.T. El-Wakeel, B.B. Mostafa, M.B. Abd El-latif, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **9**, 2018, 67.
[50] Y. Kikuchi, Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto, *Carbon*, **44**, 2006, 195.