



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

Research Article

Designing a Technique for the Induction Movement of Nanoparticles for the Extraction and Measurement of Cadmium (II), Mercury (III), and Lead (II) in Environmental Samples using Alumina Modified With Chitosan

Seyed Mosayeb Daryanavard^{*✉}, Seyed Hassan Daryanavard[✉], Vahid Ameri Siyahooyi[✉]

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hormozgan, Bandar-Abbas, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 2/Sep/2022

Revised: 14/Nov/2022

Accepted: 3/Dec/2022

Keywords:

Heavy metal, Cadmium, Lead, Mercury, Alumina, Chitosan

ABSTRACT

Contamination of water environments with heavy metals and dyes as a result of industrial wastewater discharge is one of the most serious environmental problems. In this research, nano-alumina coated with chitosan was used to remove heavy metal cations of cadmium (II), mercury (III), and lead (II) from water and industrial wastewater samples. The dynamic method was used to remove the pollutants and the effect of the sample, the flow rates of the samples and absorbent detergent, and the type of absorbent detergent for recovery were studied. Since alumina nanoparticles are considered one of the most important pollutant absorbers, the placement of chitosan on its surface increases efficiency due to the formation of a complex with metal ions. In this research, alumina nanoparticles modified with chitosan, which are non-magnetic adsorbents, have been used, and when placed in a strong high-frequency magnetic field, they instantly become magnetic and return to their original state. With this action, in industrial application, the wastage of nano adsorbent is prevented and high efficiency is obtained. Synthetic nanoparticles were examined by SEM, FTIR, and XRD methods. The maximum absorption of pollutants at pH = 6, amount of adsorbent 0.03 g, speed of passing the solution through the column 5 ml/min, nitric acid 2 M as eluent, solution volume 150 mL as the optimal volume for pre-concentration and flow rate 4 ml/min for The detergent was obtained. The adsorption capacity of nano alumina modified with chitosan for cadmium, mercury, and lead ions was obtained as 4.91, 4.73, and 4.15 mg/g, respectively. In this project, a flame atomic absorption spectrometer was used to measure the number of metal ions before and after the removal process. The obtained data showed that the proposed method successfully removes target heavy metals in industrial wastewater samples.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.28275.2097>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: daryanavard@hormozgan.ac.ir

How to cite this article: Daryanavard, S. M., Daryanavard, S. H., & Ameri Siyahooyi, V. (2023). Designing a technique for the induction movement of nanoparticles for the extraction and measurement of cadmium (II), mercury (III), and lead (II) in environmental samples using alumina modified with chitosan. *Applied Chemistry*, 18(68), 123-144. (in Persian)

طراحی تکنیکی برای حرکت القایی نانوذرات جهت استخراج و اندازه‌گیری کادمیوم

(II)، جیوه (III) و سرب (II) در نمونه‌های زیست‌محیطی با استفاده از آلومینای

اصلاح‌شده با کیتوسان

سید مصیب دریانورد*، سید حسن دریانورد، وحید عامری سیاهویی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۶/۱۱ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۸/۲۳ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۹/۰۸

چکیده

آلودگی محیط‌های آبی با فلزات سنگین و رنگ‌ها در نتیجه تخلیه فاضلاب‌های صنعتی یکی از جدی‌ترین مشکلات محیط‌زیست است. در این تحقیق نانو آلومینای پوشیده شده با کیتوسان به منظور حذف کاتیون‌های فلزات سنگین کادمیوم (II)، جیوه (III) و سرب (II) از نمونه‌های آب و فاضلاب‌های صنعتی بکار گرفته شد. از روش دینامیک جهت حذف آلاینده‌ها استفاده شده و اثر نمونه، سرعت‌های جریان نمونه‌ها و شوینده جاذب، نوع شوینده جاذب جهت بازیابی، مورد مطالعه قرار گرفتند. از آنجایی که نانوذرات آلومینا خود یکی از مهم‌ترین جاذب‌های آلاینده بشمار می‌آید، قرارگیری کیتوسان بر روی سطح آن به دلیل ایجاد کمپلکس با یون‌های فلزی باعث افزایش کارایی می‌شود. در این تحقیق از نانوذرات آلومینای اصلاح‌شده با کیتوسان که از جاذب‌های غیر مغناطیسی هستند، استفاده شده است که با قرارگیری در میدان مغناطیسی قوی با فرکانس بالا به صورت لحظه خاصیت مغناطیسی پیدا کرده و مجدداً به حالت اولیه برمی‌گردند. با این اقدام در کاربرد صنعتی از هدر رفت نانو جاذب جلوگیری شده و راندمان بالایی به دست می‌آید. نانوذرات سنتزی توسط روش‌های SEM، FTIR و XRD مورد بررسی قرار گرفتند. بیشینه جذب آلاینده‌ها در $pH=6$ مقدار 0.3 گرم جاذب، سرعت 5 میلی‌لیتر بر دقیقه عبور محلول از ستون، اسید نیتریک 2 مولار به‌عنوان شوینده، حجم محلول 150 mL به‌عنوان حجم بهینه برای پیش‌تخلیظ و سرعت جریان 4 میلی‌لیتر بر دقیقه برای شوینده به دست آمد. ظرفیت جذب نانو آلومینای اصلاح‌شده با کیتوسان برای یون‌های کادمیوم، جیوه و سرب به ترتیب برابر با $4/91$ ، $4/73$ و $4/15$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. در این طرح اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای جهت اندازه‌گیری مقدار یون‌های فلزی قبل و بعد از عمل حذف، مورد استفاده قرار گرفت. داده‌های به‌دست‌آمده نشان داد که روش ارائه‌شده به‌طور موفقیت‌آمیزی باعث حذف فلزات سنگین هدف در نمونه‌های فاضلاب صنعتی می‌شود.

کلمات کلیدی: فلز سنگین، کادمیوم، سرب، جیوه، آلومینا، کیتوسان.

۱- مقدمه

امروزه آلودگی محیط‌زیست نسبت به فلزات سنگین به نحو چشمگیری مورد توجه واقع شده است. خاصیت ماندگاری فلزات و قابلیت تجمع آن‌ها در بدن موجودات زنده، ضرورت کنترل مقدار آن‌ها در محیط‌زیست را بیشتر آشکار می‌سازد. از ویژگی‌های مهم این فلزات که آن‌ها را از سایر آلاینده‌ها سمی متمایز می‌سازد، این است که توسط فرایندهای زیستی تجزیه نمی‌شوند و این مسئله بحران‌های زیست‌محیطی را در پی خواهد داشت [۱]. استخراج فاز جامد مزایای زیادی دارد از جمله مصرف حلال را

کاهش می‌دهد، از نظر قیمت مناسب است و زمان استخراج و آماده‌سازی نمونه کوتاه است، به همین دلیل در تحقیق اخیر به‌طور موفق برای جداسازی و اندازه‌گیری حساس یون‌های فلزی بخصوص در نمونه‌های آب، بکار رفته است [۶-۲].

تکنیک پیشرفته‌تر استخراج فاز جامد، استخراج فاز جامد اصلاح‌شده می‌باشد. اساس این روش شبیه استخراج فاز جامد معمولی است، با این تفاوت که در اینجا ترکیبی که با آنالیت برهمکنش‌پذیر دارد روی فاز جامد قرار می‌گیرد. در این جا نیز فاز جامد درون کارتریج، سرنگ و یا دیسک قرار می‌گیرد [۷]. ماده‌ای که روی جاذب تثبیت می‌شود، معمولاً یک لیگاند آلی است. نکته مهم این است که این ترکیب نبایستی به‌وسیله حلال مورد استفاده شسته شود. این روش بیشتر برای تغلیظ کاتیون‌ها به‌کار می‌رود. هر قدر ثابت تشکیل لیگاند- فلز بیشتر باشد، می‌توان غلظت‌های کمتری را تغلیظ نمود.

آلومینا یکی از جاذب‌های مورد استفاده در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌باشد. عمل جذب توسط آلومینا یک فرآیند فیزیکی-شیمیایی است که طی آن یون‌های موجود در آب ورودی روی سطح اکسیدشده آلومینا جذب می‌شود. گرچه واکنش‌های شیمیایی درگیر در آلومینا در حقیقت نوعی تبادل یون هستند اما آلومینا به‌عنوان یک جاذب نیز در نظر گرفته می‌شود.

کیتین و ترکیب دی استیل شده آن کیتوسان دو پلیمر طبیعی شناخته‌شده‌اند که پس از سلولز فراوان‌ترین پلیمرهای موجود در طبیعت هستند. منابع مختلف کیتین شامل بی‌مهرگان دریایی مانند میگو و خرچنگ، قارچ‌ها، باکتری‌ها، گیاهان، جلبک‌ها، نرم‌تنان، مخمرها و حشرات است [۸].

کیتوسان دارای خواصی هم چون زیست‌سازگاری، ضد باکتری، ضد ویروس، سمی نبودن، عدم ایجاد حساسیت، قابلیت تشکیل فیلم و خاصیت کشش‌پذیری زیاد است. کیتوسان دارای سه گروه فعال آمین، استامیدو، گروه‌های هیدروکسیل اولیه و ثانویه می‌باشد که به ترتیب بر روی اتم‌های کربن شماره دو، سه و شش قرار می‌گیرند. همچنین با حضور گروه‌های هیدروکسیل و آمین در ساختار کیتوسان امکان جذب یون‌های فلزات سنگین توسط نیروی الکترواستاتیک و یا تبادل یونی ایجاد خواهد شد [۸].

در مطالعه‌ای که توسط خدادادی و همکارانش در سال ۲۰۱۳ انجام شد، به بررسی حذف آرسنیک با استفاده از نانو آلومینا به‌عنوان یک روش مقرون‌به‌صرفه و سالم‌تر در محیط‌های آبی پرداخته شده است [۹]. برای این منظور آن‌ها از گاما نانو آلومینای متخلخل با سطح مقطع بالا و با قطری کم در حدود نانومتر استفاده کردند.

سیرستاوا و همکارانش در سال ۲۰۱۱ به بررسی حذف نیکل با استفاده از جاذب نانو آلومینا در محلول‌های آبی پرداختند [۱۰]. آن‌ها بعد از سنتز نانو آلومینا در آزمایشگاه به بررسی خصوصیات آن با استفاده از دستگاه‌های TEM، FTIR و BET آن‌ها بعد از سنتز نانو آلومینا در آزمایشگاه به بررسی خصوصیات آن با استفاده از دستگاه‌های TEM، FTIR و BET پرداخته و مطالعه آن‌ها در مرحله جذب، غلظت‌های اولیه متفاوت، زمان تماس و سرعت اختلاط انجام شد.

رحیم زاده و همکاران در سال ۲۰۱۷ حذف فلزات آلومینیوم، آهن، مس، کبالت، سرب و کادمیم را از پساب توسط نانو کامپوزیت کیتوسان-رس بررسی کردند [۱۱]. همچنین پرویزی و زواره در سال ۲۰۱۶ از نانوجاذب کیتوسان اصلاح شده با مس برای حذف فسفات از آب های طبیعی استفاده کردند [۱۲]. رونیاسی و همکاران در سال ۲۰۱۸ حذف فلزات کادمیم و سرب از محلول های آبی با استفاده از نانو صفحات اکسید گرافن را انجام دادند [۱۳].

هدف از انجام این طرح جداسازی برخی از یون های فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی با به کارگیری جاذب اصلاح شده آلومینا-کیتوسان می باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده

تمام مواد شیمیایی استفاده شده از بالاترین درجه ی خلوص تجزیه ای برخوردار بوده و از شرکت مرک، خریداری شده اند. ظروف شیشه ای قبل از استفاده در محلول اسید نیتریک 10% (v/v) غوطه ور شده و سپس با استفاده از آب دو بار تقطیر شستشو داده شدند. از آب دو بار تقطیر برای تهیه محلول ها، رقیق کردن و شستشو استفاده گردید. نانو ذرات آلومینا، سایز متوسط 40 nm، نوع گاما، کروی شکل با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت آلمانی پلاسماکم GmbH خریداری شد.

محلول مادر سرب (II)، کادمیوم (II) و جیوه (II) با غلظت 1000 mg L^{-1} با حل کردن مقدار مناسب نمک نیترات این فلزات در آب دو بار تقطیر تهیه گردید و محلول های آزمایشی با غلظت دلخواه توسط رقیق سازی محلول مادر با آب دو بار تقطیر آماده شد.

به منظور تعیین و مشاهده سایز، مرفولوژی و ساختار نانوذرات سنتزی و تجاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX, Philips Netherland) استفاده گردید. ساختار کریستالی مواد سنتزی با استفاده از یک دستگاه پراش پرتو X (XRD) مدل (38066 Riva, d/G.Via M. Misone, 11/D (TN) Italy) در دمای اتاق تعیین گردید. به منظور اندازه گیری کاتیون های فلزی از دستگاه جذب اتمی شعله شیمادزو ژاپن، مدل AA-670/GV-7 مجهز به یک تصحیح کننده زمینه دوتریم و لامپ هالو کاتد مناسب و شعله استیلن- هوا استفاده شد. طول موج های جذبی و سایر تنظیمات برای اندازه گیری هر عنصر با استفاده از راهنمای دستگاه انجام شد. طیف FT-IR برای شناسایی گروه های عاملی و پیوندهای شیمیایی نشسته بر روی نانو ذرات آلومینا و نانوذرات مگمیت و مگنتیت به وسیله اسپکترومتر مادون قرمز تبدیل فوریه پرکین المر مدل اسپکترام ۱۰۰ ثبت گردید.

برای اندازه گیری pH محلول ها از pH متر مدل ۷۱۳ ساخت شرکت مترام سوئیس استفاده شد. برای تنظیم سرعت جریان محلول های نمونه و شوینده از پمپ پرستالتیک شرکت ایسماتک سوئیس مدل MCP, ISM404B استفاده شد. در تهیه نانو

ذرات از حمام فراصوت با توان ۱۰۰ وات مدل (DSA100-SK2, Korea) استفاده شد. از سانتریفیوژ، هیتر، شیکر، حمام آب گرم و ترازو با دقت چهار رقم اعشار برای موارد موردنیاز استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ اصلاح‌شده با کیتوسان برای حذف هم‌زمان برخی از کاتیون‌ها

برای آماده‌سازی جاذب ابتدا ۲ گرم از نانوذره آلومینای خریداری‌شده ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه شد (مخلوط ۱). محلول کیتوسان با حل کردن ۰/۴ گرم کیتوسان خریداری‌شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک/آب (۹۵/۵ حجمی/حجمی) تهیه شد و به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد [۱۴]. در ادامه محلول کیتوسان تهیه‌شده به آرامی به مخلوط در حال هم خوردن آلومینا اضافه شد. سوسپانسیون حاصله به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد توسط همزن مغناطیسی هم زده شد تا تبخیر شدن حلال به‌طور کامل صورت بگیرد. پس از تبخیر حلال نانوذرات اصلاح‌شده با آب دو بار تقطیر شسته و در هوا خشک شدند و برای آزمایش‌ها بعدی در بطری‌های درب بسته نگهداری شدند [۱۵].

۲-۳- آماده‌سازی ستون

ستون استفاده‌شده برای پیش‌تغلیظ آنالیت‌ها به‌وسیله فشرده کردن ۰/۰۵ گرم از جاذب نانو آلومینای اصلاح‌شده با کیتوسان در یک لوله پلی‌تترافلورو اتیلن (PTFE) به قطر داخلی ۷ میلی‌متر و طول ۳ سانتی‌متر تهیه شد. یک مقدار کم از پنبه یا پشم‌شیشه روی صفحه‌ستون قرار داده شد تا از هدر رفتن جاذب در طول عبور نمونه جلوگیری شود. آلومینای اصلاح‌شده با کیتوسان به‌وسیله عبور محلول شاهد قبل از هر استفاده آماده می‌شد. بعد از هر آزمایش ستون با آب دو بار تقطیر شسته شده و برای آزمایش بعدی نگهداری می‌شد.

۲-۴- روش استاتیک در فرآیند پیش‌تغلیظ

یک سری از محلول‌های نمونه شامل کادمیوم، جیوه و سرب به داخل یک بشر انتقال داده شد. pH محلول با اضافه کردن HCl و یا NaOH با غلظت ۰/۱ تا ۰/۰۱ مولار بر روی ۷/۰ تنظیم شد. سپس از روی جاذب در دمای اتاق، عبور داده شد و یون‌های فلزی نگاه داشته شده بر روی جاذب با محلول مخلوط ۲ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۲/۰ مولار شسته شد. برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلزی در محلول شویس از اسپکترومتری جذب اتمی شعله استفاده شد.

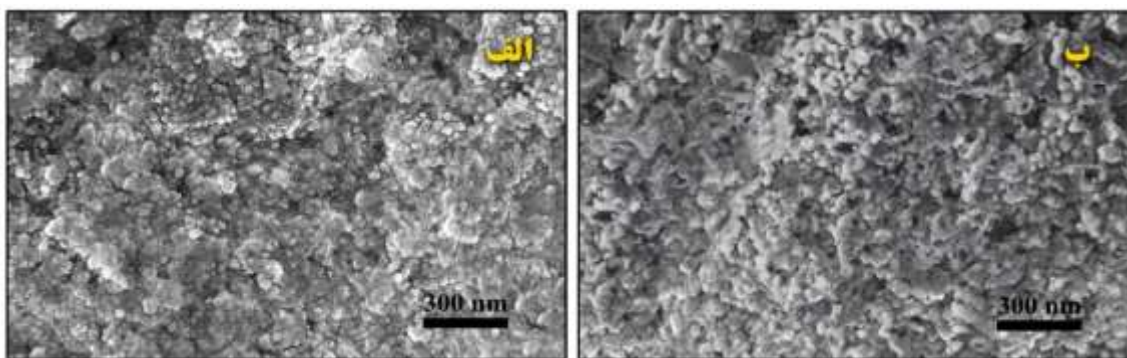
۲-۵- آماده‌سازی نمونه‌های آبی

نمونه‌های فاضلاب با استفاده از یک نمونه‌بردار پلی‌پروپیلنی از یکی از شهرک صنعتی جمع‌آوری شدند و سپس به یک ظرف پلی‌پروپیلنی تمیز انتقال داده شدند. در آزمایشگاه محتویات آلی نمونه‌های فاضلاب در حضور ۳۰ (W/V) H_2O_2 و اسید نیتریک غلیظ اکسید شدند. ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد و در یک ظرف پلی‌پروپیلنی دیگر تا

زمان آنالیز ذخیره شد. پس از آن pH بر روی ۶ تنظیم شد و برای آنالیز به کار گرفته شد. بر روی ۶ تنظیم شد و برای آنالیز به کار گرفته شد.

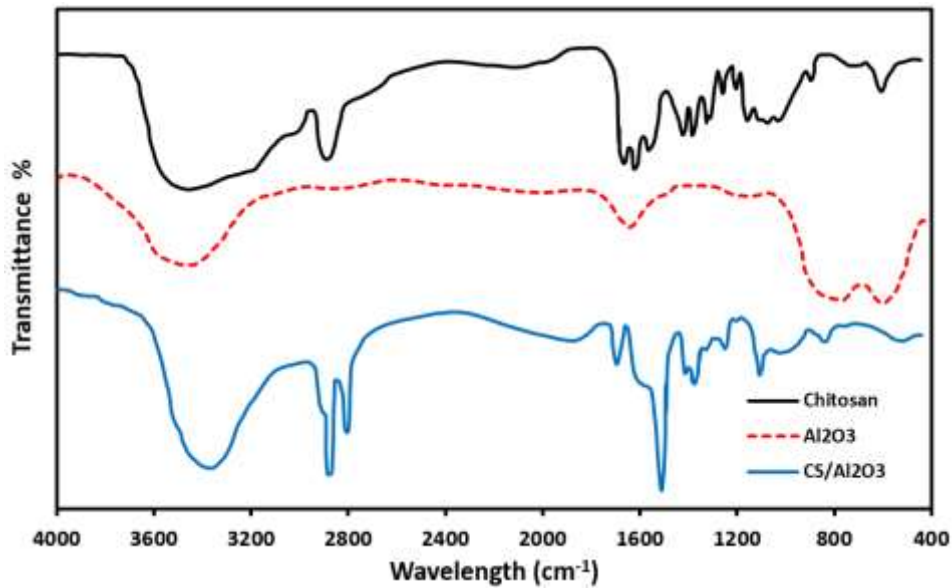
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- حذف هم‌زمان یون‌های فلزات سنگین از محیط آبی با استفاده از نانوالومینا اصلاح شده با کیتوسان
کیتوسان به‌عنوان یک واکنشگر بسیار مهم در شیمی برای واکنش با یون‌های فلزی مطرح است. در این مطالعه نانوذرات آلومینا اصلاح شده با کیتوسان به روش شیمیایی به‌عنوان یک فاز جامد برای حذف یون‌های فلزات سنگین کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II) بکار گرفته شد. رفتار جذبی آنالیت‌ها و شرایط تجربی برای فرآیند حذف به‌طور کامل مطالعه شد. این سیستم جذب، مزایای زیادی از جمله عدم تولید آلاینده ثانویه و قابل بازیافت بودن را دارد.
سطوح و ساختار مورفولوژی نانوذرات آلومینا به‌وسیله تصویر SEM در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است نانوذرات آلومینا برهنه (اصلاح نشده) دارای شکل کروی هستند. پس از فرآیند اصلاح جاذب، قطر نانوذرات اصلاح شده در مقایسه با حالت اصلاح نشده افزایش یافته است. این تغییر سایز نشان می‌دهد که نانوذرات آلومینا به‌طور کامل با کیتوسان پوشیده شده است. همچنین فرآیند پوشش دهی سطح نانوذرات به‌طور قابل توجهی منجر به انباشتگی (کلوخه شدن) و تغییر در سایز ذرات می‌شود. همچنین این تغییر می‌تواند مربوط به واکنش رخ داده تنها در سطح ذرات باشد و بنابراین تلاش برای آماده‌سازی نانوذرات CS/Al_2O_3 در این آزمایش نتیجه‌بخش بوده است.



شکل ۱- تصویر SEM نانوذرات آلومینا (الف) و نانوذرات آلومینای اصلاح شده (ب)

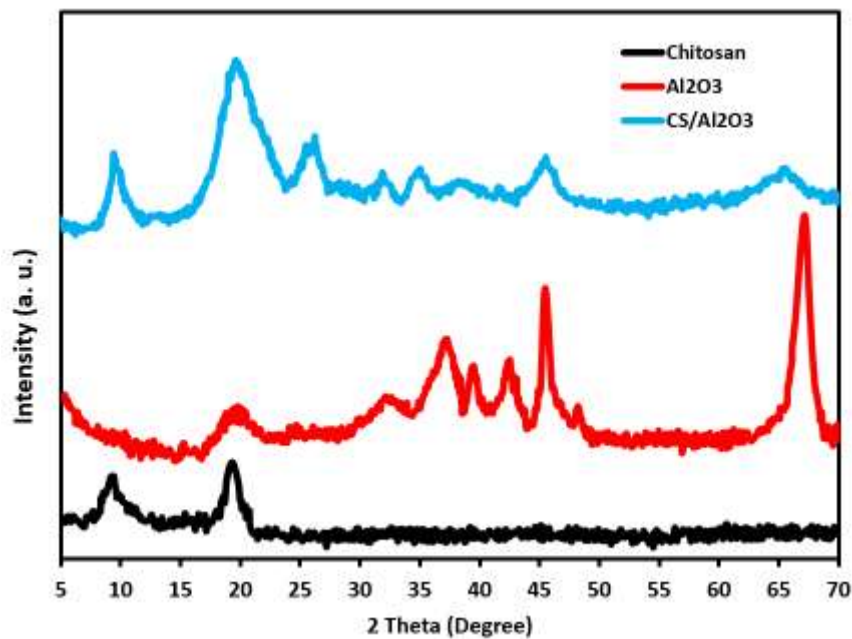
طیف FT-IR آلومینا، کیتوسان و آلومینای اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف مربوط به آلومینا، پیک پهن در ناحیه $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ و پیک ضعیف در 1640 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه $Al-OH$ با سایت‌های بی‌اثر و جذب فیزیکی مولکول‌های آب باشد. ارتعاشات $Al-O-Al$ را می‌توان در 960 cm^{-1} (کششی متقارن)، 800 cm^{-1} (کششی متقارن) و در 590 cm^{-1} (خمشی) مشاهده کرد [۱۶].



شکل ۲- طیف FT-IR آلمینا، کیتوسان و آلمینای اصلاح‌شده

در طیف مربوط به کیتوسان، پیک پهن در ناحیه 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی OH و NH می‌باشد. چیک مشاهده‌شده در ناحیه 2900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه CH موجود در CH و CH₂ می‌باشد. پیک‌های مشاهده‌شده در 1640 cm^{-1} و 1560 cm^{-1} به ترتیب مربوط به آمید نوع I و II در کیتوسان می‌باشد. پیک ظاهرشده در 1370 cm^{-1} و 1150 cm^{-1} به ترتیب مربوط به NH و CO می‌باشد [۱۷].

طیف مربوط به CS/Al₂O₃ همه‌ی پیک‌های مربوط به کیتوسان را نشان می‌دهد با این تفاوت که پیک مربوط به آمید I شدت کمتری نسبت به پیک اصلی در کیتوسان دارند. همچنین افزایش شدت و ظاهر شدن پیک مربوط به آمید II در طول موج پایین‌تر نشان‌دهنده سنتز نانو کامپوزیت CS/Al₂O₃ می‌باشد [۱۸].



شکل ۳- طیف XRD آلومینا، کیتوسان و آلومینای اصلاح شده

روش XRD قابلیت بالایی در آنالیز ترکیب‌های مختلف از جمله نانوذرات، رنگ‌دانه‌ها، آجر و غیره را دارد. برای آنالیز، هر نمونه ابتدا به صورت پودر بسیار ریز درآمده و در معرض بمباران پرتوهای اشعه ایکس با طول موج ۰/۱-۱۰۰ آنگستروم قرار داده می‌شود. حاصل کار یک دیفراکتوگرام یا الگوی پراش است. هر نمونه بلورین الگوی پراش منحصر به فردی دارد که مقایسه آن با الگوهای پراش استاندارد، نوع ترکیب شناسایی می‌شود. میزان نمونه مورد نیاز برای هر آنالیز بسته به نوع نمونه بین ۰/۵ تا ۳ گرم است. با توجه به مقدار نمونه از روش لام یا قرص‌سازی استفاده شود. نتایج نهایی به صورت کیفی ارایه می‌گردد. طیف XRD آلومینا، کیتوسان و آلومینای اصلاح شده در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. الگوی XRD مربوط کیتوسان پیک‌هایی در زاویه‌ی حدود ۹ و ۱۹ درجه و طیف مربوط به آلومینا پیک‌هایی در زاویه‌های ۳۷، ۴۰، ۴۲، ۴۵ و ۶۷ درجه نشان می‌دهد که با گزارش‌ها قبلی مطابقت دارد.

طیف مربوط به CS/Al₂O₃ دو پیک در زاویه‌ی ۱۰ (۲۲۰) و ۲۰ (۳۱۱) که مربوط به کیتوسان می‌باشد و شدت آن از پیک‌های موجود در الگوی کیتوسان بیشتر است را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در زاویه ۶۵ درجه (۲۲۲) مربوط به نانوذره آلومینا بوده که شدت آن نسبت به پیک اصلی آلومینا کاهش پیدا کرده است [۱۹].

از طرف دیگر در الگوی XRD مربوط به CS/Al₂O₃ یک پیک جدید در زاویه‌ی ۲۶ درجه (۴۰۰) ظاهر شده است که در طیف‌های مربوط به آلومینا و کیتوسان وجود ندارد و نشان‌دهنده تشکیل فاز جدیدی است. داده‌های به دست آمده در این قسمت نشان از سنتز موفق نانو کامپوزیت CS/Al₂O₃ را دارد [۲۰-۲۱].

۳-۲- بررسی اثر متغیرها و بهینه‌سازی شرایط آزمایش

۳-۲-۱- اثر pH محلول

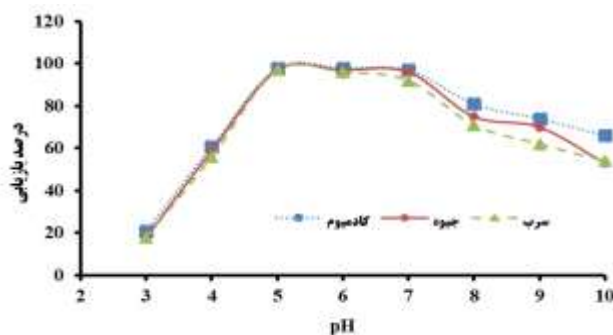
pH فاکتوری مهم و موثر در حذف کاتیون‌ها از محلول آبی است. وابستگی جذب فلز به pH هم به شیمی فلز در محلول و هم به حالت یونیزاسیون گروه‌های عاملی جاذب بستگی دارد که سایت‌های پیوندی قابل دسترس را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

برای بررسی اثر pH محلول نمونه عبور داده‌شده از ستون حاوی ۰/۰۳ گرم جاذب، بر بازداری کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II)، ۲۵mL محلول $20 \mu\text{g L}^{-1}$ کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II) در pH های مختلف با سرعت 3 mL min^{-1} از ستون عبور داده و با ۲mL اسید نیتریک ۲/۰ مولار با سرعت 4 mL min^{-1} شسته شد و جذب مربوط به محلول‌های واجذب توسط دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی اندازه‌گیری کرده و با استفاده از منحنی کالیبراسیون درصد بازیابی را محاسبه می‌کنیم. تنظیم pH محلول با اضافه کردن محلول HCl و NaOH، با غلظت ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار انجام شده است.

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، اثر pH در گستره ۱۰-۳ مورد بررسی قرار گرفت، از آنجاکه کیتوسان در pH زیر ۳ هیدرولیز می‌شود، pH های زیر آن مورد بررسی قرار نگرفت. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش pH میزان بازیابی یون‌های فلزی که با استفاده از منحنی کالیبراسیون درصد بازیابی را محاسبه می‌کنیم (معادله زیر) افزایش یافته و در pH برابر با ۵ الی ۷ به بیشترین مقدار خود می‌رسد و بعد از آن کاهش می‌یابد.

$$\text{درصد بازیابی} = \frac{\text{مقدار آنالیت دست به آمده}}{\text{مقدار آنالیت اولیه}} \times 100$$

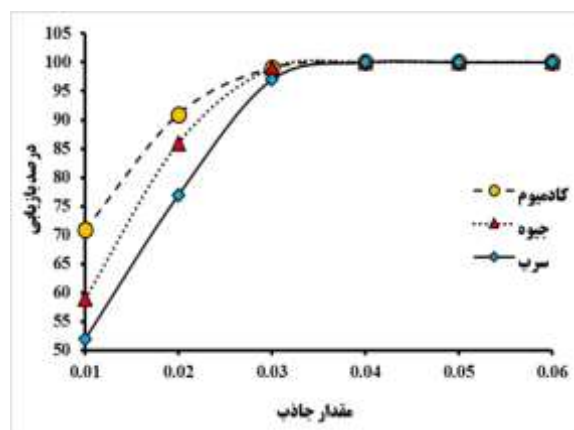
اسیدیته محلول می‌تواند دو اثر متفاوت روی جذب یون‌های فلزی بگذارد. در pH های اسیدی در نتیجه حضور یون‌های H^+ در محیط سبب پروتونه شدن سایت‌های پیوندی مولکول کی لیت شده و در محیط‌های قلیایی می‌تواند باعث تشکیل کمپلکس یا تشکیل رسوب تعداد زیادی از یون‌های فلزی با یون هیدروکسید شود. pH=۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شده است.



شکل ۴- اثر pH بر درصد بازیابی آنالیت‌ها

۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب بر بازیابی

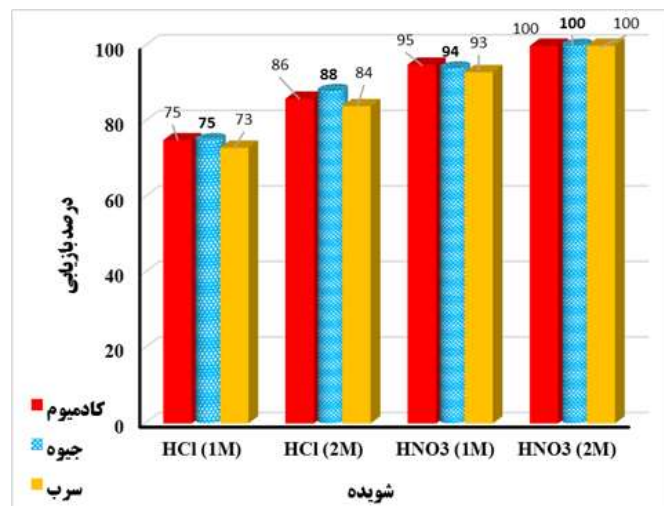
برای بررسی اثر مقدار جاذب بر بازیابی کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II)، ستون‌هایی با مقادیر متفاوتی جاذب از ۰/۰۱-۰/۰۶ گرم تهیه گردید و از هر یک از آن‌ها، تحت شرایط یکسان، ۲۵mL محلول $20 \mu\text{g L}^{-1}$ کادمیم در $\text{pH}=6$ با سرعت mL min^{-1} عبور داده شد و سپس با 2 mL اسید نیتریک ۲/۰ مولار با سرعت 4 mL min^{-1} ستون را شسته و جذب مربوط به محلول‌های واجذب توسط دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی اندازه‌گیری کرده و با استفاده از منحنی کالیبراسیون درصد بازیابی محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است؛ با افزایش وزن جاذب درصد بازیابی افزایش قابل توجهی دارد. با بررسی انجام شده میزان درصد حذف با ۰/۰۳ گرم جاذب سنتز شده برای کادمیم، جیوه و سرب به ترتیب برابر با ۹۹، ۹۹ و ۹۷ درصد می‌باشد. با بکارگیری ۰/۰۴ گرم از جاذب این میزان جذب برای کادمیم، جیوه و سرب به ترتیب برابر با ۹۹/۷، ۹۹/۶ و ۹۹ درصد می‌باشد. با توجه به تغییر بسیار جزئی در میزان جذب با افزایش جاذب و همچنین هزینه‌های مربوط به استفاده بیشتر جاذب میزان ۰/۰۳ گرم جاذب به عنوان بهینه انتخاب شد.



شکل ۵- اثر مقدار جاذب بر بازیابی کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II)

۳-۲-۳- انتخاب شوینده

واجذب یون‌های جذب‌شده بر روی سطح فاز جامد مهم‌ترین مرحله در مطالعات استخراج با فاز جامد می‌باشد. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد جذب یون فلزی در pH های کمتر از ۳/۵ ناچیز می‌باشد، پس می‌توان انتظار داشت که شوینده ایده‌آل خاصیت اسیدی داشته باشد؛ بنابراین غلظت‌ها و حجم‌های مختلفی از اسید نیتریک برای واجذب کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II) جذب‌شده بر روی ستون استفاده شد.

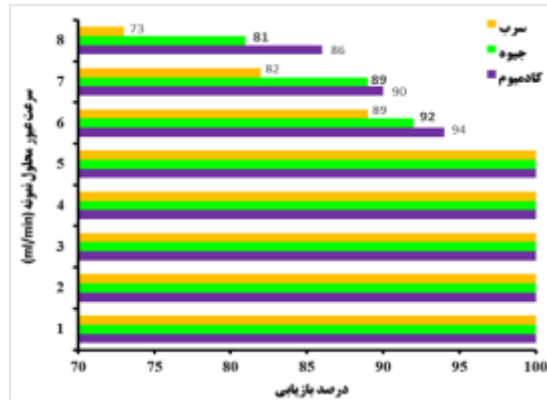


شکل ۶- اثر نوع و غلظت شوینده بر بازیابی کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II)

نتایج نشان می‌دهد که استفاده از اسید نیتریک ۲ مولار به‌عنوان شوینده منجر به بهترین بازیابی می‌شود. همچنین ۲ mL از شوینده برای بازیابی کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II) کافی می‌باشد. بکارگیری نیتریک اسید در آنالیز فلزات به دو دلیل بطور معمول مورد نظر و مطلوب است: اول اینکه نیتریک اسید یک اکسنده مناسب برای حفظ یونهای فلزی در حالت اکسایش آنهاست و دوم اینکه هنگام تجزیه این اسید آنیونی که در محیط آزاد میشود بر خلاف دیگر اسیدهای معمول یون نیترات در محیط آبی آزاد می‌کند که کمترین تمایل به اتصال مجدد به کاتیونهای فلزی را داراست. لذا دلیل بازده واجذب بیشتر در محلول اسید نیتریک نسبت به HCl می‌تواند ناشی از تمایل بیشتر این سه یون فلزات سنگین به تشکیل کمپلکس با آنیون Cl⁻ نسبت به NO₃⁻ و در نتیجه عدم جذب بروی جاذب باشد.

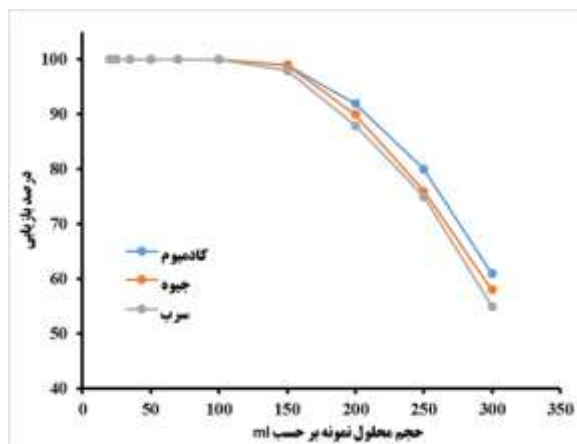
۳-۲-۴- اثر سرعت جریان و حجم محلول نمونه بر بازیابی

در سیستم استخراج با فاز جامد سرعت جریان عبور محلول یونها از ستون، پارامتری بسیار مهم در کنترل زمان جذب و اندازه‌گیری می‌باشد. این اثر با عبور ۲۵ mL محلول $20 \mu\text{g L}^{-1}$ یونهای فلزات سنگین در شرایط بهینه با سرعت 1 mL min^{-1} بررسی شد. همان‌طور که شکل ۷ نشان می‌دهد، بازداري آلاینده تا سرعت 5 mL min^{-1} تغییری نمی‌کند، اگرچه در سرعت‌های بیشتر از 5 mL min^{-1} بازیابی برای هر سه یون کمتر از ۹۵٪ می‌شود، زیرا یونهای آلاینده فرصت کافی برای برقراری تعادل با بستر جاذب را ندارد؛ بنابراین سرعت 5 mL min^{-1} به‌عنوان سرعت بهینه عبور محلول از ستون انتخاب شد.



شکل ۷- اثر سرعت جریان محلول نمونه بر روی بازیابی یون‌های فلزی

به‌منظور تعیین حجم بیشینه محلول نمونه، محلول حاوی $20 \mu\text{g}$ کادمیم (II)، جیوه (II)، و یا سرب (II) در شرایط بهینه و یکسان، از ستون‌های حاوی 0.3g جاذب عبور داده شد، همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود تا حجم 150 mL ، درصد بازیابی بیشتر از 95% برای هر یک از یون‌ها به دست آمد و در حجم‌های بالاتر درصد بازیابی کاهش می‌یابد.

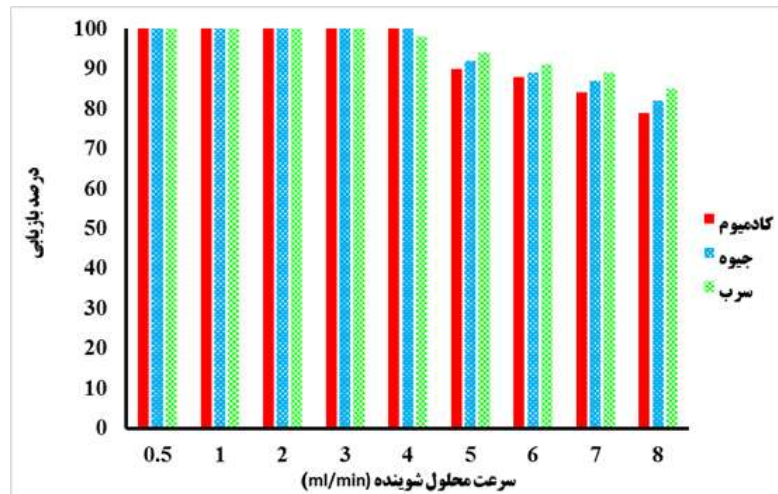


شکل ۸- اثر حجم محلول نمونه بر روی بازیابی کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II)

بنابراین حجم محلول 150 mL به‌عنوان حجم بهینه برای پیش‌تغلیظ کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II) انتخاب گردید. هم‌چنین فاکتور پیش‌تغلیظ، 75 به دست آمد، زیرا 2 mL شوینده در این آزمایش استفاده گردید.

۳-۲-۵- اثر سرعت جریان شوینده بر بازیابی

اثر سرعت جریان عبور شوینده بر واجذب هر یک از یون‌های فلز سنگین باقی‌مانده بر روی سطح جاذب در گستره 1 mL min^{-1} تا 5 mL min^{-1} بررسی گردید. نتایج در شکل ۹ آمده است. در سرعت‌های پایین درصد بازیابی تغییرات ناچیزی دارد، ولی با افزایش سرعت جریان به بیشتر از 4 mL min^{-1} ، به دلیل این‌که شوینده فرصت کافی برای برقراری تعادل با بستر جاذب را ندارد درصد بازیابی کاهش می‌یابد. سرعت جریان 4 mL min^{-1} برای شوینده به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.



شکل ۹- اثر سرعت جریان محلول شوینده بر روی بازیابی

۳-۲-۶- تعیین ظرفیت جاذب

به منظور تعیین ظرفیت جاذب اصلاح شده از روش ناپیوسته استفاده شد. در سه آزمایش مجزا ۵۰ mL محلول آبی حاوی ۲ mg از یون فلزی در pH = ۶ به ۰/۱ g جاذب اصلاح شده در یک بشر اضافه گردید. بعد از یک ساعت به هم خوردن محلول، آن را توسط سانتریفیوژ از جاذب جدا کرده و ۱۰ mL از آن را در یک بالن ژوژه ۱۰۰ mL به حجم رسانده و جذب آن را توسط دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی اندازه‌گیری کرده و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت یون فلزی محاسبه شد. ظرفیت جذب نانو آلومینای اصلاح شده با کیتوسان برای یون‌های کادمیوم، جیوه و سرب به ترتیب برابر با ۴/۹۱ mg g⁻¹، ۴/۷۳ و ۴/۱۵ به دست آمد.

۳-۲-۷- بررسی امکان استفاده مکرر ستون جاذب

پایداری و پتانسیل استفاده مکرر از جاذب به وسیله عبور دادن محلول ۲۵ μg L⁻¹ یون کادمیوم، جیوه و سرب در شرایط بهینه و یکسان از ستون جاذب بررسی شد. کاتیون‌های فلزی جذب شده بر روی جاذب، به وسیله ۲ mL اسید نیتریک ۲ mol L⁻¹ و جذب و توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. سپس برای چندین بار متوالی ستون جاذب توسط فرایندهای جذب و واجذب پی در پی، استفاده شد. درصد بازیابی برای یون فلزی کادمیوم، جیوه و سرب به ترتیب برابر با ۹۵/۴، ۹۵/۲ و ۹۵/۱ درصد و درصد انحراف استاندارد نسبی ۲/۲ الی ۳/۵ درصد برای ۱۰ دور متوالی جذب-واجذب به دست آمد. تحت شرایط آزمایشگاهی فاز جامد اصلاح شده برای ۳۰ روز بدون تغییرات چشمگیر در ظرفیت جاذب قابل استفاده می‌باشد.

۳-۲-۸- منحنی کالیبراسیون

برای مشخص کردن گستره خطی، غلظت‌های متفاوت از محلول کادمیوم، جیوه و سرب تحت شرایط بهینه از ستون عبور داده شد و جذب محلول‌های شستشو اندازه‌گیری شد. منحنی کالیبراسیون در محدوده ۰/۳۲ μg L⁻¹ الی ۲۹ برای حجم محلول اولیه

۱۵۰ mL از نمونه خطی بود و معادله کالیبراسیون $A = 0.0204 C + 0.0095$ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ برای کادمیوم، محدوده $0.39 \mu\text{g L}^{-1}$ الی ۳۱ برای حجم محلول اولیه ۱۵۰ mL از نمونه خطی بود و معادله کالیبراسیون $A = 0.0171 C + 0.0062$ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ برای جیوه، محدوده $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ الی ۳۰ برای حجم محلول اولیه ۱۵۰ mL از نمونه خطی بود و معادله کالیبراسیون $A = 0.0148 C + 0.0073$ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ برای سرب به دست آمد که A جذب خوانده شده توسط جذب اتمی و C غلظت یون فلزسنگین در محلول نمونه برحسب $\mu\text{g L}^{-1}$ است.

۳-۲-۹- محاسبه حد تشخیص روش

برای محاسبه حد تشخیص روش از رابطه $DL=3Sb/m$ استفاده کردیم؛ که DL، Sb و m به ترتیب حد تشخیص، انحراف استاندارد شاهد و شیب منحنی کالیبراسیون می باشد. برای محاسبه حد تشخیص روش ۵ بار محلول شاهد را تحت شرایط بهینه از ستون عبور می دهیم و جذب محلول های شستشو را اندازه گیری می کنیم و با توجه به آن Sb را محاسبه می کنیم. مقدار $0.16 \mu\text{g L}^{-1}$ ، ۰/۱۴ و ۰/۱۱ به ترتیب برای کادمیوم، جیوه و سرب به عنوان حد تشخیص روش گزارش شد. همچنین انحراف استاندارد نسبی متوسط روش (R.S.D.) برای $2 \mu\text{g L}^{-1}$ کادمیوم، جیوه و سرب برابر ۱/۸، ۱/۹ و ۱/۹ درصد برای ۵ بار اندازه گیری به دست آمد.

۳-۲-۱۰- بررسی اثر گونه های مزاحم

بررسی اثر ماتریکس، انتخاب پذیری روش در جذب یون های فلز در رقابت با گونه های مزاحم، برای جذب مناسب بر روی نانو ذرات را نشان می دهد. حضور گونه های مختلف، به خصوص کاتیون ها سبب رقابت آنها با یون های فلزی برای جذب در سطح نانو ذرات می شود. بنابراین لازم است که اثر گونه های مختلف آنیونی و کاتیونی که همراه با یون های فلزات می توانند در محیط های مختلف حضور داشته و بر جذب سطحی آن مؤثر باشند، مورد بررسی قرار گیرد. در این بررسی، حد تحمل برابر مقداری از گونه تعریف شده که منجر به تغییر جذب به اندازه کمتر از ± 5 درصد شود انتخاب شد. اثر بعضی یون های معمول همراه با یون های فلزات مورد بررسی، بر جذب سطحی 25 mL محلول $20 \mu\text{g L}^{-1}$ کادمیم (II)، جیوه (II) و سرب (II) در pH ۶ و ۰/۰۳ گرم نانو ذره مورد بررسی قرار گرفت. در اسپکترومتری جذب اتمی به دلیل اینکه دتکتورها گزینش پذیری و انتخاب پذیری بالایی دارند اثر مزاحمت فقط در مرحله جذب یون های فلزی بر روی نانوذره ممکن است وجود داشته باشد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. نتایج نشان میدهد این روش با این نوع اندازه گیری بسیار گزینش پذیر می باشد.

جدول ۱. اثر یون‌های مختلف در اندازه‌گیری بر جذب سطحی 25mL محلول $20\mu\text{g L}^{-1}$ کادمیوم (II)، جیوه (II) و سرب (II) در شرایط بهینه با استفاده از $\text{CS/Al}_2\text{O}_3$

یون‌های مزاحم	حد تحمل (W/W)	درصد بازیافت		
		جیوه (II)	سرب (II)	کادمیوم (II)
Na^+	۱۰۰۰/۰	۹۸/۰ ± ۰/۰۵	۹۹/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۳
Cl^-	۱۰۰۰/۰	۹۹/۰ ± ۰/۰۲	۹۸/۰ ± ۰/۰۳	۹۹/۰ ± ۰/۰۵
Ca^{2+}	۳۰۰۰/۰	۹۷/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۴	۹۷/۰ ± ۰/۰۵
SO_4^{2-}	۲۰۰۰/۰	۹۹/۰ ± ۰/۰۴	۹۹/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۵
NO_3^-	۵۰۰/۰	۹۷/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۳
Mg^{2+}	۳۰۰۰/۰	۹۸/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۵	۹۹/۰ ± ۰/۰۳
Ni^{2+}	۲۰۰/۰	۹۸/۰ ± ۰/۰۵	۹۷/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۵
Cr^{3+}	۱۲۰/۰	۹۷/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۴	۹۹/۰ ± ۰/۰۵
Fe^{2+}	۸۰/۰	۹۷/۰ ± ۰/۰۴	۹۷/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۴
Co^{2+}	۸۰/۰	۹۸/۰ ± ۰/۰۵	۹۹/۰ ± ۰/۰۴	۹۹/۰ ± ۰/۰۴
Mn^{2+}	۸۰/۰	۹۷/۰ ± ۰/۰۳	۹۸/۰ ± ۰/۰۵	۹۸/۰ ± ۰/۰۵

۳-۲-۱۱- کاربرد روش برای حذف کادمیوم، جیوه و سرب در نمونه‌های سنتزی

به‌منظور ارزیابی توان روش برای جداسازی کادمیوم، جیوه و سرب از نمونه‌های حقیقی، روش برای نمونه‌های متفاوت نظیر آب شهری، آب رودخانه و فاضلاب به‌کاربرده شد. در بخش اول، به نمونه‌های حقیقی آب $1/00$ میلی‌گرم بر لیتر از هر یک از فلزات موردنظر به‌منظور بهتر شدن ارزیابی اثر بافت نمونه‌های حقیقی روی بازده حذف فلزات سنگین تحت شرایط بهینه اضافه شد. به نمونه‌های دوم و سوم مقدار $10/0$ و 30 میلی‌گرم بر لیتر از هر یون فلز سنگین اضافه شد و سپس توسط جاذب حذف شد (جدول ۲، ۳ و ۴).

جدول ۲. درصد حذف برای نمونه‌ی آب شهر با استفاده از CS/Al₂O₃

نمونه	فلز سنگین	مقدار اضافه شده	درصد حذف
		۰/۰	-
	کادمیوم	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۱۰۰
		۳۰/۰	۹۸/۴
		۰/۰	-
آب شیر	جیوه	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۱۰۰
		۳۰/۰	۹۷/۰
		۰/۰	-
	سرب	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۱۰۰
		۳۰/۰	۹۵/۵

جدول ۳. درصد حذف برای نمونه‌ی آب رودخانه با استفاده از CS/Al₂O₃

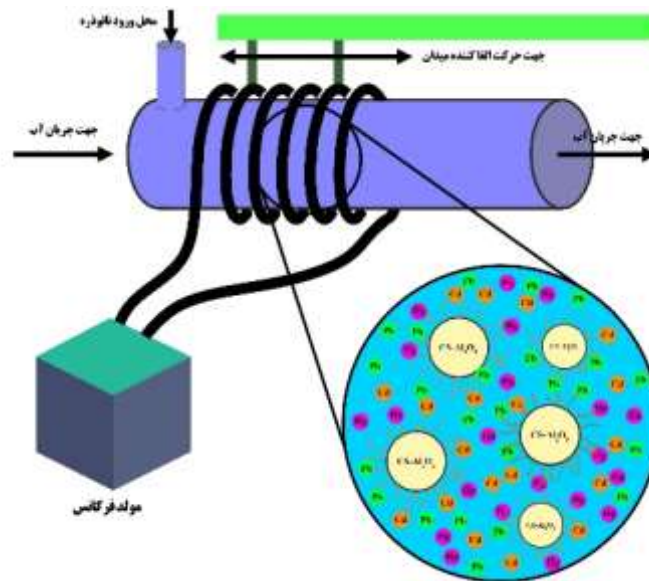
نمونه	فلز سنگین	مقدار اضافه شده	درصد حذف
		۰/۰	-
	کادمیوم	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۱۰۰
		۳۰/۰	۹۷/۳
		۰/۰	-
آب رودخانه	جیوه	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۱۰۰
		۳۰/۰	۹۶/۹
		۰/۰	-
	سرب	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۱۰۰
		۳۰/۰	۹۵/۶

جدول ۴. درصد حذف برای نمونه‌ی فاضلاب با استفاده از CS/Al₂O₃

نمونه	فلز سنگین	مقدار اضافه شده	درصد حذف
		۰/۰	۱۰۰
	کادمیوم	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۹۸/۷
		۳۰/۰	۹۶/۹
		۰/۰	۱۰۰
فاضلاب	جیوه	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۹۷/۶
		۳۰/۰	۹۵/۳
		۰/۰	۱۰۰
	سرب	۱/۰	۱۰۰
		۱۰/۰	۹۶/۷
		۳۰/۰	۹۵/۰

۳-۲-۱۲- طراحی سیستم جهت اعمال حرکت القایی نانو ذرات

به منظور بررسی ایجاد یک سیستم جدید در تصفیه آب و فاضلاب با استفاده از نانو ذرات غیر مغناطیسی، سیستم القا میدان مغناطیسی طراحی شد که با اعمال میدان با فرکانس های بالا باعث مغناطیسی شدن لحظه ای نانو ذرات می شود. این سیستم باعث می شود نانو ذرات بدون فرارگیری فیلتر بر روی جریان نمونه آب بکار برده شود. شکل دستگاه و نحوه عملکرد آن در شکل ۱۰ آورده شده است.



شکل ۱۰- دستگاه القا کننده میدان و نحوه عملکرد آن

۳-۲-۱۳- ساخت دستگاه

به منظور ساخت دستگاه از لوله U-PVC با قطر ۲/۵ سانتی متر و به طول ۱ متر، سیم لاکه با قطر ۳ میلی متر، چسب ترانس، چسب نسوز ترانس و منبع تغذیه که توانایی اعمال جریان حداکثر ۴ آمپر را داشته باشد استفاده شد. ابتدا لوله U-PVC را با اسپری فریت پوشش داده تا لایه ای مواد مغناطیسی روی آن قرار گیرد، به این ترتیب هسته فلزی سیستم آماده می شود. در مرحله دوم سیم لاکه با قطر ۳ میلی متر را به دور لوله U-PVC پوشیده شده می پیچیم به گونه ای که فاصله ای بین سیم ها وجود نداشته باشد و سیم ها در یک لایه پیچیده شود. سیم لاکه را به ۳۰ سانتی متر به دور لوله مورد نظر می پیچیم و روی آن چسب ترانس اعمال می کنیم، استفاده از این چسب به منظور چسباندن سیم های لاکه در کنار هم و عدم تحرک آن ها و همچنین خنک کردن سیم ها در زمان کار می باشد. در مرحله بعد بر روی سیم ها چسب نسوز ترانس چسبانده شد تا به خنک کردن سیم ها کمک کند. با اتصال سیم پیچ به دستگاه منبع تغذیه جریان اعمالی و فرکانس مورد نظر کنترل می شود. نحوه اجرای آزمایش به این صورت می باشد:

در ابتدا ورودی آب به سیستم را باز کرده تا جریان برقرار شود، جریان دستگاه را وصل کرده تا میدان مغناطیسی ایجاد شود. سوسپانسیون آبی از نانوذره که از قبل تهیه شده است از محل مخصوص تزریق، وارد جریان آب می‌کنیم. بعد از مدت زمان ۱۰ دقیقه اعمال میدان مغناطیسی از آب نمونه‌گیری کرده و میزان یون فلزات سنگین را در آن اندازه‌گیری می‌کنیم. در این آزمایش خصوصیت سیستم طراحی شده به صورت جدول ۵ می‌باشد:

جدول ۵. عوامل مورد بررسی دستگاه و مقدار بهینه

ردیف	عامل	گستره	مقدار بهینه
۱	قطر سیم لاکه	۱-۳ میلی‌متر	۳ میلی‌متر
۲	طول سیم پیچ	۵-۴۰ سانتی‌متر	۳۰ سانتی‌متر
۳	فرکانس	۰/۱ الی ۳۰۰ مگاهرتز	۲۰۰ مگاهرتز
۴	جریان	۱-۳ آمپر	۲ آمپر

با اعمال شرایط بهینه که به آن اشاره شد، درصد حذف برای یون‌های کادمیوم، جیوه و کادمیوم به ترتیب برابر با ۹۱/۱، ۸۷/۸ و ۷۳/۷ درصد به دست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کارایی نانو ذرات آلومینای پوشیده شده با کیتوسان (CS/Al_2O_3) به عنوان جاذب برای پیش تغلیظ و حذف یون‌های کادمیوم، جیوه و سرب در نمونه‌های آبی متفاوت می‌باشد. آماده‌سازی جاذب ساده و کم‌هزینه می‌باشد. بیشینه جذب آلاینده‌ها در $pH=6$ ، مقدار 0.03 گرم جاذب، سرعت 5 میلی‌لیتر بر دقیقه عبور محلول از ستون، اسید نیتریک 2 مولار به عنوان شوینده، حجم محلول $150 mL$ به عنوان حجم بهینه برای پیش تغلیظ و سرعت جریان 4 میلی‌لیتر بر دقیقه برای شوینده به دست آمد. ظرفیت جذب نانو آلومینای اصلاح شده با کیتوسان برای یون‌های کادمیوم، جیوه و سرب به ترتیب برابر با $4/91$ ، $4/73$ و $4/15$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. شستشوی ستون فرایند پیچیده و مشکلی نبوده، یون‌های باقیمانده بر روی جاذب به آسانی توسط $2 mL$ اسید نیتریک $2 mol L^{-1}$ شسته می‌شوند و با اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله اندازه‌گیری می‌شوند. مقایسه این روش ساده، سریع، دقیق، با صحت بالا، قابل اطمینان و همچنین دارای فاکتور پیش تغلیظ بالا می‌باشد. در جدول ۶ مقایسه بین جاذب‌های گزارش شده در تحقیقات گذشته و روش ارائه شده آورده شده است که گویای کارآمدی روش موجود می‌باشد.

جدول ۶. مقایسه ظرفیت چند جاذب برای جذب سطحی یون‌های فلزی

مرجع	فاکتور ظرفیت (mg g^{-1})			جاذب
	جیوه (II)	سرب (II)	کادمیم (II)	
[۲۲]	۱۷۹/۲	۳۲۲/۸	۱۱۰/۴	mercapto-modified coal gangue
[۲۳]	۱۸۱/۸۲	۱۴۷/۰۶	۱۱۶/۲۸	Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide
[۲۴]	۴۵/۳	۵۸/۷	۵۲/۴	magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine
[۲۵]	۰/۲۰۹	۱/۶۴۱	۰/۳۴۷	Ulva lactuca
[۲۶]	۲۷/۹۵	۲۳/۰۳	۲۷/۸۳	Fe ₃ O ₄ -GS
روش پیشنهادی	۴۱۵	۴۷۳	۴۹۱	ذرات آلومینای پوشیده شده با کیتوسان (CS/Al ₂ O ₃)

۵-مراجع

- [1] Qin, G., Niu, Z., Yu, J., Li, Z., Ma, J., & Xiang, P. (2021). Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology. *Chemosphere*, 267(1), 129205-129210.
- [2] Hu, T., Chen, R., Wang, Q., He, C., & Liu, S. (2021). Recent advances and applications of molecularly imprinted polymers in solid-phase extraction for real sample analysis. *Journal of Separation Science*, 44(1), 274-309..
- [3] Ashrafi, M., Bagherian, G., Arab Chamjangali, M., & Goudarzi, N. (2018). Removal of brilliant green and crystal violet from mono-and bi-component aqueous solutions using NaOH-modified walnut shell. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 5(1), 95-114.
- [4] Safinejad, A., Goudarzi, N., Chamjangali, M. A., & Bagherian, G. (2017). Effective simultaneous removal of Pb (II) and Cd (II) ions by a new magnetic zeolite prepared from stem sweep. *Materials Research Express*, 4(11), 116104.
- [5] Mehmandost, N., Goudarzi, N., Arab Chamjangali, M., & Bagherian, G. (2022). Removal of methylene blue and crystal violet in binary aqueous solution by magnetic Terminalia catappa kernel shell biosorbent using Box–Behnken design. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(9), 3769-3781.
- [6] Mehmandost, N., Goudarzi, N., Chamjangali, M. A., & Bagherian, G. (2022). Application of random forest for modeling batch and continuous fixed-bed removal of crystal violet from aqueous solutions using Gypsophila aretioides stem-based biosorbent. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 265, 120292.
- [7] Augusto, F., Hantao, L. W., Mogollón, N. G., & Braga, S. C. (2013). New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, 14-23.
- [8] Kou, S. G., Peters, L. M., & Mucalo, M. R. (2021). Chitosan: A review of sources and preparation methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 169, 85-94.

- [9] Yao, S., Liu, Z., & Shi, Z. (2014). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12, 1-8.
- [10] Srivastava, V., Weng, C. H., Singh, V. K., & Sharma, Y. C. (2011). Adsorption of nickel ions from aqueous solutions by nano alumina: kinetic, mass transfer, and equilibrium studies. *Journal of chemical & engineering data*, 56(4), 1414-1422.
- [11] Rahimizadeh, Z., Hamidian, A. H., Hosseini, S. V., (2017). Removing Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Chitosan – *Clay Nanocomposites*. *Journal of Natural Environment*. 69(3), 669-679. (In Persian)
- [12] S. Zavareh, S. Parvizi, (2016). A nanoadsorbent based on Cu(II)- modified chitosan for removal of phosphate from natural water, 1st Iranian applied chemistry seminar, University of Tabriz. Iran.
- [13] Rouniasi, N., Monavari, S. M., Abdoli, M. A., Baghdadi, M., & Karbasi, A. (2018). Removal of heavy metals of cadmium and lead from aqueous solutions using graphene oxide nanosheets process optimization by response surface methodology. *Iranian Journal of Health and Environment*, 11(2), 197-214.
- [14] Ramutshatsha-Makhwedzha, D., Mbaya, R., & Mavhungu, M. L. (2022). Application of activated carbon banana peel coated with Al₂O₃-chitosan for the adsorptive removal of lead and cadmium from wastewater. *Materials*, 15(3), 860.
- [15] Moussout, H., Aazza, M., & Ahlafi, H. (2020). Thermal degradation characteristics of chitin, chitosan, Al₂O₃/chitosan, and benonite/chitosan nanocomposites. *In Handbook of Chitin and Chitosan* (pp. 139-174). Elsevier.
- [16] Mazzieri, V., Coloma-Pascual, F., Arcoya, A., L'Argentièrre, P. C., & Figoli, N. S. (2003). XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. *Applied Surface Science*, 210(3-4), 222-230.
- [17] Pawlak, A., & Mucha, M. (2003). Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica acta*, 396(1-2), 153-166.
- [18] Li, L., Iqbal, J., Zhu, Y., Wang, F., Zhang, F., Chen, W., ... & Du, Y. (2020). Chitosan/Al₂O₃-HA nanocomposite beads for efficient removal of estradiol and chrysoidin from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, 145, 686-693.
- [19] Shete, A. S., Yadav, V. B., Sakhare, S. S., Patil, S. B., Sajane, S. J., Yadav, A. V., & Doijad, R. C. (2015). Enhancement of solubility and dissolution rate of indomethacin by chitosan based solid dispersion technique. *Journal of Current Pharma Research*, 5(2), 1463.
- [20] Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., & Sillanpää, M. (2015). Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 259, 1-10.

- [21] Yahya, M. Z. A., Harun, M. K., Ali, A. M. M., Mohammat, M. F., Hanafiah, M. A. K. M., Ibrahim, S. C., ... & Latif, F. (2006). XRD and surface morphology studies on chitosan-based film electrolytes. *Journal of applied sciences*, 6(15), 3150-3154.
- [22] Shang, Z., Zhang, L., Zhao, X., Liu, S., & Li, D. (2019). Removal of Pb (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution by mercapto-modified coal gangue. *Journal of environmental management*, 231, 391-396.
- [23] Fu, W., & Huang, Z. (2018). Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide for the removal of Cu (II), Cd (II), Pb (II), and Hg (II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration. *Chemosphere*, 209, 449-456.
- [24] Denizli, A., Özkan, G., & Arica, M. Y. (2000). Preparation and characterization of magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine for removal of Cu (II), Cd (II), Pb (II), and Hg (II) from aqueous solutions. *Journal of applied polymer science*, 78(1), 81-89.
- [25] Henriques, B., Rocha, L. S., Lopes, C. B., Figueira, P., Duarte, A. C., Vale, C., ... & Pereira, E. (2017). A macroalgae-based biotechnology for water remediation: simultaneous removal of Cd, Pb and Hg by living *Ulva lactuca*. *Journal of environmental management*, 191, 275-289.
- [26] Guo, X., Du, B., Wei, Q., Yang, J., Hu, L., Yan, L., & Xu, W. (2014). Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water. *Journal of hazardous materials*, 278, 211-220.

