



# حذف یون‌های مس (II) و سرب (II) توسط بنتونیت اصلاح شده با Nd-TiO<sub>2</sub> و برخی پلیمرهای آلی

سوسن صمدی\*<sup>۱</sup> | علی پارسا<sup>۱</sup> | آرزو هادیان<sup>۱</sup> | عاطفه پرتوی مطلق<sup>۱</sup> | سیدامیرعباس ذکریا<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران  
<sup>۲</sup> باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران

**چکیده:** به منظور افزایش ظرفیت جذب، با استفاده از دو پلیمر پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)، نانوکامپوزیت‌های Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/bentonite به روش سل-ژل ساخته شد. میکرو ساختار نانو کامپوزیت‌های سنتزی توسط آنالیزهای XRD، FESEM و EDS مورد بررسی قرار گرفت و ساختار مورد انتظار و تشکیل فاز آناز تیتانیا را تأیید کرد. از نانو جاذب‌های ساخته شده برای حذف دو یون مس (II) و سرب (II) از آب استفاده و پارامترهای مؤثر بر حذف، بهینه‌سازی شدند که عبارت‌اند از: زمان تماس برای نانو کامپوزیت Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/bentonite به ترتیب برابر ۳۰ و ۶۰ ثانیه و مقدار جاذب، pH و دما برای هر دو نانو جاذب به ترتیب برابر ۰/۰۰۵ گرم، ۷ و ۲۵ °C است. بررسی اثر یون‌های مزاحم هیچ تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی راندمان حذف نداشت. مطالعه ایزوترم جذب نشان داد که تمام داده‌های تجربی از مدل ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کنند.

**واژگان کلیدی:** حذف، مس (II)، سرب (II)، بنتونیت، تیتانیا.

susansamadi@iausr.ac.ir

## ۱- مقدمه

آلودگی آب‌ها با یون‌های فلزی سنگین سمی مانند سرب، کادمیوم، جیوه، مس و نیکل حتی در غلظت‌های کم نیز خطرناک بوده و آسیب‌های جدی و گاهی جبران‌ناپذیری را به انسان و طبیعت وارد می‌کنند [۱]. حد مجاز سرب در آب آشامیدنی توسط سازمان‌های مختلف حفظ محیط‌زیست، همچون WHO و EU برابر ۰/۰۱۰ میلی‌گرم سرب بر لیتر، اعلام گردیده است. به‌طور مثال مواجهه شدید با سرب می‌تواند موجب اختلال در عملکرد مغز، تهوع، استفراغ و در موارد مزمن می‌تواند باعث کم‌خونی، انسفالوپاتی، نفروپاتی، فلج و موارد دیگری گردد [۲]. یکی دیگر از فلزات سنگین پراستفاده در صنعت مس است. مقدار مجاز مس طبق قوانین اروپا و آمریکا برای بزرگ‌سالان ۹ میلی‌گرم در روز است [۳].

مقدار بیشتر سبب بیماری‌های مختلف، از جمله: آبریزش بینی، سردرد، اسهال، تبش قلب، آسیب به کبد، کلیه و حتی مرگ می‌گردد [۴]. افزایش جمعیت انسانی و رشد چشمگیر صنعت سبب افزایش آلودگی‌های منابع شده و نیاز به جلوگیری و کنترل آلودگی یون‌های فلزی بیش‌ازپیش احساس می‌شود. لذا تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه صورت گرفته است [۵]. تکنیک‌های مختلفی برای حذف یون فلزات سنگین، شامل: ته‌نشینی، شناورسازی، اکسیداسیون، تبخیر، حذف الکتروشیمیایی، کاهش، تبادل یونی، فیلتراسیون، اسمز معکوس و جذب سطحی، استفاده شده است [۶]. در کشورهای درحال توسعه، روش تصفیه آب باید کم‌هزینه، قابل دسترس و مقرون به صرفه باشد [۷]. به‌طور کلی استفاده از ترکیبات طبیعی مناسب، با توجه به راندمان بالا، سهولت

(SEM) (مدل EM3200) مورد بررسی قرار گرفت. بلورینگی نمونه‌ها توسط الگوهای XRD با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (Philips PW1800) با تابش  $k\alpha$  مس در محدوده  $2\theta = 10-80^\circ$  مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (PG990، انگلستان) برای تعیین غلظت یون‌های فلزی استفاده شد.

## روش آزمایش

برای تهیه نانو جاذب‌ها، ۰/۲۵ گرم پلیمر در ۱۲/۸ mL اتانول مطلق حل شد. سپس ۲ mL TTIP به آن تحت اختلاط شدید اضافه گردید. در مرحله بعد محلولی شامل ۰/۰۴۳۴ گرم نئودیمیوم (III) استات، ۰/۱۲۴ mL آب مقطر، ۰/۰۶۴ mL  $HNO_3$  و اتانول بدون آب آماده گردید. محلول دوم تحت اختلاط شدید به محلول اول  $Nd-TiO_2$  به صورت قطره‌قطره افزوده شد. در این مرحله سل  $Nd-TiO_2$  آماده گردید. ۲ گرم بنتونیت به مدت ۳ ساعت در دمای  $55^\circ C$  قرار گرفت تا ترکیبات آلاینده آلی آن حذف گردد. سپس مقدار مناسبی آب مقطر به آن افزوده شد تا به شکل دوغاب درآید. در این مرحله سل  $Nd-TiO_2$  به صورت قطره‌قطره به دوغاب بنتونیت تحت اختلاط شدید افزوده و به مدت یک ساعت هم زده شد. پس از خشک شدن، نمونه به مدت ۳ ساعت تحت دمای  $50^\circ C$  قرار گرفت تا  $TiO_2$  آمورف به حالت بلوری تبدیل شود. مقدار مناسبی پلیمر (PEG یا PVP) در ۱۰ mL اتانول مطلق حل شده و سپس نانو کامپوزیت  $Nd-TiO_2/Bentonite$  به آن افزوده و هم زده شد. محلول به مدت ۲ ساعت تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت و در دمای  $50^\circ C$  خشک و سپس آسیاب گردید.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی میکرو ساختار نانو کامپوزیت‌ها

تصاویر SEM بنتونیت، نانو کامپوزیت‌های  $Nd-TiO_2/PEG/$  و  $Nd-TiO_2/PVP/Bentonite$  به ترتیب در شکل‌های ۱a، ۱b و ۱c نشان داده شده‌اند. در تصویر ۱a ساختار لایه‌ای بنتونیت به خوبی مشاهده می‌گردد. نانو ذرات تشکیل شده در شکل‌های ۱b و ۱c را می‌توان به  $TiO_2$  ارتباط داد. همان‌گونه که در تصاویر نیز مشخص است،

کاربرد، در دسترس بودن مواد اولیه، سازگاری با محیط‌زیست و مصرف انرژی پایین برای حذف یون فلزات سنگین از آب، ارجح است [۸]. کاربرد، در دسترس بودن مواد اولیه، سازگاری با محیط‌زیست و مصرف انرژی پایین برای حذف یون فلزات سنگین از آب، ارجح است [۸].

کانی‌های رسی توانایی جذب سطحی فلزات سنگین از آب را دارند. رس‌های حاوی مونت موریلونیت که به نام بنتونیت مشهور هستند، به دلیل سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا (CEC) و پایداری فیزیکی و شیمیایی [۹-۱۴] بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. حذف فلزات سنگین با اصلاح بنتونیت توسط فلزات مختلف همچون: آلومینیوم [۱۵]، آهن [۱۶] و تیتانیوم [۱۷] و همچنین اکسیدهای فلزی بهبود یافته است. مقالات متعددی در چند دهه اخیر در ارتباط با اصلاح سطح بنتونیت با  $TiO_2$ ، به دلیل فعالیت فتوکاتالیزوری بالا و همچنین توانایی تیتانیا در جذب سطحی فلزات سنگین، به چاپ رسیده است [۱۸]. نانو ذرات  $TiO_2$  می‌توانند در ساختار بنتونیت متخلخل جای گیرند، این امر می‌تواند از تشکیل دانه‌های ماکروسکوپی ذرات جلوگیری نموده و نانو ذرات  $TiO_2$  را از فرسایش و شستشو محافظت نماید [۱۹].

در این مقاله، به منظور بهبود فرآیند حذف، نانو کامپوزیت‌های جدیدی از  $TiO_2/bentonite$  با دوپ کردن  $Nd^{3+}$  به  $TiO_2$  به منظور انتقال خاصیت فوتوکاتالیستی آن به ناحیه مرئی و افزودن پلیمرهای PEG و PVP، به منظور افزایش ظرفیت جذب، سنتز و عوامل مؤثر بر فرآیند حذف، بررسی و بهینه‌سازی شده است.

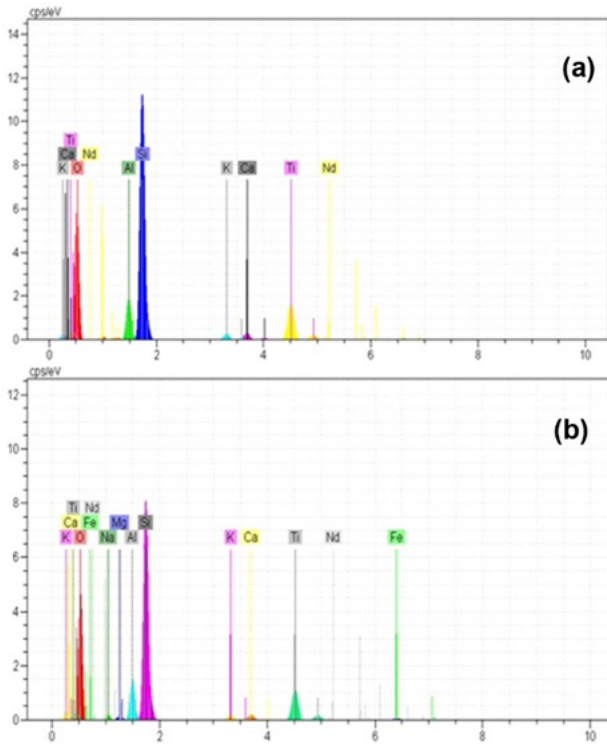
## ۲- بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

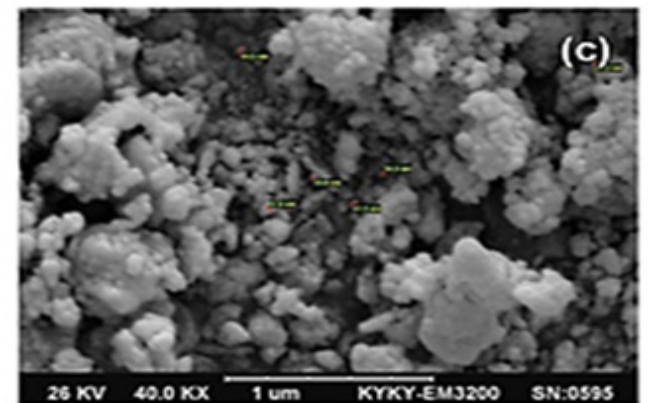
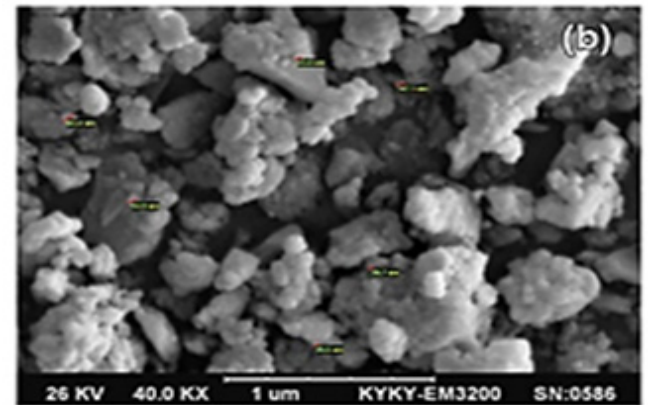
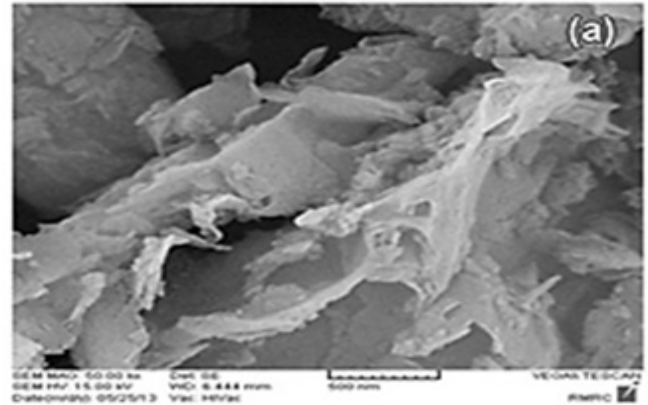
نمک‌های  $PbN_2O_6$  (خلوص ۹۹٪) و  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (خلوص ۹۸٪) و تیتانیوم تتراایزوپروپوکساید (TTIP) (خلوص ۹۸٪) و نئودیمیوم (III) استات (خلوص ۹۹/۹٪) از شرکت مرک خریداری شدند. پلیمرهای PVP و PEG از زیگما - آلدريج با خلوص ۹۹٪ تهیه گردید. مواد بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. خاک بنتونیت از شرکت پیشگامان فناوری آسیا تهیه گردید.

مورفولوژی سطح نانو کامپوزیت‌ها قبل از جذب فلز و آنالیز EDS (طیف‌سنجی تفرق انرژی X) توسط میکروسکوپ روبشی الکترونی

نوع پلیمر روی اندازه و محدوده پراکندگی اندازه ذرات تأثیرگذار بوده و ذرات تشکیل شده در حضور پلیمر PEG کوچک تر و محدوده پراکندگی اندازه ذرات کمتر از پلیمر PVP است.



شکل ۲: طیف EDS کامپوزیت های (a) Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و (b) Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite



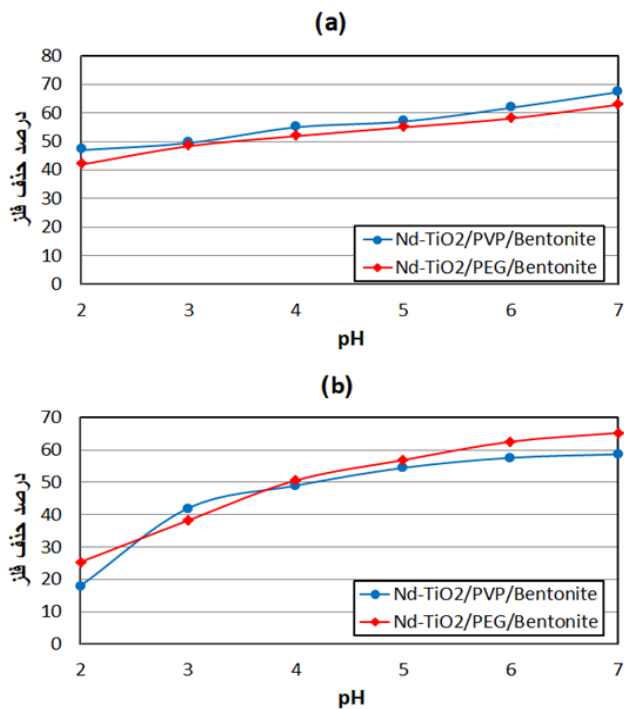
شکل ۱: تصاویر SEM بنتونیت، (a) بنتونیت، (b) Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و (c) Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite

شکل های ۲a و ۲b به ترتیب آنالیز عنصری EDS و کامپوزیت های Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite را نشان می دهد و تأیید کننده وجود عناصر مورد انتظار است. بالاترین درصد مربوط به اکسیژن (۵۲٪/۵ و ۵۰٪/۹ به ترتیب برای شکل ۲a و ۲b) بوده که نقش عمده را برای جذب سطحی یون های فلزی ایفا می کند [۲۰]. شکل های ۳a، ۳b و ۳c به ترتیب الگوی XRD بنتونیت، Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite را نشان می دهد. همان طور که در تصاویر مشخص شده است، پیک موجود در  $2\theta = 9^\circ$  مربوط به مونت موریلونیت بوده و  $2\theta = 25^\circ$  تأیید کننده تشکیل فاز آاناتاز تیتانیا است. مهمترین عامل در توانایی خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا، تشکیل فاز آاناتاز است. علاوه بر این پیک مرتبط با نئودیمیوم در  $2\theta = 33/3^\circ$  در این نتایج، وجود یون دوپ شده در نمونه های سنتز شده را بیان می دارد.

### ۳-۲- مطالعات حذف

کوچکتر شدن اندازه ذرات سبب افزایش سطح ویژه گشته و انتظار می رود که راندمان حذف را بهبود بخشد. همچنین استفاده از دو پلیمر تا حدودی کلوخه شدن را به همراه دارد. در شکل ۲ طیف آنالیز عنصری EDS کامپوزیت ها نشان داده شده است.

دو یون روی نانو کامپوزیت‌های سنتزی با تغییر pH از ۲ تا ۷ افزایش یافته است.



شکل ۴: اثر pH بر حذف (a) یون سرب (II) و (b) یون مس (II) با استفاده از Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite

از آن جهت که در pHهای پایین غلظت یون H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> در محلول زیاد بوده، میان یون‌های M<sup>2+</sup> و H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> برای جذب در مکان‌های خالی سطح جاذب رقابت وجود دارد. از طرف دیگر با جذب یون هیدرونیوم، بار مثبت روی سطح افزایش یافته و به دلیل دافعه الکترواستاتیکی، از نزدیک شدن یون‌های M<sup>2+</sup> به سطح نانوجاذب ممانعت به عمل می‌آورد. از این رو با افزایش pH از ۲ تا ۷ شاهد افزایش حذف یون‌های M<sup>2+</sup> هستیم. به دلیل تشکیل رسوب M(OH)<sub>2</sub> در pHهای قلیایی (pH < ۷) بررسی در محدوده قلیایی صورت نگرفت. در این مطالعه pH=۷ به‌عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

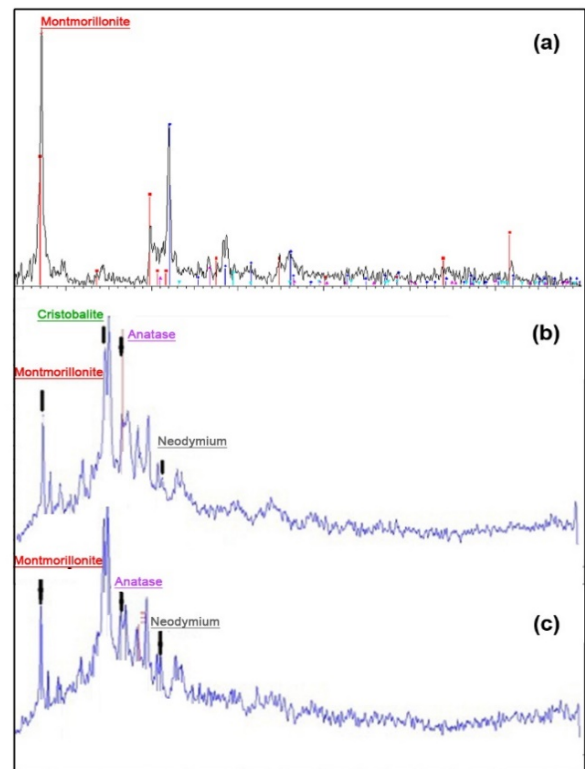
### ۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب بر میزان حذف مس (II) و سرب (II) در محدوده‌ی ۰/۰۵g تا ۰/۱۲g با ثابت نگه‌داشتن تمام پارامترهای دیگر مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۵). همان‌گونه که مشخص است، با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال نیز افزایش یافته و

محلول‌های استوک مس (II) و سرب (II) (۱۰۰۰ mg/L) با استفاده از Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O و Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> تهیه شد. مطالعات در یک بالن حاوی ۵۰ mL از محلول ۵ ppm یون فلزی و ۰/۰۲ گرم جاذب انجام شده است. جهت دستیابی به بیشترین راندمان حذف، اثر عوامل مختلف شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۲-۱- اثر pH

بنتونیت خام دارای دو نوع گروه اسیدی است و به‌عنوان یک ذره با بار منفی در محلول‌های آبی وجود دارد. این امر می‌تواند در جذب سطحی کاتیون فلزات سنگین تأثیرگذار باشد [۲۱].



شکل ۳: الگوی XRD (a) بنتونیت، (b) Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و (c) Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite

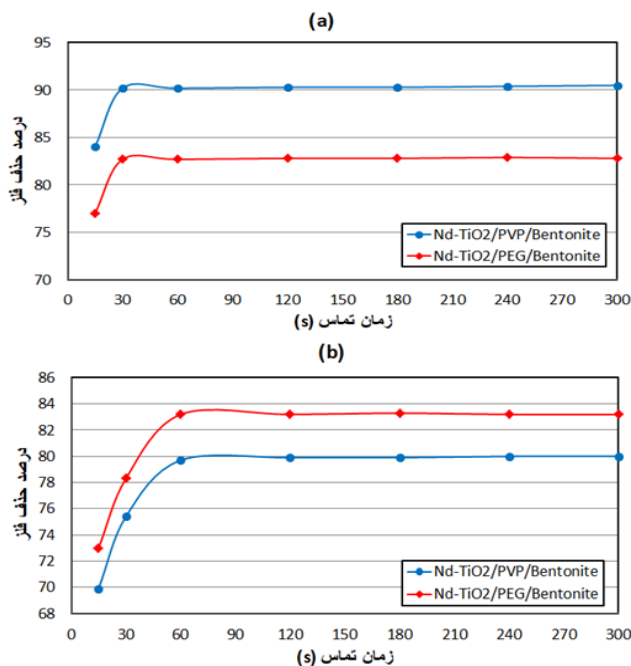
pH بر روی بار سطحی نانو جاذب‌ها تأثیرگذار بوده و بنابراین می‌تواند روی راندمان حذف نیز مؤثر باشد. جهت بررسی اثر pH، پروسه حذف یون‌های Cu<sup>2+</sup> و Pb<sup>2+</sup> (M<sup>2+</sup>) در محدوده ۲ - ۷ pH= مورد مطالعه قرار گرفت. درصد حذف یون به‌صورت تابعی از pH در شکل‌های ۴a و ۴b نشان داده شده است. درصد حذف هر



باقی می‌ماند؛ بنابراین، زمان ۶۰ ثانیه به‌عنوان زمان تماس بهینه برای حذف یون مس (II) توسط هر دو نانو کامپوزیت انتخاب شد. احتمالاً پیوند بین یون‌های مس (II) و سرب (II) با نانو کامپوزیت‌ها قوی است، زیرا افزایش زمان تماس، تأثیری بر روی راندمان حذف نداشته و پدیده‌ی واجذب مشاهده نمی‌گردد. هرچه زمان تماس کوتاه‌تر باشد، از لحاظ اقتصادی، مقرون به صرفه‌تر خواهد بود.

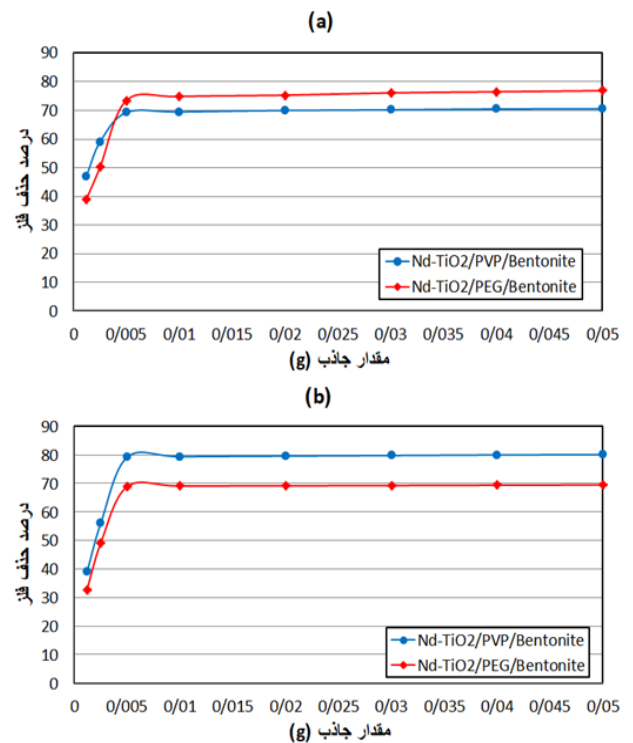
### ۳-۲-۴- اثر دما

اغلب پدیده‌ی جذب سطحی یون روی جاذب فرآیندی گرمازا یا گرماگیر بوده و تغییرات دما می‌تواند روی راندمان حذف تأثیرگذار باشد. از طرف دیگر افزایش دما تحرک یون‌ها را افزایش می‌دهد.



شکل ۶: اثر زمان تماس بر حذف (a) یون سرب (II) و (b) یون مس (II) با استفاده از Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite

راندمان حذف بهبود می‌یابد تا زمانی که تمامی یون‌ها جذب سطحی شده و افزایش بیشتر مقدار نانو جاذب بر روی راندمان تأثیر نداشته و ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۵: اثر مقدار جاذب بر حذف (a) یون مس (II) و (b) یون سرب (II) با استفاده از Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite

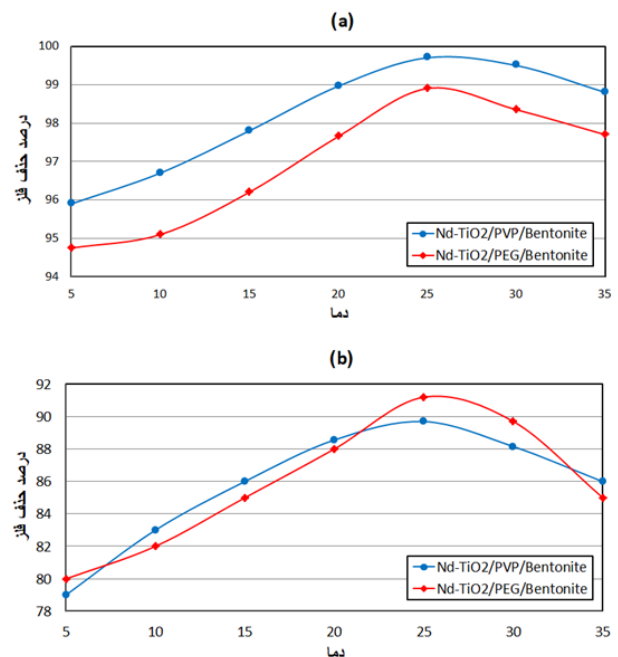
طبق نتایج، مقدار بهینه‌ی هر دو نانو جاذب برای حذف یون سرب (II) و مس (II) برابر ۰/۰۵g است.

### ۳-۲-۳- اثر زمان تماس

برای جذب سطحی یون فلز روی نانو جاذب نیاز به زمان کافی برای برخورد مناسب است؛ بنابراین فرآیند حذف در محدوده‌ی ۳۰-۳۰۰ ثانیه بررسی قرار گرفته و نتایج حذف یون‌های مس (II) و سرب (II) توسط دو نانو کامپوزیت ساخته‌شده برحسب زمان به ترتیب در شکل ۶a و ۶b آورده شده است. در شکل ۶a مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تا ۳۰ ثانیه راندمان حذف یون سرب (II) توسط هر دو نانو جاذب افزایش یافته و پس از آن به‌طور تقریبی ثابت باقی‌مانده است. اما در شکل ۶b مشاهده می‌شود که با افزایش زمان راندمان حذف یون مس (II) توسط هر دو نانو جاذب افزایش می‌یابد و بعد از گذشت ۶۰ ثانیه میزان راندمان به‌طور تقریبی ثابت

بنابراین تغییر در راندمان حذف دو یون موردنظر، در محدوده‌ی دمایی  $5-35^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به‌دست‌آمده در شکل‌های ۷a و ۷b به ترتیب برای یون‌های سرب (II) و مس (II) ارائه‌شده است. احتمالاً تا  $25^{\circ}\text{C}$ ، تأمین انرژی فعال‌سازی سبب بهبود راندمان حذف‌شده، اما به دلیل گرمازا بودن واکنش، افزایش بیشتر دما سبب کاهش راندمان حذف گشته است.

با توجه به نتایج حاصل، ظرفیت جذب نانو کامپوزیت  $\text{Nd-TiO}_2/\text{PVP}/\text{Bentonite}$  برای یون‌های مس (II) و سرب (II) به ترتیب برابر  $44/5$  و  $49/9$  و برای نانو کامپوزیت  $\text{Nd-TiO}_2/\text{PEG}/\text{Bentonite}$  به ترتیب برابر  $56/9$  و  $49/5$  میلی‌گرم یون بر گرم جاذب بدست آمد.



شکل ۷: اثر دما بر حذف (a) یون سرب (II) و (b) یون مس (II) با استفاده از  $\text{Nd-TiO}_2/\text{PEG}/\text{Bentonite}$  و  $\text{Nd-TiO}_2/\text{PVP}/\text{Bentonite}$

جدول ۱: اثر یون‌های مزاحم بر درصد حذف یون‌های مس (II) و سرب (II) توسط نانو کامپوزیت‌های  $\text{Nd-TiO}_2/\text{PVP}/\text{Bentonite}$  و  $\text{Nd-TiO}_2/\text{PEG}/\text{Bentonite}$

نانو کامپوزیت	$\text{Nd-TiO}_2/\text{PVP}/\text{Bentonite}$				$\text{Nd-TiO}_2/\text{PEG}/\text{Bentonite}$			
	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$		$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$	
یون مزاحم	درصد حذف در حضور یون مزاحم	میزان کاهش درصد حذف	درصد حذف در حضور یون مزاحم	میزان کاهش درصد حذف	درصد حذف در حضور یون مزاحم	میزان کاهش درصد حذف	درصد حذف در حضور یون مزاحم	میزان کاهش درصد حذف
$\text{Ag}^+$	$87/6 \pm 7$	۲/۱	$5 \pm 98/32$	۱/۳۸	$6 \pm 86/2$	۵	$4 \pm 94/13$	۴/۷۷
$\text{K}^+$	$6 \pm 88/52$	۱/۱۸	$3 \pm 98/18$	۱/۵۲	$8 \pm 87/7$	۳/۵	$2 \pm 93/46$	۵/۴۴
$\text{Cd}^{2+}$	$9 \pm 86/06$	۳/۶۴	$6 \pm 97/78$	۱/۹۲	$8 \pm 86/3$	۴/۹	$6 \pm 94/65$	۴/۲۵
$\text{Co}^{2+}$	$7 \pm 86/64$	۳/۰۶	$8 \pm 97/84$	۱/۸۶	$5 \pm 87$	۴/۲	$9 \pm 93/69$	۵/۲۱
$\text{Mg}^{2+}$	$9 \pm 87/64$	۲/۰۶	$4 \pm 95/52$	۴/۱۸	$8 \pm 88/9$	۲/۳	$8 \pm 93/99$	۴/۹۱
$\text{Ni}^{2+}$	$12 \pm 87/5$	۲/۲	$11 \pm 98/42$	۱/۲۸	$10 \pm 87/4$	۳/۸	$3 \pm 94/11$	۴/۷۹
$(\text{PO}_4)^{3-}$	$9 \pm 87/4$	۲/۳	$7 \pm 96/86$	۲/۸۴	$11 \pm 86/4$	۴/۸	$7 \pm 93/73$	۵/۱۷
$(\text{CO}_3)^{2-}$	$11 \pm 87/4$	۲/۳	$9 \pm 98/16$	۱/۵۴	$9 \pm 86/17$	۵/۰۳	$9 \pm 94/03$	۴/۸۷
$(\text{NO}_3)^-$	$8 \pm 88/6$	۱/۱	$5 \pm 97/58$	۱/۱۲	$6 \pm 89$	۲/۲	$8 \pm 94/78$	۴/۱۲

## ۳-۲-۵- اثر یون‌های مزاحم

رفتار حذفی نانو کامپوزیت‌های Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite برای یون‌های مس (II) و سرب (II) در حضور کاتیون‌ها و آنیون‌های دیگری مانند نقره، پتاسیم، کادمیوم، کبالت، منیزیم، نیکل، نیترات، کربنات و فسفات در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت.

برای این منظور ۱۰۰ برابر مول یون‌های مس (II) و سرب (II)، یون‌های مزاحم به محلول ۵ppm از آن‌ها افزوده و فرآیند حذف تکرار شد. بر طبق تعریف، یونی مزاحم تلقی می‌شود که منجر به تغییر بیش از  $\pm 5\%$  درصد در حذف یون‌های مورد نظر گردد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ نشان می‌دهد که حضور یون‌های مزاحم روی راندمان حذف تأثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد.

## ۳-۲-۶- بررسی نمونه حقیقی

به منظور بررسی توانایی نانو کامپوزیت‌های ساخته شده در حذف فلزهای سنگین، نمونه‌های آبی با بافت‌های پیچیده مورد بررسی قرار گرفت. در این روش به هر یک از نمونه‌ها (آب شرب، آب چاه و پساب صنعتی)، به صورت جداگانه، ۳۰ میکروگرم از یون‌های مس (II) یا سرب (II) افزوده شده و میزان حذف آن‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به گستردگی و تنوع گونه‌های موجود در نمونه‌های حقیقی، نتایج نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت‌ها در بافت‌های پیچیده‌ی نمونه نیز توانایی مناسبی در حذف یون‌های مس (II) و سرب (II) از محلول‌های آبی دارا هستند و بنابراین می‌توانند کاربرد عملی در تصفیه آب و پساب داشته باشند.

جدول ۲: اثر بافت پیچیده در نمونه‌های حقیقی بر درصد حذف یون‌های مس (II) و سرب (II) توسط نانو کامپوزیت‌های

Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite

نانو کامپوزیت	Nd-TiO <sub>2</sub> /PVP/Bentonite				Nd-TiO <sub>2</sub> /PEG/Bentonite			
	Cu <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>		Cu <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>	
نمونه آبی	مقدار یون μg باقی مانده	درصد حذف	مقدار یون μg باقی مانده	درصد حذف	مقدار یون μg باقی مانده	درصد حذف	مقدار یون μg باقی مانده	درصد حذف
آب شرب	۱±۳/۱۶۵	۸۹/۴۵	۰±۱۰/۴۳۸	۹۸/۵۴	۰±۹۳/۱۳۲	۸۹/۵۶	۰±۱۰/۷۱۱	۹۷/۶۳
آب چاه	۰±۹۳/۲۱	۸۹/۳۰	۰±۲۰/۷۵۹	۹۷/۴۷	۱±۳/۲۰۱	۸۹/۳۳	۰±۳۱/۲۱۲	۹۵/۹۶
پساب صنعتی	۲±۶/۰۳۹	۷۹/۸۷	۰±۷۲/۳۷۹	۹۲/۰۷	۱±۱۳/۳۵۱	۸۸/۸۳	۰±۲۱/۷۹۱	۹۴/۰۳

## ۳-۳- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم لانگمویر مبتنی بر ماده جذب شده در سطح جاذب تک لایه در دمای ثابت است. مفروضات حاکم بر ایزوترم سطح شامل سایت‌های جذب کاملاً مسطح بدون شیار (همگن)، مولکول‌های جاذب بدون حرکت و معادل بودن تمام سایت‌ها با یکدیگر بوده و هیچ فعل و انفعالی بین مولکول‌های ماده جذب شده در سایت‌های مجاور وجود ندارد. معادله لانگمویر به صورت معادله ۱ بیان شده است [۲۲]:

ایزوترم‌های جذب تعادلی یکی از مهم‌ترین داده‌ها جهت درک مکانیسم جذب سطحی هستند. ایزوترم‌های جذب چگونگی توزیع مولکول‌های جاذب بین فاز جامد و فاز مایع را وقتی که فرآیند جذب به حالت تعادل می‌رسد و مقادیر ثابت‌های ایزوترم‌های جذب، خواص سطحی و توانایی جاذب را بیان می‌کنند. در این تحقیق مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیش مورد بررسی قرار گرفتند.

برای جذب مطلوب  $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب  $R_L < 0$ ،  
برای جذب خطی  $R_L = 1$  و برای جذب غیر قابل برگشت  $R_L = 0$  است.

شکل‌های ۸a و ۸b ایزوترم لانگمویر را به ترتیب برای جذب تعادلی یون‌های سرب (II) و مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/ و Nd-TiO<sub>2</sub>/ PVP/ Bentonite و Bentonite، در شرایط بهینه نشان می‌دهد. مقدار ثابت‌های معادله لانگمویر و مقادیر میانگین  $R_L$  در جدول ۳ ارائه شده است.

ایزوترم فروندلیش انرژی سطحی را ناهمگن فرض نموده و عبارت انرژی که در معادله لانگمویر ثابت بوده را به عنوان تابعی از پوشش سطح در نظر می‌گیرد. معادله فروندلیش یک معادله تجربی است که برای توصیف داده‌های جذب بسیار دقیق است. ایزوترم فروندلیش به صورت معادله ۴ بیان می‌شود [۲۳]:

$$Q_e = \frac{X}{M} = K * C^{1/n} \quad (4)$$

$$Q_e = \frac{X}{M} = \frac{Q_{max} * bc}{1 + bc} \quad (1)$$

به اندازه مولکول،  $Q_{max}$  مقدار جذب صورت گرفته یک لایه کامل روی سطح (g/g)،  $X$  وزن ماده جذب شده (mg)،  $M$  وزن جاذب (g) و  $C$  غلظت باقی‌مانده در محلول (mg/L) است. به طور معمول هر چه مقدار  $b$  بالاتر باشد تمایل جذب به یون‌های فلزی بیشتر است. فرم ساده شده معادله ۱ را می‌توان به صورت معادله ۲ نشان داد:

$$\frac{1}{X/M} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} * b} \frac{1}{C_t} \quad (2)$$

مشخصه اساسی معادله لانگمویر، ثابت بدون بعدی به نام ثابت تعادل است که به صورت معادله ۳ تعریف می‌شود:

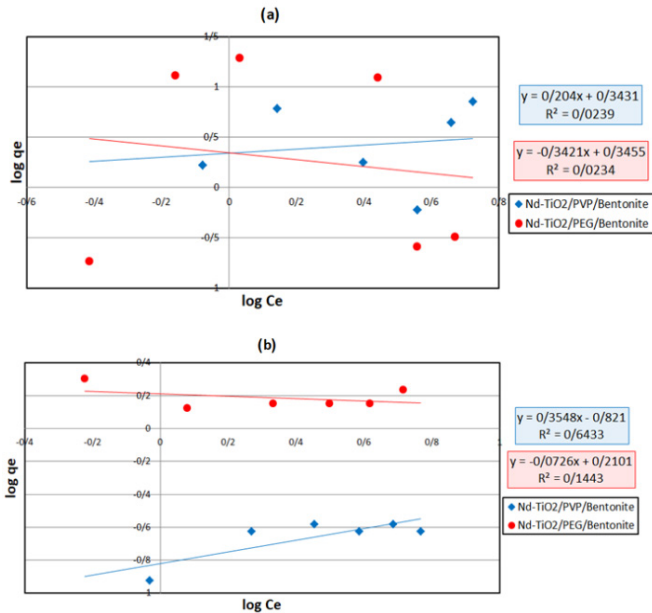
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

جدول ۲: مقادیر مربوط به ایزوترم برای مدل لانگمویر و مدل فروندلیش

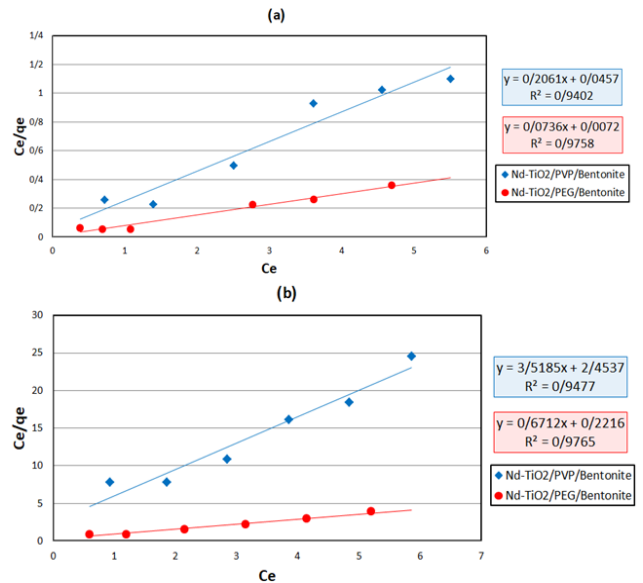
Nd-TiO <sub>2</sub> /PEG/Bentonite		Nd-TiO <sub>2</sub> /PVP/Bentonite			
سرب	مس	سرب	مس	ایزوترم	
۲۷/۳۹۷	نامناسب	۴/۹۰۲	۲/۸۱۸	n	فروندلیش
۲/۰۸۲	۱/۶۲۲	۲/۲۰۳	۰/۱۵۱	K	
۰/۰۲۳۴	۰/۱۴۴۳	۰/۰۲۳۹	۰/۶۴۳۳	R <sup>2</sup>	
۱۳/۵۸۷	۱/۴۹۰	۴/۸۵۲	۰/۲۸۴	Q <sub>max</sub>	لانگمویر
۱۰/۲۲۲	۳/۰۲۹	۴/۵۱۰	۱/۴۳۴	b	
۰/۰۳۸	۰/۱۱۳	۰/۰۸۰	۰/۲۰۵	R <sub>L</sub>	
۰/۹۷۵۸	۰/۹۷۶۵	۰/۹۴۰۲	۰/۹۴۷۷	R <sup>2</sup>	



شکل‌های ۹a و ۹b ایزوترم فروندلیش را به ترتیب برای جذب سطحی یون‌های سرب (II) و مس (II) توسط نانو کامپوزیت‌های ساخته‌شده، نشان می‌دهد



شکل ۹: ایزوترم فروندلیش برای حذف (a) یون سرب (II) و (b) یون مس (II) با استفاده از Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite



شکل ۸: ایزوترم لانگمویر برای حذف (a) یون سرب (II) و (b) یون مس (II) با استفاده از Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite

K و n ثابت‌های وابسته به دما هستند. فرم خطی معادله ۴ به صورت معادله ۵ است.

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (5)$$

جدول ۳: حداکثر ظرفیت جذب (بر اساس ایزوترم جذب سطحی لانگمویر) جاذب‌های مختلف برای یون‌های مس (II) و سرب (II)

منبع	ظرفیت جذب سطحی لانگمویر		مواد
	سرب (II)	مس (II)	
[۲۴]	۰/۸	۰/۹	Cryptocrystalline magnesite/bentinite clay composite
[۲۵]	-	۰/۶۸۴	Activated carbon from Rice Hulls
[۲۶]	۰/۹۱	۰/۹۴	Ball-milled South African bentonite clay
[۲۷]	۲/۸۴۳	۰/۹۳۸	Mg-oxide immobilized sand
[۲۷]	۲/۰۸۷	۱/۲۶۴	Iron-oxide immobilized sand
در مطالعه حاضر	۴/۸۵۲	۰/۲۸۴	Nd-TiO <sub>2</sub> /PVP/Bentonite
در مطالعه حاضر	۱۳/۵۸۷	۱/۴۹۰	Nd-TiO <sub>2</sub> /PEG/Bentonite

## تشکر و قدردانی

نویسندگان از زحمات و همکاری بی‌دریغ مسئولان و همکاران مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری در به دست آوردن نتایج تحقیق حاضر، تشکر و قدردانی می‌کنند.

## مراجع

- [1] R. Ahmad, A. Mirza, "Sequestration of heavy metal ions by Methionine modified bentonite/Alginate (Meth-bent/Alg): A bionanocomposite," *Groundwater for Sustainable Development*, 1, 50–58, 2015.
- [2] R. Ahmad, R. Kumar, "Kinetic and thermodynamic studies of brilliant green adsorption onto Carbon/Iron Oxide Nanocomposite," *Journal of the Korean Chemical Society*, 54, 125-130, 2010.
- [3] I. O. M. Copper, *Dietary reference intakes for vitamin A vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc*. Washington, DC: The National Academies Press, 2001
- [4] M. Malakootian, Z. Khashi, "Heavy metals contamination of drinking water supplies in southeastern villages of Rafsanjan plain: survey of arsenic, cadmium, lead and copper," *Journal of Health Field*, 2, 1–9, 2014.
- [5] E. I. Unuabonah, K.O. Adebawale, B.I. Olu-Owolabi, L.Z. Yang, "Comparison of sorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on Kaolinite clay and polyvinyl alcohol-modified Kaolinite clay," *Adsorption*, 14, 791–803, 2008.
- [6] A. Z. M. Badruddoza, Z. B. Z. Shawon, T. W. J. Daniel, K. Hidajat, M. S. Uddin,

مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیش نیز در جدول ۳ آورده شده است. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که داده‌های جذب یون‌های مس (II) و سرب (II) توسط هر دو نانو جاذب به‌خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد.

## ۳-۴- مقایسه نانو کامپوزیت‌های ساخته‌شده با جاذب‌های مختلف

مقایسه بین عملکرد جاذب‌های پیشنهادی با موارد از پیش گزارش‌شده در جدول ۴ نشان داده‌شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانو کامپوزیت‌های Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite دارای ظرفیت جذب بالاتری از بسیاری از جاذب‌های دیگر گزارش‌شده در مقاله‌ها [۲۴-۲۷] هستند که ممکن است نشان‌دهنده کاربرد بالقوه جاذب‌ها برای حذف یون‌های مس (II) و سرب (II) از محلول‌های آبی باشد.

## ۴- نتیجه‌گیری

معرفی یک روش ساده، مؤثر و مقرون‌به‌صرفه برای حذف فلزات سنگین از آب هدف اصلی این تحقیق است. بدین منظور نانو کامپوزیت‌های Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite و Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite از طریق فرآیند سل-ژل با موفقیت ساخته و برای حذف یون‌های مس (II) و سرب (II) از آب مورد استفاده قرار گرفتند. عوامل مؤثر بر فرآیند حذف همچون pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما مورد بررسی قرار گرفته و بهینه‌سازی شد. داده‌های به‌دست‌آمده نشان داده که فرآیند حذف فلزهای سنگین از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. ظرفیت جذب نانو کامپوزیت‌های Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite برای مس (II) و سرب (II) به ترتیب برابر ۴۴/۵ و ۴۹/۹ و برای نانو کامپوزیت Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite به ترتیب برابر ۵۶/۹ و ۴۹/۵ میلی‌گرم یون بر گرم جاذب است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده مشخص شده است که به دلیل ظرفیت جذب قابل‌توجه، نانو کامپوزیت‌ها ساخته‌شده جاذب‌های مؤثری در حذف مس (II) و سرب (II) از محلول‌های آبی، حتی در بافت‌های پیچیده هستند.

hydroxyphenol on Cr-bentonite,” *Chemical Engineering Journal*, 143, 117–123, 2008.

[14] L. Zhi-rong, Z. Shao-qi, “Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite,” *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 62–66, 2010.

[15] L. Gu, J. Xu, L. Lv, B. Liu, H. Zhang, X. Yu, Z. Luo, “Dissolved organic nitrogen (DON) adsorption by using Al-pillared bentonite,” *Desalination*, 269, 206–213, 2011.

[16] J. Feng, X. Hu, P. L. Yue, “Novel Bentonite Clay-Based Fe-Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II,” *Environmental Science & Technology*, 38, 269–275, 2004.

[17] H. Rezala, H. Khalaf, J. L. Valverde, A. Romero, A. Molinari, A. Maldotti, “Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O<sub>2</sub>,” *Applied Catalysis A: General*, 352, 234–242, 2009.

[18] X. Xiaofeng, G. Lian “Effect of crystal structure on adsorption behaviors of nanosized TiO<sub>2</sub> for heavy-metal cations,” *Current Applied Physics*, 9, 185–188, 2009.

[19] J. Li, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, J. Orthman, “Photodegradation of dye pollutants on TiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed in silicate under UV–VIS irradiation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 331–338, 2002.

[20] M. Ishaq, S. Sultan, I. Ahmad, H. Ullah, M. Yaseen, A. Amir, “Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent,” *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 143–151, 2017.

“Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater,” *Carbohydrate Polymers*, 91, 322–332, 2013.

[7] A. G. Fane, R. Wang, M. X. Hu, “Synthetic Membranes for Water Purification: Status and Future,” *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 3368–3386, 2015.

[8] K. Yua, J. Ho, E. McCandlish, B. Buckleyb, R. Patelc, Z. Li, N. C. Shapley, “Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications,” *Colloids and Surfaces A*, 425, 31–41, 2013.

[9] M. A. Al-Anber, “Removal of high-level Fe<sup>3+</sup> from aqueous solution using natural inorganic materials: Bentonite (NB) and quartz (NQ),” *Desalination*, 250, 885–891, 2010.

[10] A. Baghel, B. Singh, P. Pandey, R.K. Dhaked, A.K. Gupta, K. Ganeshan, K. Sekhar, “Adsorptive removal of water poisons from contaminated water by adsorbents,” *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 396–400, 2006.

[11] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, “Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation,” *Journal of Colloid Interface Science*, 310, 411–424, 2007.

[12] E. K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, “Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics,” *Water Research*, 43, 2419–2430, 2009.

[13] H. Zheng, Y. Wang, Y. Zheng, H. Zhang, S. Liang, M. Long, “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-

chemical studies,” *Desalination and Water Treatment*, 53, 1591–1605, 2015.

[21] L. Z. Zhu, X.G. Ren, S.B. Yu, “Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water,” *Environmental Science & Technology*, 32, 3374–3378, 1998.

[22] H. Gupta, P. R. Gogate, “Intensified removal of copper from waste water using activated watermelon based biosorbent in the presence of ultrasound,” *Ultrasonics Sonochemistry*, 30, 113–122, 2016.

[23] M. A. Hossain, H.H. Ngo, W.S. Guo, T.V. Nguyen, “Removal of copper form water by adsorption onto banana peel as biosorbent,” *International Journal of Geomate*, 2, 227–234, 2012.

[24] V. Masindi, W. M. Gitari, “Simultaneous removal of metal species from acidic aqueous solutions using cryptocrystalline magnesite/bentonite clay composite: an experimental and modelling approach,” *Journal of Cleaner Production*, 112, 1077-1085, 2016.

[25] Lalhmunsiana, S. M. Lee, D. Tiwari, “Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper (II) and lead (II),” *Chemical Engineering Journal*, 225, 128–137, 2013.

[26] M. Vhahangwele, G. W. Mugeru, “The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  ions,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2416–2425, 2015.

[27] D. Tiwari, Lalhmunsiana, S. M. Lee, “Iron-impregnated activated carbons precursor to rice hulls and areca nut waste in the remediation of Cu(II) and Pb(II) contaminated waters: a physico-

# Removal Cu(II) and Pb(II) Ions by Modified Bentonite with Nd-TiO<sub>2</sub> and Some Organic Polymers

S. Samadi<sup>1\*</sup>, A. Parsa<sup>1</sup>, A. Hadian<sup>1</sup>, A. Partoyi Motlagh<sup>1</sup>, S. A. Zakaria<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, College of Basic Science, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Young Researchers and Elite Clube, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

**Abstract:** In order to increase adsorption capacity, Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/Bentonite and Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/Bentonite nanocomposites were synthesized by PEG and PVP, with sol-gel method. Microstructure nanocomposites were investigated by XRD, FESEM and EDS analyses. These analyzes confirmed the expected structure and formation of anatase titania phase. Synthetic nano-sorbents used to removal of Cu (II) and Pb (II) ions from water. The affective removal parameter was optimized and that contact time for Nd-TiO<sub>2</sub>/PEG/bentonite and Nd-TiO<sub>2</sub>/PVP/bentonite nanocomposites is 30 and 60 seconds, respectively, and for both nanocomposite, sorbent amount, temperature and pH were 0.005 g, 7 and 25°C, respectively. Investigation of interfering ions didn't have any considerable impact on removal efficiency. The isotherm adsorption shows all the experimental data followed the Langmuir model.

**Keywords:** Removal, Copper (II), Lead (II), Bentonite, Titania