

## سنتز و شناسایی ترکیب جدید ۲-نیتروژن، ۶-نیتروژن دی (تيازول-۲-ايل) پيريدين-۲-و۶-دی کربوکسیلامید و کاربرد آن در حذف $Zn^{2+}$ و $Cd^{2+}$ از پساب‌های صنعتی

کیومرث زرگوش<sup>۱\*</sup>، محمدرسول سهرابی<sup>۲</sup>، امیر عبدالملکی<sup>۳</sup> و کوروش فیروز<sup>۴</sup>

۱- استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۴- دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

دریافت: بهمن ۱۳۹۴، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۵، پذیرش: خرداد ۱۳۹۵

**چکیده:** ترکیب جدید ۲-نیتروژن، ۶-نیتروژن دی (تيازول-۲-ايل) پيريدين-۲-و۶-دی کربوکسیلامید (DPD) با استفاده از واکنش بین ۲-آمینوتیازول و پیریدین دی کربوکسیلیک اسید سنتز شد. ساختار DPD با تجزیه عنصری، طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR) و رزونانس مغناطیسی هسته (<sup>1</sup>HNMR) بررسی و تأیید شد. قابلیت حذف یون‌های فلزات سنگین ( $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$ ) از محلول، با DPD مورد مطالعه قرار گرفت. هم‌چنین اثر عوامل مؤثر مانند pH، زمان تماس، غلظت یون فلزی، دما و الکترولیت زمینه بر ویژگی جذبی جاذب DPD مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب برای  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  با جاذب DPD به ترتیب ۱۲۸/۲۱ و ۹۰/۰۹ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مطالعه ایزوترم‌های جذبی برای جذب  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  نشان داد که فرایند جذب با مدل لانگمویر همخوانی بیشتری نسبت به مدل فروندلیچ دارد. زمان لازم برای حذف کمی یون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  از محلول آبی به ترتیب ۳۰ و ۴۵ دقیقه بود. ویژگی‌های مطلوب DPD نظیر ظرفیت جذب بالا، پایداری، قابلیت استفاده مجدد و سادگی روش سنتز آن، DPD را به یک جاذب ارزشمند برای حذف  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  از پساب‌های صنعتی تبدیل کرده است.

**واژه‌های کلیدی:** کادمیم، روی، فلزات سنگین، جاذب، پساب صنعتی

### مقدمه

جامعه بشری به خاطر آلودگی آب است [۱].

فلز سنگین به آن دسته از عناصر فلزی گفته می‌شود که دارای وزن اتمی زیاد، چگالی بالاتر از ۶ گرم بر سانتیمتر مکعب باشد. این فلزات دارای نقاط ذوب و جوش بسیار متفاوتی هستند [۲]. محلول یون‌های فلزات سنگین فرآورده‌ی جانبی بسیاری از

آلودگی آب یک مشکل بزرگ جهانی است که به ارزیابی مداوم و تجدیدنظر در سیاست‌های کلان حفظ منابع آبی در همه‌ی سطوح احتیاج دارد. بر مبنای گزارش سازمان بهداشت جهانی<sup>۱</sup> ۴ درصد از کل مرگ و میرها و ۵ درصد از کل ناتوانی‌های مشاهده شده در

1. World Health Organization (WHO)

کاربردهای گسترده فلزات سنگین در صنایع متفاوت و اثرات سمی که این فلزات بر زندگی بشر دارند موجب توسعه فن‌های جدید برای حذف مؤثر یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی شده است. مهم‌ترین این روش‌ها عبارت‌اند از رسوب دادن شیمیایی [۶]، رسوب دادن الکتروشیمیایی [۷]، تبادل یونی [۸]، استخراج [۹]، اسمز معکوس [۱۰]، جذب سطحی [۱۱] و حذف زیستی [۱۲]. از میان روش‌های رایج برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، روش جذب سطحی از مزایایی مانند سادگی، ارزان بودن، توانایی حذف آلاینده از حجم‌های زیاد پساب، سرعت قابل قبول فرایند حذف و در موارد زیادی برگشت‌پذیر بودن برهم‌کنش بین جاذب و جذب شونده و هم‌چنین قابلیت استفاده مجدد جاذب برخوردار است [۱۳].

نمونه‌های محیطی و پساب‌های صنعتی دارای بافت پیچیده‌ای هستند. یکی از مشکلات جاذب‌های مورد استفاده در روش جذب سطحی، اشغال شدن سایت‌های فعال جاذب توسط گونه‌های موجود در بافت پساب یا بافت نمونه‌های محیطی است [۱۴]. رایج‌ترین گونه‌های موجود در بافت این نمونه‌ها کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند، که به دلیل غلظت قابل توجه خود می‌توانند بیشتر مکان‌های فعال جاذب را به خود مشغول کنند. برای رفع این مشکل جاذب باید دارای گروه‌های عاملی شیمیایی مناسب مانند آمین، سولفید، و تیول باشند تا با ایجاد برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر شیمیایی (تشکیل کمپلکس) با کاتیون‌های سنگین مقدار مزاحمت ناشی از سایر یون‌هایی که قابلیت تشکیل کمپلکس با جاذب را ندارند یا ثابت تشکیل کمپلکس آن‌ها کوچک است کاهش یابد [۱۵].

در این پژوهش ابتدا جاذب جدید و پایدار ۲-نیتروژن، ۶-نیتروژن دی (تیزول-۲-ایل) پیریدین-۲ و ۶-دی کربوکسیلامید (DPD) از واکنش بین ۲-آمینوتیازول و پیریدین دی کربوکسیلیک اسید سنتز شد. پس از شناسایی ساختار آن، جاذب DPD برای حذف کاتیون‌های روی و کادمیم در حضور مقادیر قابل توجهی از کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی به کار برده شد. ترکیب

فراورده‌های صنعتی است که به صورت پسماندهای صنعتی به محیط زیست وارد می‌شود. بیشتر فلزات سنگین جزء سموم مزمن و غیر قابل تجزیه به حساب می‌آیند، تجمع آن‌ها در سلول‌های زنده می‌تواند سبب بروز مخاطرات جدی از جمله اختلال در عملکرد کبد، کلیه، ریه و بیماری‌های عصبی و افزایش فشار خون و سرطان در انسان و حیوان شوند. این فلزات در بافت‌هایی مانند کبد و ماهیچه‌ها انباشته می‌شوند [۳]. غلظت بیش از چند میکروگرم در لیتر کادمیم در آب‌های محیطی، می‌تواند ناشی از تخلیه فاضلاب‌های آلوده به کادمیم باشد، آب‌هایی با مقادیر کمتر از یک میکروگرم در لیتر کادمیم، غیرآلوده به حساب می‌آیند. بیماری جدی ناشی از ورود مقادیر قابل توجه کادمیم به بدن انسان، ایتایی-ایتایی<sup>۱</sup> (بیماری روماتیسم یا تغییر شکل دردناک اسکلتی) است. بیشترین اثر سمیت کادمیم بر روی ریه‌ها، کلیه‌ها و استخوان‌هاست. اثرات حاد ناشی از استنشاق آن، شامل برونشیت، ذات‌الریه و مسمومیت در کبد است. به نظر می‌رسد کادمیم مقاومت دفاعی بدن را نیز در برابر باکتری‌ها و ویروس‌ها کاهش می‌دهد. به طور میانگین غلظت کادمیم در خون افراد سیگاری ۴ تا ۵ برابر افراد غیرسیگاری است. سازمان بهداشت جهانی بیشینه مقدار روزانه قابل تحمل کادمیم در بدن انسان را ۶۰ ppb گزارش کرده است. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA)<sup>۲</sup> نیز حد مجاز این عنصر در آب آشامیدنی را ۵ ppb تعیین کرده است [۴]. یون روی در بدن به طور عمده در ماهیچه‌ها ذخیره می‌شود، اما در یاخته‌های خونی سفید و قرمز، پرده شبکیه چشم، استخوان‌ها، پوست، کلیه‌ها، کبد و پانکراس نیز یافت می‌شود. غده پروستات در مردان نسبت به سایر اعضا، بیشترین مقدار روی را داراست. از مکمل‌های روی می‌توان به روی سولفات، روی پیکولینات، روی سترات، روی استات و مونومیتونین اشاره کرد. روی سولفات رایج‌ترین و ارزان‌ترین مکمل روی بوده اما نسبت به دیگر مکمل‌های آن از قابلیت جذب کمتری برخوردار است. غلظت بالای روی می‌تواند به سامانه گوارشی، غدد درون ریز، خون‌سازی و بافت پوست صدمه بزند [۵].

1. Itai-itai disease

2. Environmental Protection agency (EPA)

و متصل به لوله خشک کن، ۰٫۱۶۷ گرم (۱ میلی مول) ۲۶-دی-کربوکسیلیک پیریدین (b) در کمترین مقدار حلال نرمال متیل پیرولیدون (NMP) (۲ میلی لیتر) حل شد تا یک محلول شفاف به دست آمد. سپس بالن تحت جریان آرام  $N_2$  قرار داده شد. بعد از ۵ دقیقه، ۰٫۲ گرم (۲ میلی مول) از ۲-آمینو تiazول (a) در حالی که محلول به سرعت به هم می خورد در سه مرحله با فاصله ۵ دقیقه به محلول افزوده شد. سپس دما افزایش یافت محلول شفاف به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و تحت جریان آرام  $N_2$  به هم خورد. در پایان محلول به دست آمده را در ۵۰ میلی لیتر آب سرد ریخته تا رسوب دهی شود. ترکیب DPD (c) تشکیل شده (به صورت رسوب) جداسازی و خشک شد. برای خلص سازی بیشتر فرایند رسوب دهی مجدد با حل کردن DPD در NMP و رسوب دهی با آب مقطر چندین بار تکرار شد. رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تحت خلاء خشک شد. مقدار DPD به دست آمده ۰٫۲۹ گرم (بازده ۸۸٪) بود.

#### شناسایی DPD

برای شناسایی DPD و تأیید ساختار آن از روش های FT-IR و  $^1H-NMR$  استفاده شد. طیف FT-IR ترکیب DPD در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک موجود در حدود  $3250\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی N-H های آمیدی است. پیک ناحیه  $3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H های حلقه آروماتیک است. پیک موجود در ناحیه  $1730\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O آمیدی است. پیک در ناحیه  $1680\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی

DPD با داشتن مکان های فعال نیتروژن، گوگرد و اکسیژن دارای قابلیت برهم کنش انتخابی با فلزات سنگین از طریق واکنش برگشت پذیر تشکیل کمپلکس با آن هاست. به همین دلیل توانایی حذف مزاحمت ناشی از کاتیون های فلزات قلبایی و قلبایی خاکی از فرایند جذب کاتیون های سنگین را داراست. جاذب DPD دارای پایداری قابل توجه، قابلیت استفاده مجدد، ظرفیت جذب بالا و انتخاب گری بسیار خوب برای حذف یون های  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  است.

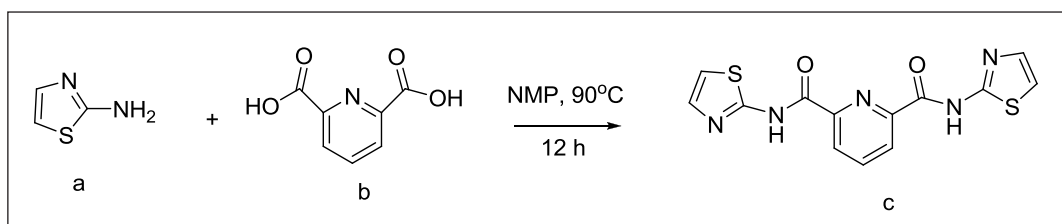
#### بخش تجربی

مواد و دستگاه های استفاده شده

سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، سدیم کلرید، کلسیم کلرید، پتاسیم کلرید، منیزیم کلرید، روی کلرید، فروس کلرید ۴ آبه، فریک کلرید ۶ آبه و کادمیم کلرید ۵ آبه، از شرکت مرک خریداری شدند. ۲ و ۶ دی کربوکسیلیک پیریدین، ۲-آمینو تiazول و N متیل پیرولیدون (NMP) از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. تمام مواد دارای ویژگی تجزیه ای بودند. از آب دو بار تقطیر برای محلول سازی استفاده شد. طیف سنج جذب اتمی شعله 2380-Waltham، pH متر با الکترود شیشه ای Vario ELL III، تجزیه گر عنصری Vario EL III، دستگاه فراصوت W-185-FHeat-systamultrasonics و 680-plusJasco FT-IR مورد استفاده قرار گرفتند.

#### سنتز DPD

شمای مراحل سنتز DPD در شکل ۱ نشان داده شده است. در یک بالن دو دهانه ۲۵ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی



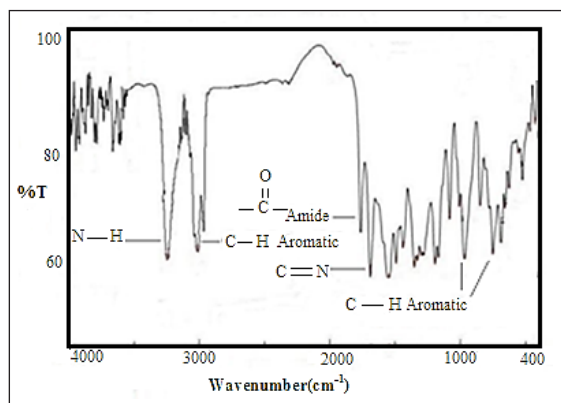
شکل ۱- واکنش سنتز DPD

1. Flame atomic absorption spectrometer (FAAS)

که در شکل با شماره‌های ۵ و ۴ مشخص شده‌اند. پیک موجود در ۸,۳۰ و ۸,۳۹ ppm مربوط به حلقه پیریدین هستند که در شکل به ترتیب با اعداد ۳ و ۲ نشان داده شده‌اند. پیک موجود در ۱۳,۳۷ ppm مربوط به پروتون آمیدی است که با عدد ۱ در شکل ۳ نشان داده شده است. موقعیت پیک‌های مشاهده شده در طیف  $^1\text{H-NMR}$  به خوبی با موقعیت مورد انتظار بر مبنای ساختار مولکول DPD مطابقت دارد. طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب DPD در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طوری که در شکل ۴ دیده می‌شود موقعیت، تعداد و شدت پیک‌های طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  به خوبی با ساختار ترکیب DPD هم‌خوانی دارد. پیک کربن‌های ناحیه آروماتیک در حوالی ۱۱۴ تا ۱۶۲,۹ ppm ظاهر شده‌اند. پیک ظاهر شده در ناحیه ۱۶۲,۹ ppm متعلق به کربن گروه کربونیل آمیدی است و پیک ظاهر شده در ۱۵۷,۹ ppm مربوط به کربن ایمیدازولی است.

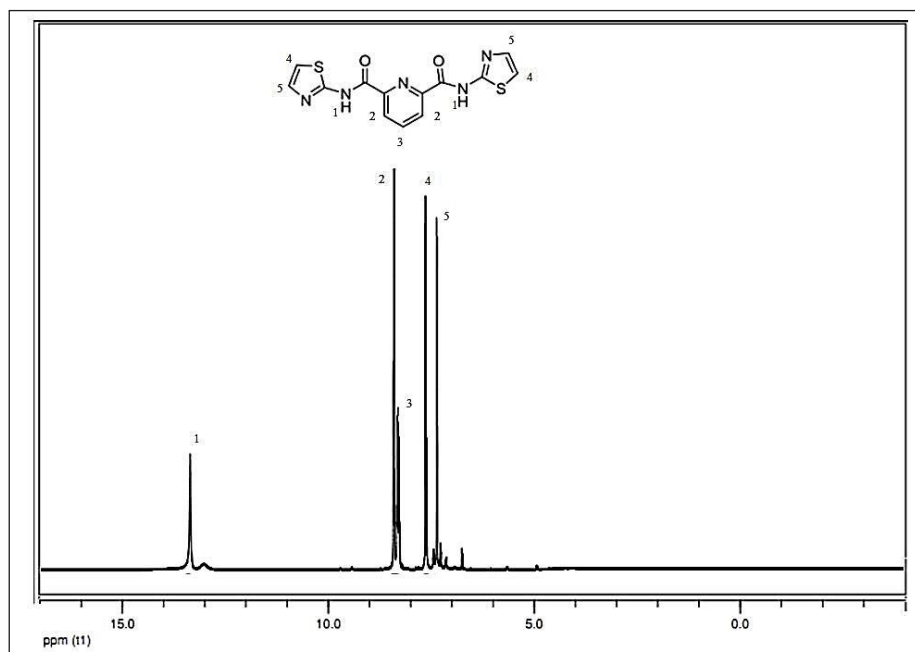
نتیجه‌های تجزیه عنصری DPD و مقادیر محاسباتی مورد انتظار برای عناصر موجود در ساختار مولکولی آن در جدول ۱ با هم مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود،

گروه  $\text{C}=\text{N}$  آمیدی است. در ناحیه اثر انگشت، پیک‌های نواحی  $680$  و  $850$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی  $\text{C-H}$  های حلقه آروماتیک است که به دلیل محیط الکترونی متفاوت پروتون‌های حلقه آروماتیک در دو ناحیه جدا از هم ظاهر شده‌اند.



شکل ۲ طیف FT-IR ترکیب DPD

همان‌طوری که در شکل ۳ مشاهده می‌شود پیک‌های موجود در ۷,۳۷ و ۷,۶۳ ppm مربوط به پروتون‌های حلقه تiazول هستند



شکل ۳- طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب DPD در حلال دی متیل سولفوکسید

از آن که محلول  $Zn^{2+}$  یا  $Cd^{2+}$  در شرایط تعیین شده و به مدت زمان معین در تماس با جاذب DPD قرار داشت، جاذب به وسیله صافی جدا شد و غلظت کاتیون باقی مانده در محلول با روش جذب سنجی اتمی شعله اندازه‌گیری شد. اثر pH (در گستره ۱٫۰ تا ۷٫۰)، زمان تعادل (۵ تا ۹۰ دقیقه) و هم‌دمای جذب  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  در گستره غلظتی (۰٫۵ تا ۱۵۰ mg/l) مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین اثر غلظت یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بر مقدار جذب کاتیون‌های سنگین بر جاذب DPD، در محدوده غلظتی (صفر تا ۰٫۳ mol/l) مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مقدار ظرفیت جذب ( $q_e$ )، بر حسب میلی‌گرم یون فلزی جذب شده بر گرم جاذب و درصد یون فلزی جذب شده از معادلات ۱ و ۲ استفاده شد [۱۶]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m \times 1000} \quad (1)$$

$$\%Re = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در این دو معادله  $C_0$  و  $C_e$  غلظت‌های اولیه و تعادلی کاتیون

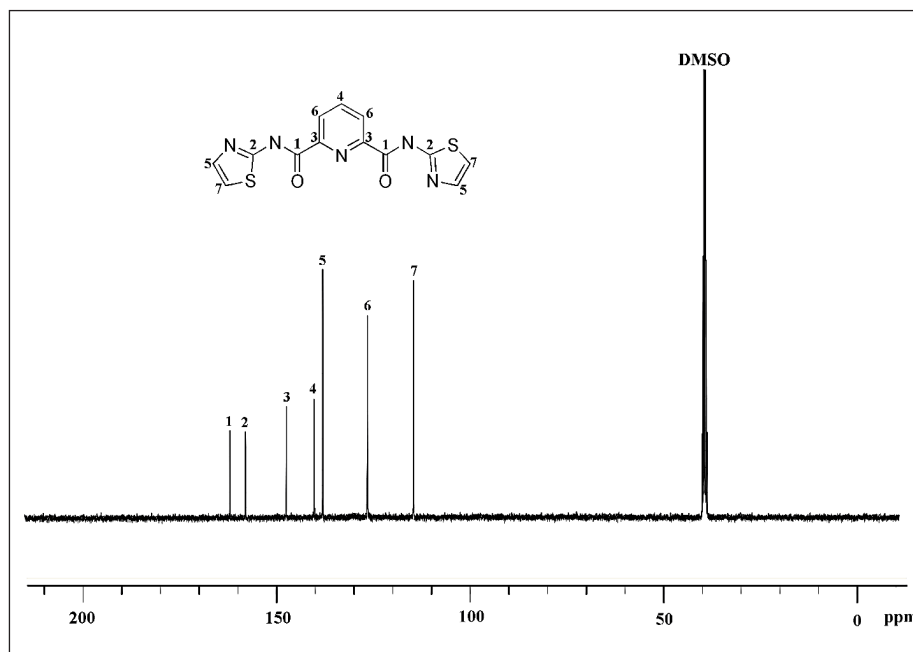
همخوانی بسیار خوبی بین نتیجه‌های تجربی آنالیز عنصری و مقادیر محاسباتی مورد انتظار وجود دارد.

جدول ۱ مقایسه نتیجه‌های تجزیه عنصری DPD با درصد جرمی محاسباتی

عنصر	درصد جرمی محاسباتی	درصد جرمی تجربی
کربن	۴۷٫۱۳	۴۷٫۱۱
نیتروژن	۲۱٫۱۵	۲۰٫۹۱
گوگرد	۱۹٫۳۳	۱۹٫۰۵
اکسیژن	۹٫۶۷	۱۰٫۲۰
هیدروژن	۲٫۷۲	۲٫۷۳

روش اندازه‌گیری مقدار جذب  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  بر جاذب DPD

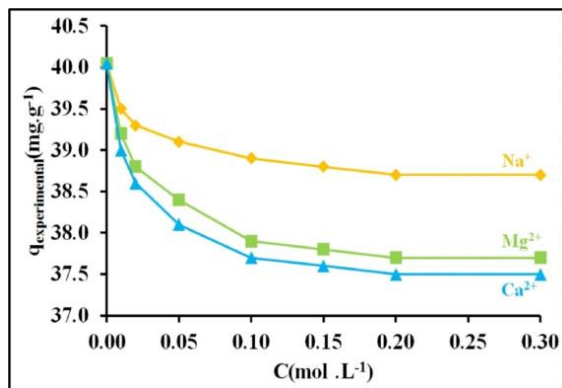
ویژگی‌های جذب یون‌های فلزات سنگین  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  بر جاذب DPD در محلول آبی یون‌های مورد نظر بررسی شد. در تمام آزمایش‌های انجام شده حجم محلول حاوی کاتیون سنگین ۵۰ ml، مقدار جاذب DPD ۰٫۲ گرم و دما ۲۹۸ K بود. پس



شکل ۳- طیف  $^1H-NMR$  ترکیب DPD در حلال دی متیل سولفوکسید

## اثر الکترولیت زمینه

از آنجا که نمونه‌های حقیقی مانند پساب‌ها و آب‌های زیرزمینی افزون بر فلزات سنگین، دارای مقادیر قابل توجهی از یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی نیز هستند، یک جاذب خوب باید قادر به حذف کاتیون‌های فلزات سنگین در حضور دیگر کاتیون‌های موجود در بافت نمونه باشد. در این آزمایش‌ها اثر غلظت کاتیون‌های  $\text{Na}^+$ ،  $\text{Mg}^{2+}$  و  $\text{Ca}^{2+}$  در گستره غلظتی (صفر تا  $0.3 \text{ mol.l}^{-1}$ ) بر مقدار ظرفیت جذب یون  $\text{Cd}^{2+}$  توسط DPD مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط عملیاتی با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از مراحل قبلی بهینه‌سازی تعیین شد. در این آزمایش‌ها دما  $298 \text{ K}$ ، حجم محلول فلزی  $50 \text{ ml}$ ، وزن جاذب  $0.02 \text{ g}$  و غلظت کاتیون فلزی سنگین  $\text{Cd}^{2+}$  برابر  $20 \text{ mol.l}^{-1}$  انتخاب شد. pH بهینه برای  $\text{Cd}^{2+}$  برابر ۶ بود. زمان تماس جاذب و محلول فلزی ۶۰ دقیقه بود. هر آزمایش ۳ بار تکرار شد. نتایج برای جاذب DPD در شکل ۶ نشان داده شده است.



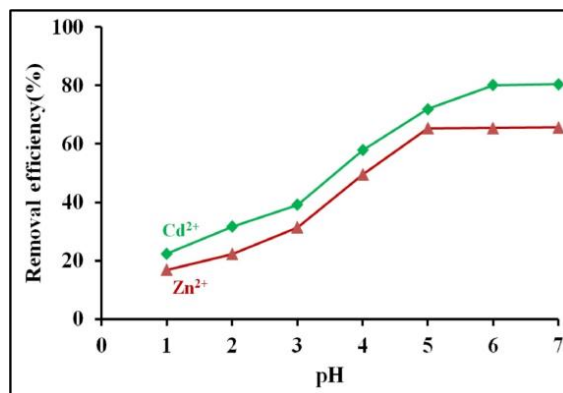
شکل ۶ اثر الکترولیت زمینه بر ظرفیت جذب یون  $\text{Cd}^{2+}$  بر DPD (مقدار جاذب  $0.02 \text{ g}$ ، حجم محلول  $50 \text{ ml}$ ، زمان تماس  $60$  دقیقه، دما  $298 \text{ K}$ ، pH=۶ و غلظت  $\text{Cd}^{2+}$  برابر  $20 \text{ mol.l}^{-1}$ )

با توجه به شکل ۶، با افزایش غلظت یون‌های الکترولیت از صفر تا  $0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ، ظرفیت جذب  $\text{Cd}^{2+}$  بر جاذب DPD فقط به میزان ۵ درصد کاهش می‌یابد. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد، که جاذب DPD قابلیت بالایی برای حذف یون‌های فلزی سنگین  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  در حضور کاتیون‌های دیگر دارد.

$(\text{mg.l}^{-1})$ ،  $v$  حجم نمونه محلول (ml) و  $m$  مقدار جاذب (g) است. به منظور دستیابی به شرایط بهینه جذب یون‌های فلزهای سنگین  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  بر جاذب DPD، اثر عامل‌های pH، زمان تماس، غلظت اولیه کاتیون و دما بررسی شد.

## اثر pH

شکل ۵ تغییرات درصد حذف کاتیون‌های مورد نظر در مقابل تغییرات pH محلول را برای جاذب DPD نشان می‌دهد. با افزایش pH درصد حذف به صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد، که دلیل آن کم شدن اثر رقابتی یون‌های  $\text{H}^+$  و در دسترس قرار گرفتن الکترون‌های اتم‌های نیتروژن و گوگرد موجود در سطح جاذب برای ایجاد برهم‌کنش با یون‌های فلزی موجود در محلول است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، درصد حذف برای  $\text{Cd}^{2+}$  در عمل در pHهای ۶ و بالاتر از آن ثابت باقی مانده است، به همین دلیل می‌توان از pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه استفاده کرد تا هم حذف  $\text{Cd}^{2+}$  به مقدار قابل قبولی انجام شود و هم خطر رسوب کاتیون به صورت  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  وجود نداشته باشد. برای  $\text{Zn}^{2+}$  نیز در عمل در pHهای ۵ و بالاتر از آن درصد حذف فلز به تقریب ثابت باقی مانده است. به همین دلیل pH برابر ۵ به عنوان pH بهینه برای تمام آزمایش‌های حذف  $\text{Zn}^{2+}$  انتخاب شد.



شکل ۵ اثر pH بر کارایی DPD برای جذب یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  (مقدار جاذب  $0.02 \text{ g}$ ، حجم محلول  $50 \text{ ml}$ ، غلظت محلول فلزی  $20 \text{ mol.l}^{-1}$  و دما  $298 \text{ K}$ )

سینتیک جذب، با برازش داده‌های ظرفیت جذب در مقابل زمان به مدل‌های شبه مرتبه اول<sup>۱</sup> (معادله ۳) [۱۷] و شبه مرتبه دوم<sup>۲</sup> (معادله ۴) [۱۸] مورد مطالعه قرار گرفت:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \left(\frac{1}{k_2 \times q_e^2}\right) \quad (4)$$

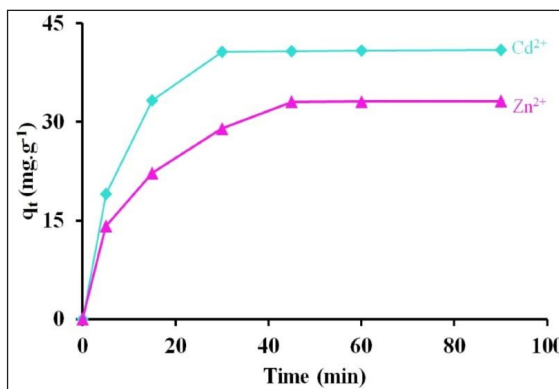
در این معادلات،  $t$  زمان (min) و  $k_1$  ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) است.  $q_e$  مقدار یون‌های فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان تعادل ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )،  $q_t$  مقدار یون‌های فلزی جذب شده به ازای واحد جرم جاذب ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )، در زمان  $t$  است و  $k_2$  ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه دوم ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) هستند. کمیت‌های محاسبه شده از برازش داده‌های سینتیکی به مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول ۲ نشان داده شده است.

با توجه به نتیجه‌های نشان داده شده در شکل ۶ و جدول ۲ می‌توان نتیجه گرفت که درصد قابل توجهی از کاتیون‌های فلزی در همان دقایق ابتدایی (۳۰ دقیقه اول) به وسیله‌ی جاذب جذب می‌شوند. به عبارت دیگر فرایند جذب هر دو کاتیون فلزی بر جاذب DPD دارای سرعت بالایی است. در شکل ۶ دیده می‌شود که سرعت جذب کادمیم در مقایسه با روی بیشتر است، به طوری که در ۳۰ دقیقه اول، بیشترین درصد از جذب نهایی برای این کاتیون فلزی اتفاق می‌افتد. همچنین شکل ۶ نشان می‌دهد که کاتیون روی قابلیت جذب شدن پایین‌تری در مقایسه با کادمیم دارد به همین دلیل افزایش زمان تماس، بیشترین تأثیر را بر مقدار

این امر می‌تواند به دلیل تمایل اتم‌های الکترون‌دهنده نیتروژن و گوگرد موجود در ساختار DPD برای برهم‌کنش با کاتیون‌های سنگین به عنوان پذیرنده است. همچنین برهم‌کنش نرم-نرم بین اتم‌های دهنده الکترون و کاتیون‌های سنگین به عنوان پذیرنده الکترون می‌تواند دلیل دیگری برای حذف انتخابی این کاتیون‌ها از محلول به وسیله‌ی DPD باشد.

### سینتیک جذب

زمان تماس جاذب و کاتیون‌های فلزی از مهم‌ترین عامل‌های تأثیرگذار بر بازده و سرعت فرایند جدا سازی است. به همین دلیل اثر زمان تماس جاذب و محلول فلزی در بازه ۵ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ اثر زمان تماس بر روی مقدار جذب یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  بر جاذب DPD را نشان می‌دهد.



شکل ۷ اثر زمان تماس، بر ظرفیت جذب یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  بر جاذب DPD (مقدار جاذب  $0.02 \text{ g}$ ، غلظت محلول فلزی  $0.2 \text{ mol.l}^{-1}$ ، حجم محلول  $50 \text{ ml}$ ، دما  $298 \text{ K}$  و  $\text{pH}=5$  برای  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{pH}=6$  برای  $\text{Cd}^{2+}$ )

جدول ۲ کمیت‌های محاسبه شده از برازش داده‌های سینتیکی به مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

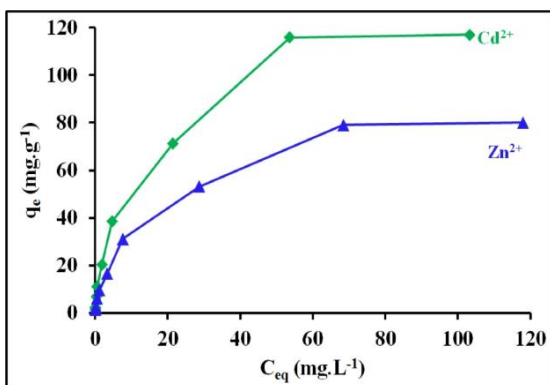
$R^2$	شبه مرتبه دوم		$R^2$	شبه مرتبه اول		$q(\text{mg g}^{-1})^*$	یون فلزی
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$k_2$		$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$k_1$		
۰.۹۹۹۲	$44.24 \pm 0.06$	۰.۰۰۴۵	۰.۸۸۵۶	$18.40 \pm 0.01$	۰.۰۷۳۰	$41.03 \pm 0.03$	$\text{Cd}^{2+}$
۰.۹۹۹۲	$36.23 \pm 0.12$	۰.۰۰۳۸	۰.۸۸۵۱	$23.53 \pm 0.14$	۰.۰۶۹۵	$33.30 \pm 0.10$	$\text{Zn}^{2+}$

\*  $q(\text{mg g}^{-1}) =$  مقدار ظرفیت جذب تجربی

1. Pseudo first order

2. Pseudo second order

۶ و ۵ انتخاب شد. زمان تماس بهینه برای  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  نیز به ترتیب ۳۰ و ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد. غلظت اولیه  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  در محلول در گستره غلظتی ۰٫۵ تا حدود  $150 \text{ mg.l}^{-1}$  تغییر داده شد. در این آزمایش‌ها دما  $298 \text{ K}$ ، حجم محلول  $50 \text{ ml}$  و مقدار جاذب  $0.2 \text{ g}$  بود. اثر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب جاذب برای هر دو یون  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر ظرفیت جذب یون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  بر جاذب DPD (مقدار جاذب  $0.2 \text{ g}$ ، حجم محلول  $50 \text{ ml}$ ، دما  $298 \text{ K}$ ، pH برای  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  به ترتیب برابر ۶ و ۵ و گستره غلظتی برای  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  برابر  $0.5$  تا  $150 \text{ mg.l}^{-1}$ )

سپس برازش داده‌های به‌دست آمده از نمودارهای هم‌دما تعادلی جذب یون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  بر جاذب DPD به معادلات خطی الگوهای لانگمویر (معادله ۶) و فروندلیچ (معادله ۷) انجام شد. مقدار برازش داده‌ها به معادلات خطی الگوهای لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب DPD در شکل ۹ نشان داده شده است. عامل‌های به دست آمده از این برازش‌ها نیز در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳ ظرفیت جذب، ضرایب همبستگی و ثابت‌های مدل‌های هم‌دما لانگمویر و فروندلیچ برای جذب یون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  به وسیله DPD

مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر		$K_L (\text{L mg}^{-1})$	یون فلزی
$R^2$	$K_F (\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	$n$	$R^2$	$q_m (\text{mg g}^{-1})$		
۰٫۸۶۴۳	۱۵٫۹۰	$1.95 \pm 0.11$	۰٫۹۹۹۳	$128.21 \pm 2.95$	۰٫۱۰۷	$Cd^{2+}$
۰٫۸۵۹۶	۸٫۳۵	$1.90 \pm 0.07$	۰٫۹۹۹۱	$90.09 \pm 1.68$	۰٫۰۷۰	$Zn^{2+}$

1. Langmuir

2. Freundlich

جذب این کاتیون فلزی داشته است. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بزرگ‌تر از ۰٫۹۹ است، هم‌چنین ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) محاسبه شده با استفاده از معادله سرعت شبه مرتبه دوم بسیار نزدیک به ظرفیت جذب تجربی است، که این امر نشان می‌دهد جذب یون‌های فلزی  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  بر جاذب DPD از معادله سرعت مرتبه دوم پیروی می‌کند. بنابراین، مرحله جذب شیمیایی، مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب است [۱۳ و ۱۴]. با توجه به شکل ۶ می‌توان زمان تماس بهینه را برای  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  به ترتیب برابر ۳۰ و ۴۵ دقیقه در نظر گرفت.

نمودارهای هم‌دمای جذبی

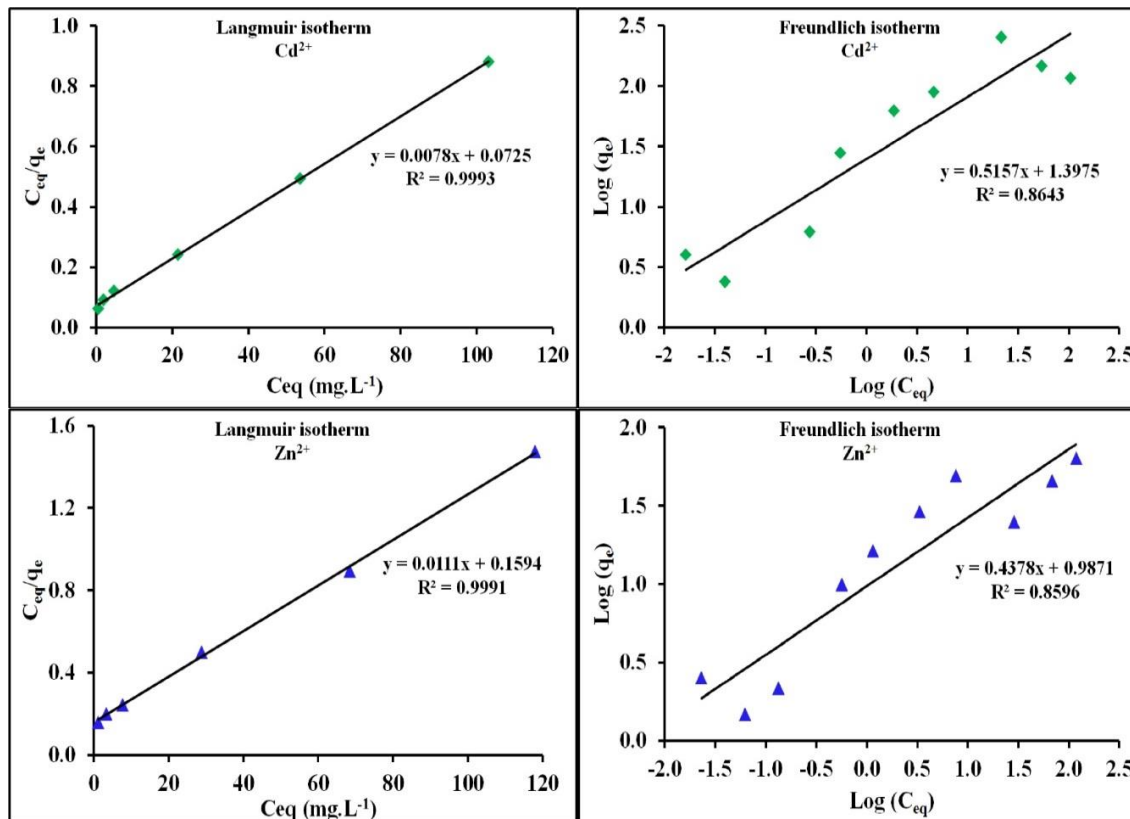
برای بررسی نمودار هم‌دمای جذبی مربوط به جذب  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  بر جاذب DPD از الگوهای هم‌دمای لانگمویر (معادله ۵) و فروندلیچ [۲۰] (معادله ۶) استفاده شد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{q_{\max}} \right) C_e + \left( \frac{1}{K_L \times q_{\max}} \right) \quad (5)$$

$$\log(q_e) = \left( \frac{1}{n} \right) \log(C_e) + \log(K_F) \quad (6)$$

در معادله ۵،  $q_e$  مقدار گونه جذب شده بر روی جاذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $q_{\max}$  بیشینه مقدار جذب شونده بر روی جاذب (ظرفیت جذب تک لایه) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )،  $K_L$  ثابت جذب لانگمویر ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) و  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده در محلول ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) هستند. در معادله ۶،  $K_F$  ثابت فروندلیچ ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) و  $n$  عامل غیریکنواختی است. سایر عامل‌ها با معادله ۵ یکسان هستند. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های قبل، pH بهینه برای  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  به ترتیب





شکل ۹. برازش داده‌های نمودارهای هم‌دما تعادلی جذب مربوط به یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  با معادلات خطی لانگمویر و فروندلیچ

می‌شود که می‌تواند برهم‌کنش‌های قوی‌تری با اتم‌های نیتروژن و گوگرد برای تشکیل کمپلکس ایجاد کند، درحالی‌که کاتیون  $\text{Zn}^{2+}$  در مرز اسیدهای نرم-سخت قرار دارد. بنابراین، برهم‌کنش به نسبت ضعیف‌تری با اتم‌های نیتروژن و گوگرد دارد. همچنین کاتیون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  به دلیل دارا بودن انرژی آب‌پوشی کمتر نسبت به سایر یون‌ها، راحت‌تر مولکول‌های آب اطراف خود را کنار زده و از توده محلول به سمت جاذب می‌آیند [۲۱].

اثر دما بر مقدار جذب

به منظور بررسی اثر دما بر جذب کاتیون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  بر جاذب DPD گستره دمایی ۲۹۸ K تا ۳۲۸ K انتخاب شد. pH بهینه برای  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  به ترتیب برابر ۶ و ۵ انتخاب شد. زمان تماس بهینه برای  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  به ترتیب برابر ۳۰ و ۴۵ دقیقه

همان‌طور که در شکل ۹ مشخص شده است، هر چه غلظت یون‌های فلزی افزایش می‌یابد، مقدار ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) تا رسیدن به زمان تعادل نیز افزایش می‌یابد. هم‌چنین، ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) برای مدل لانگمویر بزرگ‌تر از مدل فروندلیچ است، که نشان می‌دهد نمودار هم‌دمای جذبی یون‌های فلزی از معادله لانگمویر پیروی می‌کند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب تک‌لایه‌ای بوده است.

همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود، حداکثر ظرفیت جذب ( $q_m$ ) یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  که با معادله لانگمویر محاسبه شده است به ترتیب برابر ۱۲۸٫۲۱ و  $۹۰٫۰۹ \text{ mg.g}^{-1}$  است. این تفاوت در حداکثر ظرفیت جذب یون‌های فلزی، می‌تواند ناشی از تفاوت در برهم‌کنش‌های یون‌های فلزی با گروه‌های عاملی موجود در ساختار DPD باشد. کاتیون  $\text{Cd}^{2+}$  به عنوان اسید نرم شناخته

انتخاب شد. در این آزمایش از غلظت اولیه  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  از یون‌های فلزی  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  در محلول استفاده شد. حجم محلول‌های  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  برابر  $50 \text{ ml}$  و مقدار جاذب  $0.02 \text{ g}$  بود. مقادیر حداکثر ظرفیت جذب  $q_{\text{max}}$  در هر دما با معادله لانگمویر محاسبه شد. نتیجه‌های در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱۰ می‌توان دید که با افزایش دما از  $298 \text{ K}$  تا  $328 \text{ K}$  مقدار جذب هر دو کاتیون فلزی تنها به مقدار جزئی افزایش می‌یابد، که این مشاهده نشان می‌دهد فرایند جذب سطحی ایجاد شده دارای تغییرات آنتالپی شدید نیست، به همین دلیل تغییرات دما تأثیر چندانی بر مقادیر جذب مربوط به هر دو کاتیون ندارد. بی‌اثر بودن دما بر مقدار جذب یون‌های فلزی  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  یک ویژگی اقتصادی مثبت در مورد کاربردهای عملی جاذب DPD به شمار می‌آید، زیرا در مورد پساب‌های صنعتی با حجم بالا نیاز به تنظیم دمای آن‌ها برای رساندن به یک دمای مشخص نیست.

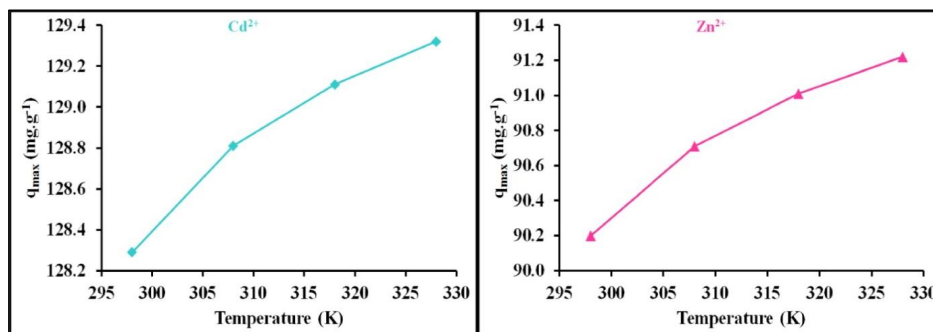
انتخاب شد. در این آزمایش از غلظت اولیه  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  از یون‌های فلزی  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  در محلول استفاده شد. حجم محلول‌های  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  برابر  $50 \text{ ml}$  و مقدار جاذب  $0.02 \text{ g}$  بود. مقادیر حداکثر ظرفیت جذب  $q_{\text{max}}$  در هر دما با معادله لانگمویر محاسبه شد. نتیجه‌های در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱۰ می‌توان دید که با افزایش دما از  $298 \text{ K}$  تا  $328 \text{ K}$  مقدار جذب هر دو کاتیون فلزی تنها به مقدار جزئی افزایش می‌یابد، که این مشاهده نشان می‌دهد فرایند جذب سطحی ایجاد شده دارای تغییرات آنتالپی شدید نیست، به همین دلیل تغییرات دما تأثیر چندانی بر مقادیر جذب مربوط به هر دو کاتیون ندارد. بی‌اثر بودن دما بر مقدار جذب یون‌های فلزی  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  یک ویژگی اقتصادی مثبت در مورد کاربردهای عملی جاذب DPD به شمار می‌آید، زیرا در مورد پساب‌های صنعتی با حجم بالا نیاز به تنظیم دمای آن‌ها برای رساندن به یک دمای مشخص نیست.

#### حذف کاتیون‌ها از نمونه‌های حقیقی

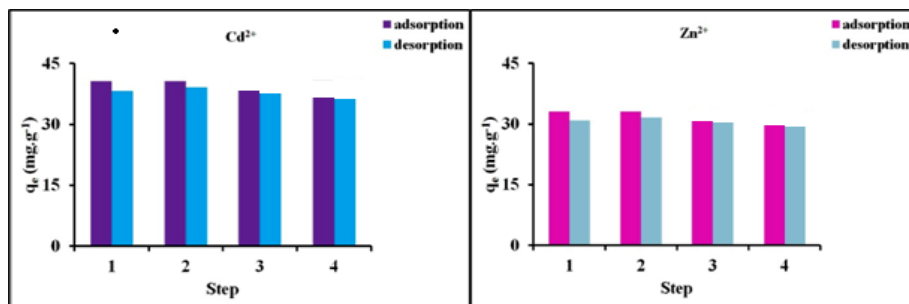
به منظور بررسی کارایی جاذب DPD در حذف یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  موجود در فاضلاب‌های صنعتی، از پساب‌های صنایع مهمات سازی و رنگ‌سازی به عنوان نمونه حقیقی حاوی کادمیم و روی استفاده شد. نخست نمونه‌های حقیقی با آب مقطر رقیق‌سازی شد و pH آن‌ها با بافر استیک‌اسید- سدیم‌استات در pH برابر با ۵٫۲ تنظیم شد. سپس با استفاده از روش افزایش استاندارد چند نقطه‌ای غلظت اولیه  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  در نمونه‌های

#### بازیابی و استفاده مجدد

یکی از عامل‌های مهم در مطالعات جذب، میزان واجذب گونه‌ی جذب شده بر روی جاذب است. از نظر اقتصادی، بازیابی جاذب‌ها و امکان استفاده مجدد از آن‌ها در حذف فلزات سنگین از نمونه‌های زیست‌محیطی، از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. به همین دلیل نیز مقدار واجذب یون‌های فلزی  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی واجذب یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  از جاذب DPD، نخست جاذب فوق در تماس با محلول



شکل ۱۰ تأثیر تغییرات دما بر بیشینه ظرفیت جذب یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  برای جاذب DPD (مقدار جاذب  $0.02 \text{ g}$ ، حجم محلول  $50 \text{ ml}$ ، زمان تماس برای  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  به ترتیب برابر  $30$  و  $45$  دقیقه، بازه دمایی  $(298 \text{ K}$  تا  $328 \text{ K})$ ، pH برای  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  به ترتیب برابر  $6$  و  $5$  و غلظت  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  برابر  $20 \text{ mg.l}^{-1}$ )



شکل ۱۱ بازیابی و استفاده مجدد از DPD تا ۴ مرحله (مقدار جاذب ۰٫۰۲ g، حجم محلول ۵۰ ml، زمان تماس برای  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  به ترتیب برابر ۳۰ و ۴۵ دقیقه، دما ۲۹۸ K، pH برای  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  به ترتیب برابر ۶ و ۵ و غلظت  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  برابر  $۲۰ \text{ mg.l}^{-1}$ )

پسماند و حجم محلول پسماند دارد. جاذب DPD با مزیت‌هایی مانند قابلیت استفاده مجدد، سینتیک سریع جذب و ظرفیت جذب بالا می‌تواند برای حذف یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  از پساب‌های صنعتی و نمونه‌های محیطی به کار رود.

### نتیجه‌گیری

مطالعه نمودارهای هم‌دمای جذبی برای جذب  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  نشان داد که فرایند جذب با مدل لانگمویر هم‌خوانی بیشتری نسبت به مدل فروندلیچ دارد. بررسی‌های سینتیکی نیز نشان داد که فرایند جذب یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند که بیانگر کنترل سرعت فرایند جذب با مرحله جذب شیمیایی است. حداکثر ظرفیت جذب برای  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  با جاذب DPD به ترتیب  $۱۲۸٫۲۱$  و  $۹۰٫۰۹$  میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. زمان لازم برای حذف کمی یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  از محلول آبی به ترتیب ۳۰ و ۴۵ دقیقه بود. جاذب DPD نسبت به جاذب‌های رایج مورد استفاده در حذف فلزات سنگین از پسماندهای صنعتی از مزایایی مانند ظرفیت جذب بالا، پایداری، قابلیت استفاده مجدد، عدم وابستگی ظرفیت جذبی به دما و سادگی روش سنتز آن برخوردار است.

فوق اندازه‌گیری شد. در ادامه مقدار  $۰٫۵ \text{ g}$  جاذب DPD به  $۵۰ \text{ ml}$  از پساب یاد شده افزوده شد. مدت زمان تماس جاذب و نمونه‌های پساب ۶۰ دقیقه بود. در پایان جاذب DPD با کاغذ صافی از نمونه پساب جداسازی شد و غلظت کاتیون باقی‌مانده در پساب با جذب اتمی شعله و با استفاده از روش افزایش استاندارد اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است. در جدول ۴ غلظت اولیه کاتیون‌ها در نمونه‌های اصلی (بدون رقیق‌سازی) و هم‌چنین درصد حذف یون‌ها از پساب با جاذب DPD نشان داده شده است. همان‌طوری که در جدول ۴ مشاهده می‌شود جاذب DPD قادر است که یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  موجود در فاضلاب‌های صنعتی را به خوبی حذف کند. حد مجاز  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  در پساب‌های صنعتی بر مبنای سختگیرانه‌ترین قوانین فدرال امریکا  $۱ \text{ mg.l}^{-1}$  است. بنابراین، با توجه به ظرفیت جذب بالای جاذب DPD برای حذف  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  با تکرار فرایند جذب یا افزایش مقدار جاذب، می‌توان در پسماندهای بسیار آلوده به پسماندهایی با معیار پذیرش صنعتی رسید. لازم به ذکر است تعداد تکرار مورد نیاز یا جرم جاذب مورد نیاز برای رساندن پسماندهای بسیار آلوده (مانند پسماندهای استفاده شده در این پژوهش) به استاندارد بین‌المللی زیست محیطی، بستگی به غلظت اولیه  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  در نمونه

جدول ۴ جذب یون‌های فلزی سنگین  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  از پساب‌های صنعتی با DPD

یون فلزی	مهمات سازی (مهام)		رنگ‌سازی (حسام)	
	غلظت اولیه ( $\text{mg l}^{-1}$ )	غلظت نهایی ( $\text{mg l}^{-1}$ )	غلظت اولیه ( $\text{mg l}^{-1}$ )	غلظت نهایی ( $\text{mg l}^{-1}$ )
کادمیم	۵۴٫۷	۱۲٫۷	۵۴۳٫۸	۱۳۱٫۰
روی	۴۲۳٫۴	۱۵۹٫۶	۸۷۶٫۲	۳۳۶٫۴

## مراجع

- [1] [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/diseases/diarrhoea/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/diarrhoea/en/)
- [2] Appenroth, K.J.; Soil Heavy Metals, 19, 19-29, 2010.
- [۳] اویسی، م، نیک آذر، م، رزاقی، م. ح، بررسی روش‌های سنتز و اصلاح نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن جهت جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گزارش علمی، ۱۳۹۱
- [۴] بخشنامه حفاظت محیط زیست، استاندارد خروجی فاضلاب‌ها، معاونت تحقیقاتی، دفتر محیط زیست انسانی، ۱۳۷۶.
- [5] Williams, P.L.; Burson, J.L.; Industrial Toxicology, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 197-210, 1985.
- [6] Zhou, Y.T.; Nie, H.L.; White, C.B.; He, Z.Y.; Zhu, L.M.; J. Colloid Interf. Sci., 330, 29-37, 2009.
- [7] Chang, Y.C.; Chang, S.W.; Chen, D.H.; React. Funda. Polym., 66, 335-341, 2006.
- [8] Tseng, J.Y.; Chang, C.Y.; Chen, Y.H.; Chang, C.F.; Chiang, P.C.; Colloid. Surface., 295, 209-216, 2007.
- [9] Tandy, S.; Bossart, K.; Mueller, R.; Ritschel, J.; Hauser, L.; Schulin, R.; Nowack, B.; Environ. Sci. Technol., 38 (3), 937-944, 2004.
- [10] Kurniawan, T.A.; Chan, G.; Lo, W.H.; Babel, S.; Chem. Eng. J., 118(1), 83-98, 2006.
- [11] Brigatti M.F.; Franchini, G.; Frigieri, P.; Gardinali, C.; Medici, L.; Poppi, L.; Can. J. Chem. Eng., 77, 163-168, 1999.
- [12] Dhokpande, S.R.; Kaware, J.P.; Intern. Engin. Sci., Innovative Tech., 2(5), 304-309, 2013.
- [13] Zargoosh, K.; Kondori, S.; Dinari, M.; Mallakpour, S.; Ind. Eng. Chem. Res., 54, 1093-1102, 2015.
- [14] Zargoosh, K.; Abedini, H.; Abdolmaleki, A.; Molavian, M.R.; Ind. Eng. Chem. Res., 52, 14944-14954, 2013.
- [15] Zargoosh, K.; Habibi, H.; Abdolmaleki, A.; Firouz, K.; J. APPL. POLYM. SCI., DOI: 10.1002/APP.42538, 2015.
- [۱۶] ایگدر، ع، احمدی ارغندی، م.ج، فصلوی، ع، رحمانی، ع.الف، سنتز و کاربرد نانوذرات اکسید آهن با پوشش زیست سازگار در تصفیه پساب‌های صنعتی و معدنی، کنفرانس دانشجویی مهندسی معدن، ۱۳۹۰.
- [۱۷] ملکی، الف. ف، اسلامی، الف، مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب آرسنیک پنج ظرفیتی از محلول آبی توسط کاه گندم اصلاح شده، مجله سلامت و محیط، ش ۴، ۴۵۰-۴۳۹، ۱۳۸۹.
- [۱۸] صمدی، م. ت، نوروزی، ر، عزیزیان، س، بررسی تأثیر آلومینای فعال بر غلظت فلوراید موجود در آب و تعیین ایزوترم‌ها و سینتیک جذب، مجله سلامت و محیط، ش ۳، ۲۳۱-۲۲۴، ۱۳۸۸.
- [19] Hamdaoui, O.; Naffiechoux, E.; J. Hazard. Mater., 147, 381-394, 2007.
- [20] El-Ashtouky, E.S.Z.; Amin, N.K.; Abdelwahab, O.; Desalination, 223, 162-173, 2008.
- [21] Kazeminezhad, I.; Mosivand, S.; "Effect of surfactant concentration on size and morphology of electrooxidated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", proceeding of 3rd Conference on Nanostructures, Kish island, 2010.

## Synthesis and characterization of N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(thiazol-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide(DPD)as a new adsorbent and its application for removal of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from industrial wastes

K. Zargoosh<sup>1,\*</sup>, M.R. Sohrabi<sup>2</sup>, A. Abdolmaleki<sup>3</sup> and K. Firouz<sup>4</sup>

1. Assistant prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
2. MSc in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
3. Associate prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
4. PhD student of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Received: February 2016, Revised: May 2016, Accepted: June 2016

**Abstract:** In this work, a new thiazol derivative, N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>-di(thiazol-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide (DPD), was synthesized via reaction of 2-aminothiazole and 2,6- pyridinedicarboxylic acid in n-methylpyrrolidine. The synthesized DPD was characterized with different techniques such as nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and elemental analysis. After structural characterization, DPD was successfully used for removal of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from industrial wastes and the effects of several parameters such as pH, possible interfering ions, contact time, concentration of target ions, background electrolytes, and temperature on the adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions were investigated. The maximum adsorption capacities of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> were found to be 128.21 and 90.09 mg.g<sup>-1</sup>, respectively. The required times for quantitative removal of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> were 30 and 45 min, respectively. In addition, the equilibrium isotherms for the adsorption Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions on the DPD surface were analyzed using the Langmuir and Freundlich models. The obtained results show that adsorption isotherm data for Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions are consistently better with Langmuir than Freundlich isotherms. Appropriate characteristics of the DPD such as high adsorption capacity, stability, reusability, and easy synthesis make it suitable adsorbent for removal of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from industrial wastes.

**Keywords:** Adsorbent, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Heavy metal ion, Industrial waste, DPD