

بررسی میزان جذب فلزات سنگین از محلول های آبی توسط جاذب های نانو هیبریدی

اکسید تیتانیوم پلی وینیل الکل

سعید عباسی زاده^۱، علیرضا کشتکار^۲، محمد علی موسویان^۳

^۱دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی تهران ایران

^۲پژوهشکده چرخه سوخت هسته ای پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای تهران ایران

چکیده:

در این تحقیق جاذب های نانو هیبرید $PVA/TiO_2/TMPTMS$ به روش Casting ساخته شد و خواص جذبی آن برای جذب فلزات سنگین اورانیوم، کادمیم، نیکل، مس و سرب از محلول های آبی با جاذب PVA خالص مقایسه گردید. آزمایشات جذب در محلول های تک جزئی عناصر با غلظت اولیه 30 (mg/l) ، pH برابر 5، دمای 25 درجه سانتیگراد و غلظت جاذب 1 (g/l) انجام شد. مقایسه میزان جذب فلزات سنگین توسط سه جاذب فوق نشان داد که برای همه جاذب ها ترتیب جذب فلزات سنگین بصورت:

$Pb > Cu > Cd > U > Ni$ می باشد، همچنین مشاهده شد که در مورد تمامی فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفته در این تحقیق، ترتیب توانایی جذب جاذب ها بصورت:

$PVA/TiO_2/TMPTMS > PVA/TiO_2 > PVA$ است. نتایج تجربی نشان داد ظرفیت جذب سرب، مس، کادمیم، اورانیوم و نیکل از محلول های آبی توسط جاذب نانو هیبرید $PVA/TiO_2/TMPTMS$ به ترتیب برابر با 22/74، 15/93، 15/21، 8/63 و 6/07 میلی گرم به ازای هر گرم جاذب است.

واژگان کلیدی: نانو هیبرید، فلز سنگین، پلی وینیل الکل، TiO_2 ، محلول های آبی، آزمایشات جذب

(1) دانشجوی کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی دانشکده فنی دانشگاه تهران (saeed.abbasizadeh@gmail.com)

(2) عضو هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای (akeshtkar@aeoi.org.ir)

(3) عضو هیئت علمی دانشکده فنی دانشگاه تهران

1. مقدمه:

آلودگی منابع آب ناشی از استفاده بی وقفه از یون های فلزی موجب نگرانی جهانی شده است. فاضلاب صنایع مختلف مانند استخراج و ذوب فلزات، دباغی، صنایع شیمیایی، معدن کاری، صنایع ساخت باتری و غیره حاوی یک یا چند یون های فلزی سمی می باشد [1].

فلزات سنگین مطابق یکی از تعاریف به فلزی با وزن مخصوص بالاتر از 6 گرم بر سانتیمتر مکعب اطلاق می شود که حضور برخی از این عناصر فلزی سنگین از نظر تغذیه حائز اهمیت است. فلزاتی نظیر آهن، روی و مس برای تعداد زیادی از واکنش های آنزیمی به عنوان یک کانون فعال عمل می کند و حضورشان در رژیم غذایی به غلظت معین ضروری است اما برخی دیگر نظیر سرب، کادمیم، جیوه، اورانیوم باعث متلاشی شدن آنزیم های درون بدن می شوند و عمل متابولیسم را مختل می کند [1].

برای حذف فلزات سنگین از پساب ها روش های مختلفی از قبیل جذب تبادل یون [2]، ترسیب شیمیایی [3]، استخراج با حلال [4,5] و... بکار می رود. در میان روش های ذکر شده تکنولوژی جذب به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف پذیری و قابل احیا بودن دارای ارجحیت می باشد.

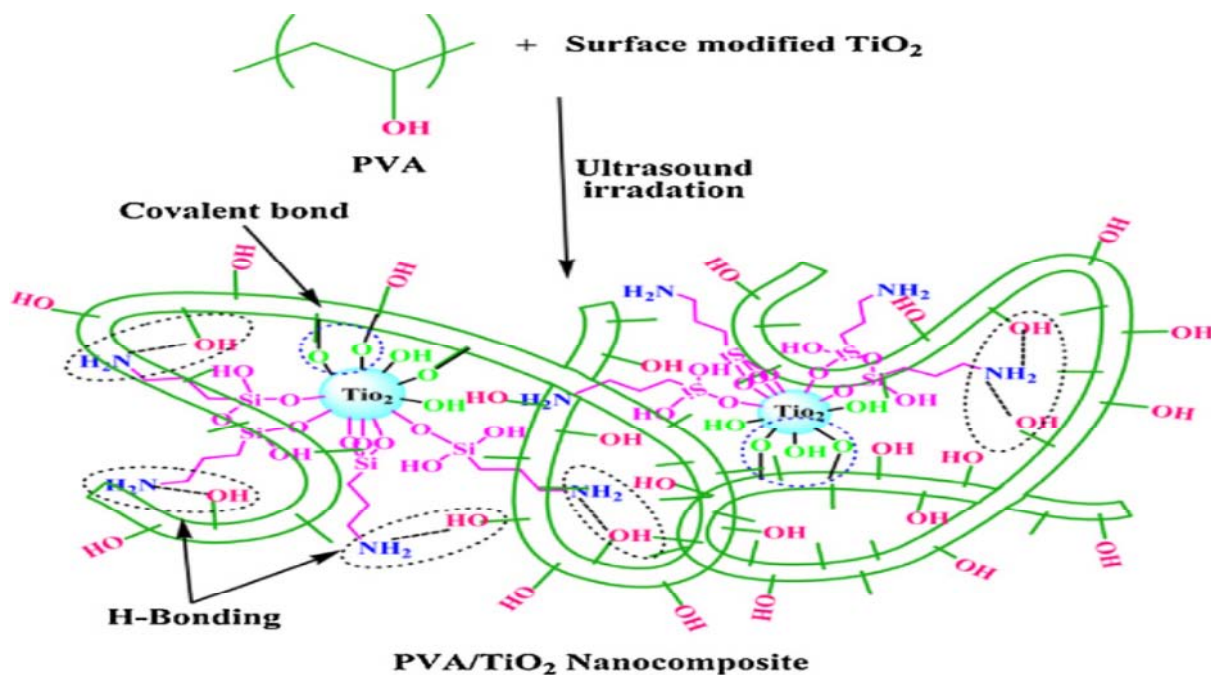
در سال های اخیر در فرایندهای تبادل یون بصورت متداول از رزین های تبادل یونی استفاده می شود. امروزه جاذب های تبادل یون بدلیل ناچیز بودن مقاومت نفوذی، جایگزین مناسبی برای رزین های متداول تبادل یون به شمار می روند [6,7].

از جاذب های پلیمری که در جذب فلزات سنگین و اکتیو کاربرد دارند می توان به جاذب های پلیمری پلی وینیل الکل و پلی اکریلو نیتریل اشاره کرد [8,9].

اخیرا، استفاده از مواد نانو مقیاس به عنوان جاذب های موثر در جذب فلزات و همچنین جاذب در حال گسترش و توسعه می باشد و این بخاطر نسبت سطح به جرم بالایی است که دارا هستند. مطالعات زیادی پیرامون جاذب های نانومقیاس از جمله نانو کامپوزیت ها و نانو هیبریدها، نانو جاذب های مغناطیسی و مواد نانو فیبری صورت گرفته است [10,11,12].

از جمله مواد افزودنی به هیبرید پلیمری به منظور بهبود خواص جذبی و بازیافتی می توان به اکسیدهای فلزی از قبیل ZrO_2 SiO_2 TiO_2 و زئولیت ها اشاره کرد. علاوه بر این اصلاح سطح جاذب نانو هیبرید با گروه های عاملی از قبیل گروه SH NH_2 باعث افزایش قابل ملاحظه ای در جذب فلزات می شود. در شکل (1) نحوه

ساخت نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل (PVA) و TiO_2 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود ابتدا سطح نانوذرات TiO_2 با گروه عاملی NH_2 اصلاح شده است سپس از طریق فرایند Casting به پلیمر PVA اضافه می شود [13].



شکل (1): چگونگی اتصال نانو ذره ی اصلاح شده به PVA

در این مقاله ابتدا نانو کامپوزیت PVA/TiO₂ با گروه عاملی تیول ساخته شد، سپس خواص جذبی آن خواص جذبی آن برای جذب فلزات سنگین اورانیوم، کادمیم، نیکل، مس و سرب از محلول های آبی مورد مطالعه قرار گرفت.

(2) مواد و روش ها

1.2 مواد لازم:

مواد مورد نیاز در این تحقیق شامل پلی وینیل الکل (با جرم مولکولی 140000)، نانوذرات TiO₂، ((three-mercaptopropyltrimethoxysilane)) (TMPTMS) که از شرکت آلدیچ خریداری شده

اند، HNO_3 NaOH ، نیترات نیکل 6آبه، نیترات سرب، نیترات اورانیل 6آبه، نیترات مس 3آبه، نیترات کادمیم 4آبه که از شرکت مرک خریداری شده است و آب مقطر می باشند.

2.2 تهیه ی نانو هیبرید PVA/TiO_2 :

ابتدا 7 گرم از پلی وینیل الکل را در 100 میلی لیتر آب به مدت 4 ساعت در دمای 80 درجه ی سانتیگراد حل نموده سپس محلول را در دمای اتاق به مدت 12 ساعت نگه می داریم تا حلالیت پلی وینیل الکل در آب کامل شود. سپس 0/7 گرم از نانو ذره ی TiO_2 را به محلول پلیمری اضافه کرده و به مدت 2 ساعت آن را در دستگاه اولتراسونیک قرار می دهیم تا نانو ذرات در محلول پلیمری به خوبی پخش شوند سپس محلول آماده شده را در پتری دیش قرار می دهیم تا بعد از خشک شدن حلال نانو هیبرید آماده شود.

3.2 تهیه ی نانو هیبرید $\text{PVA}/\text{TiO}_2/\text{TMPTMS}$:

ابتدا 0/7 گرم از نانو ذره ی TiO_2 به 10 میلی لیتر استن اضافه می شود و 15% وزنی از TMPTMS در 10 میلی لیتر آب حل می شود. سپس با استفاده از دستگاه اولتراسونیک مخلوط نانو ذره را در محلول TMPTMS پخش می کنیم تا سطح نانو ذره دارای گروه عاملی تیول شود. سپس مخلوط را از کاغذ صافی عبور می دهیم و دو بار با آب مقطر می شویم تا مولکول هایی که جذب نشده اند حذف شوند. در پایان نانو ذرات اصلاح شده را تحت خلا برای 4 ساعت خشک کرده و قبل از استفاده در محلول پلیمری آن را به صورت پودر در می آوریم. حال که نانو ذره اصلاح شده است آن را به محلول پلیمری اضافه کرده و بعد از دو ساعت اولتراسونیک و همزدن محلول آماده شده را در پتری دیش قرار می دهیم.

4.2 آزمایشات جذب:

برای آزمایشات جذب که به صورت ناپیوسته صورت می پذیرد حدود 0/05 گرم از جاذب تهیه شده را در 50 میلی لیتر محلول حاوی 30ppm فلزات سنگین اورانیوم، کادمیوم، نیکل، مس و سرب ریخته و اجازه می دهیم تا با یکدیگر به مدت 4 ساعت در دستگاه شیکر انکوباتور با سرعت 200 دور بر دقیقه و دمای 25 درجه سانتیگراد در تماس باشند. آزمایشات در pH ثابت برابر 5 انجام می گیرد و پس از اتمام آزمایش جذب، غلظت فلزات سنگین در محلول اندازه گیری می شود.

5.2 آنالیز فلزات سنگین:

غلظت نهایی یون های فلزی محلول در فرآیند جذب با دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) تعیین شده است. دستگاه مورد استفاده از نوع ICP-AES, Thermo Jarrel Ash, Model Trace Scan می باشد و یون های اورانیوم، کادمیوم، نیکل، مس و سرب را به ترتیب در طول موج های 228/802 367/007 231/604 324/754 220/353 نانومتر تعیین می نماید.

3. نتایج:

2.3 آزمایشات جذب:

برای اطمینان از نتایج حاصل از آزمایش تمامی آزمایشات سه بار تکرار شده است. میزان جذب یون های فلزی به ازای واحد جرم غشای نانوهیبرید (q)، نسبت توزیعی (K_d) و درصد جذب فلزات سنگین واکتیو (%R) طبق معادلات زیر به دست می آید:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000 C_0 m} \quad (2)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

در روابط فوق C_0 و C_e غلظت اولیه و نهایی یون های فلزی موجود در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، و V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است.

در جدول (1) پارامترهای فوق برای یون های فلزی انتخابی بعد از آزمایش جذب توسط جاذب خالص PVA و

در جدول (2) این پارامترها بعد از جذب توسط جاذب نانو هیبرید PVA/TiO₂ و در جدول (3) این پارامترها بعد از جذب توسط نانوهیبرید اصلاح شده PVA/TiO₂/TMPTMS محاسبه شده است.

%R	$K_d(\text{ml/g})$	$q(\text{mg/g})$	$C_e(\text{mg/l})$	$C_0(\text{mg/l})$	فلز
4/5	47/12	1/35	28/65	30	اورانیوم
5/17	54/48	1/55	28/45	30	کادمیم
1/2	12/145	0/36	29/64	30	نیکل
6/53	69/85	1/96	28/04	30	مس
11/3	127/82	3/4	26/6	30	سرب

جدول(1): جذب فلزات سنگین با غشای PVA

جدول(2): جذب فلزات سنگین با غشای PVA /TiO₂

%R	$K_d(\text{ml/g})$	$q(\text{mg/g})$	$C_e(\text{mg/l})$	$C_0(\text{mg/l})$	فلز
13/7	158/74	4/11	25/89	30	اورانیوم
15/63	185/3	4/69	25/31	30	کادمیم
5/53	58/57	1/66	28/34	30	نیکل
18/07	220/5	5/42	24/58	30	مس
30/37	436/094	9/11	20/89	30	سرب

جدول(3): جذب فلزات سنگین با غشای PVA /TiO₂/TMPTMS

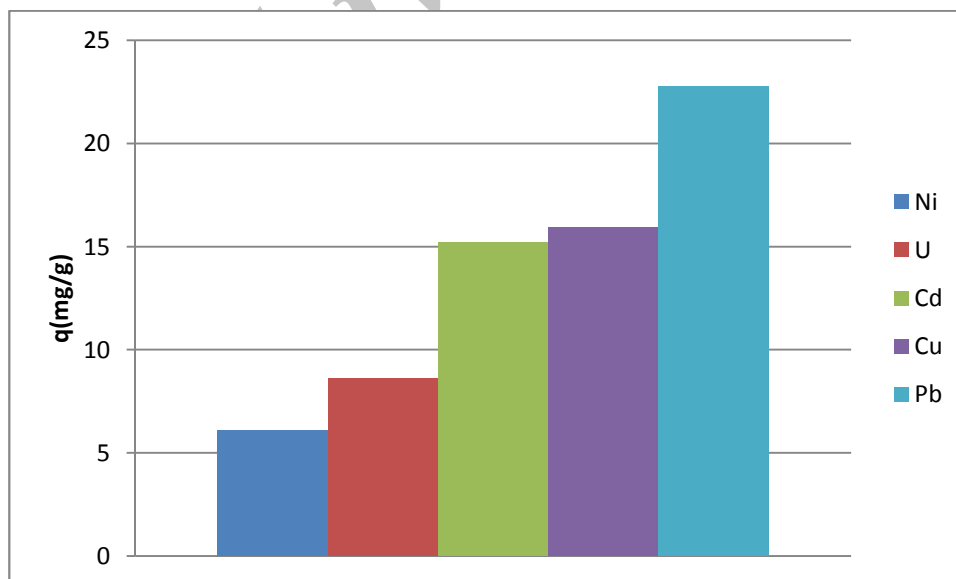
%R	$K_d(\text{ml/g})$	$q(\text{mg/g})$	$C_e(\text{mg/l})$	$C_0(\text{mg/l})$	فلز
28/8	403/84	8/63	21/37	30	اورانیوم
50/7	1028/39	15/21	14/79	30	کادمیم
20/23	253/65	6/07	23/93	30	نیکل
53/1	1132/196	15/93	14/07	30	مس
75/8	3132/23	22/74	7/26	30	سرب

هنگامی که آزمایش جذب توسط غشای خالص PVA انجام می شود چون فقط سطح این جاذب دارای گروه OH هست جذب کاتیون های فلزی فقط توسط این گروه انجام می شود اما وقتی که از نانو هیبرید PVA/TiO₂ استفاده می شود، به دلیل اینکه نانو ذرات TiO₂ دارای خواص جذبی بالا و همچنین دارای سطح تماس زیادی

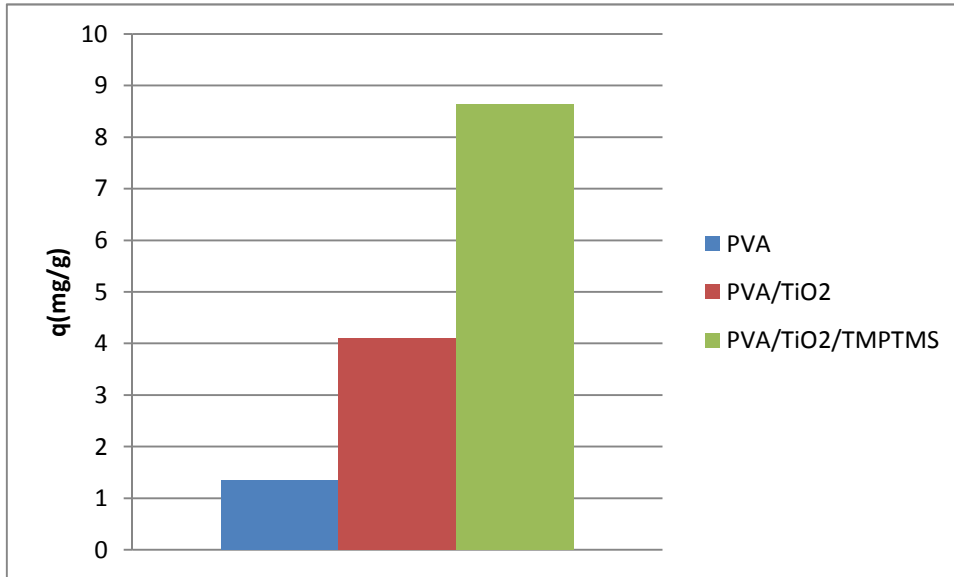
می باشند جذب بالاتری نسبت به پلی وینیل الکل خالص داریم. هنگامی که سطح نانوهیبریدی که در آن از نانو ذره استفاده شده توسط گروه عاملی تیول (-SH) با استفاده از TMPTMS اصلاح گردد جذب کاتیون علاوه بر گروه های OH گفته شده توسط این گروه نیز انجام می شود که این تبادل یون باعث می شود که جذب چندین برابر شود همچنین از مقایسه نتایج ارائه شده در جداول 1 تا 3 در مورد هر سه جاذب PVA/TiO₂, PVA و PVA/TiO₂/TMPTMS ترتیب جذب فلزات سنگین $Pb > Cu > Cd > U > Ni$ می باشد. به عبارتی دیگر هر سه جاذب بیش ترین ظرفیت جذب را برای سرب و کم ترین ظرفیت جذب را در مورد نیکل دارا می باشند. در شکل (.....) ظرفیت جذب فلزات مختلف توسط جاذب PVA/TiO₂/TMPTMS با یکدیگر مقایسه شده اند. علاوه بر این از نتایج حاصله مشاهده می شود که اگر چه ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط این سه جاذب بصورت :

$PVA/TiO_2/TMPTMS > PVA/TiO_2 > PVA$ (شکل 3 تا 7) است اما ترتیب نسبت جذب سرب به نیکل (q_{pb}/q_{Ni}) که بیانگر میزان جداسازی عناصر به یکدیگر است توسط جاذب ها عکس رابطه فوق بوده و بصورت زیر می باشد:

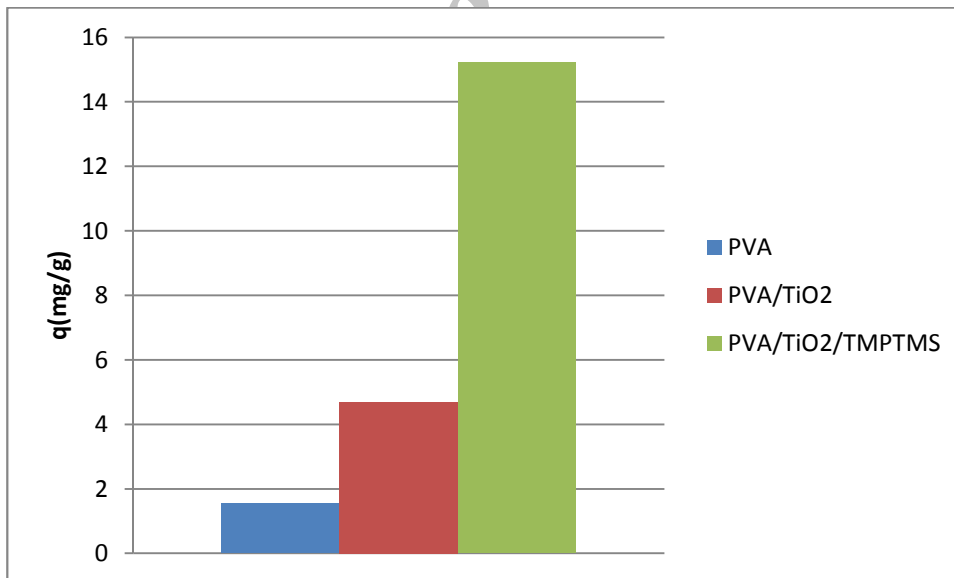
$PVA > PVA/TiO_2 > PVA/TiO_2/TMPTMS$.



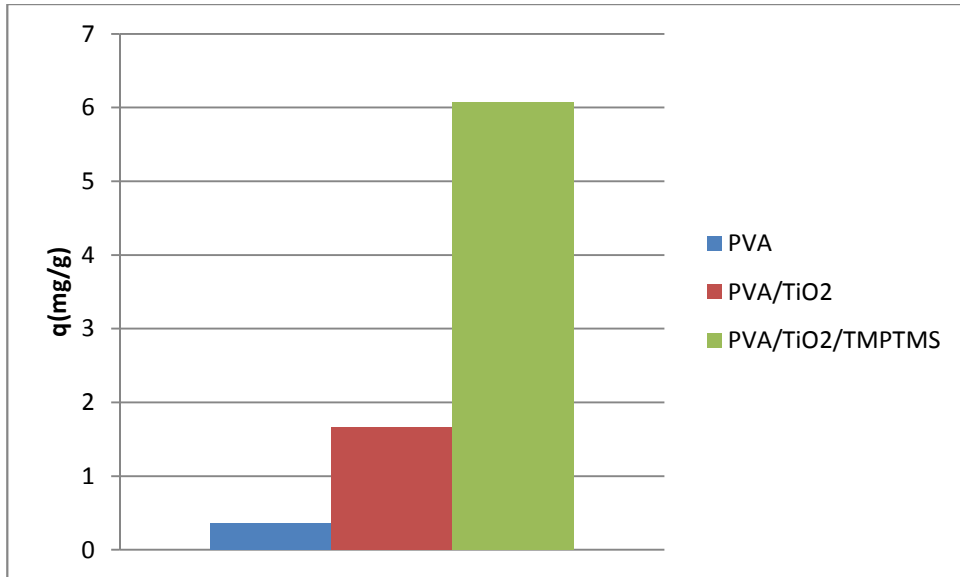
شکل (2): مقایسه جذب فلزات با جاذب PVA/TiO₂/TMPTMS



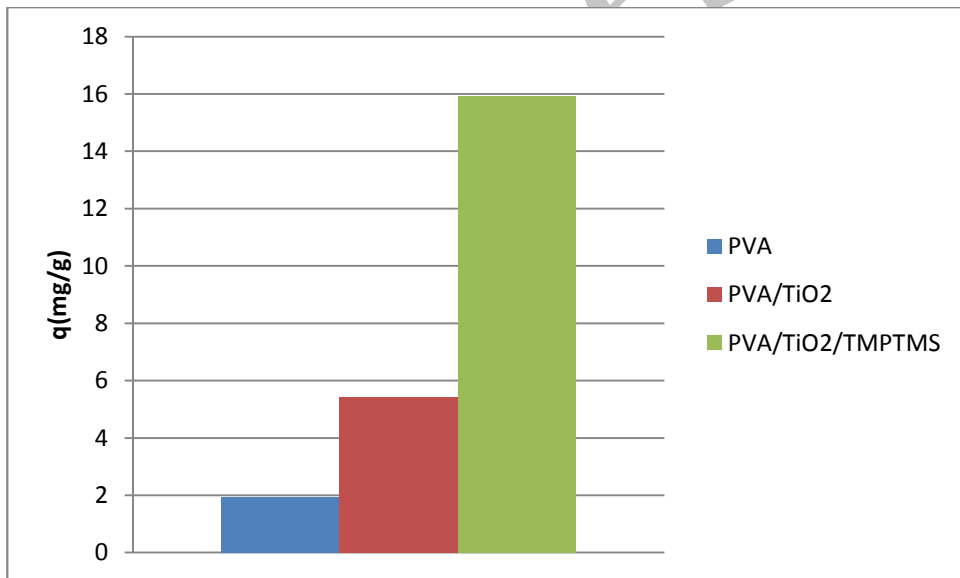
شکل (3): مقایسه جذب اورانیوم با جاذب های مختلف



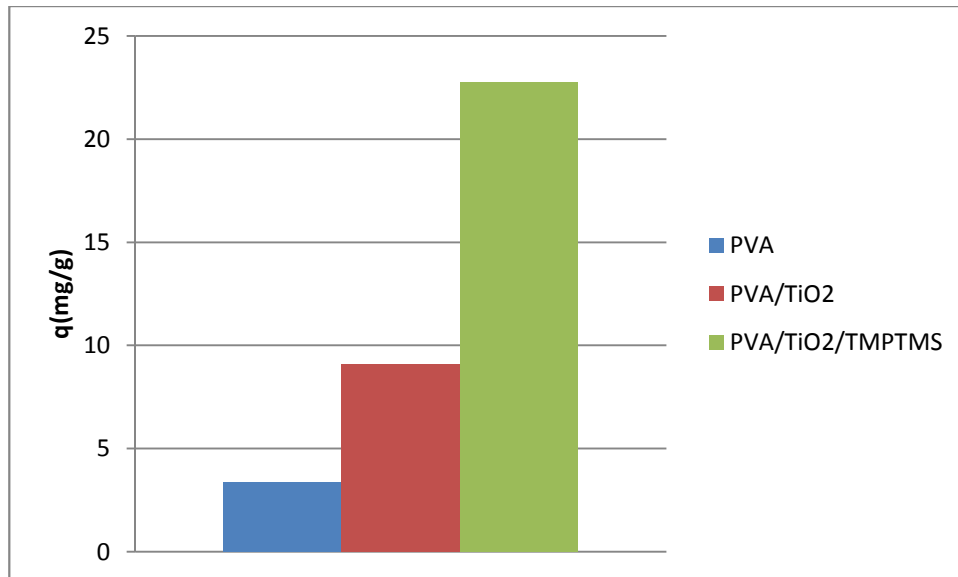
شکل (4): مقایسه جذب کادمیم با جاذب های مختلف



شکل (5): مقایسه جذب نیکل با جاذب های مختلف



شکل (6): مقایسه جذب مس با جاذب های مختلف



شکل (7): مقایسه جذب سرب با جاذب های مختلف

نتیجه گیری:

در این مطالعه جاذب های نانو هیبرید PVA/TiO_2 و $PVA/TiO_2/TMPTMS$ به روش Casting ساخته شد و خواص جذبی آن برای جذب فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که ظرفیت جذب فلزات سنگین سرب، مس، کادمیم، اورانیوم و نیکل توسط جاذب های ساخته شده بگونه ای است که برای تمام فلزات مذکور ظرفیت جذب نانو هیبرید $PVA/TiO_2/TMPTMS$ از همه بیش تر و ظرفیت جذب PVA خالص از همه کم تر می باشد. همچنین مشاهده شد که در مورد هر سه جاذب ترتیب ظرفیت جذب فلزات بصورت $Pb > Cu > Cd > U > Ni$ می باشد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب جاذب های PVA/TiO_2 و $PVA/TiO_2/TMPTMS$ برای سرب به ترتیب $9/11, 3/4$ و $22/74$ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب و برای نیکل به ترتیب برابر با $0/36$ ، $1/66$ و $6/07$ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب است.

مراجع:

- [1] Gadupudi Purnachadra Rao, Chungsyng Lu*, Fengsheng Su, "Sorption of divalent metal ions from aqueous solutions by carbon nanotubes: A review", Separation and Purification Technology 58 (2007) 224-231.
- [2] E. Pehlivan, T. Altun, Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, J Hazard Mater, 140 (2007) 299-307.
- [3] M.B.J.G.Freitas, S.S. T.R.Penha, Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni-Cd batteries, J. Power Sources, 163 (2007) 1114-1119.
- [4] B.R.Reddy, D.N.Priya, Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272 J. Power Science, 161 (2006) 1428-1434.
- [5] D.P.Mantuano, G.Dorella, R.C.A. Elias, M.B.Mansur, Dissolution Kinetics and Zinc(II) Recovery from Spent Automobile Tyre by Solvent Extraction with Cyanex 272 J. Power Surces, 159(2006)1510-1518.
- [6] M.M.Nasef, A.H.Yahya, Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Nafion 117 membrane, Desalination, 249 (2009) 677-681.
- [7] C.Xiong, C.Yao, L.Wang, J.Ke, Adsorption behavior of Cd(II) from aqueous solutions onto gel-type weak acid resin, Hydrometallurgy, 98 (2009) 318-324.
- [8].W.Baker, "Membrane Technology And Applications", Membrane Technology and Research, Second Edition(2004).
- [9].J.Eliassaf, Polym.Lett.,16(1972)225-235.
- [10] Tu "rkmen, D.; Yilmaz, E.; O "ztu "rk, N.; Akgo "l, V.; Denizli, A. Mater. Sci. Eng., C 2009, 29, 2072-2078.
- [11] Liu, X.; Hu, Q.; Fang, Z.; Zhang, X.; Zhang, B. Langmuir 2009, 25, 3-8.
- [12] Huang, S.; Chen, D. J. Hazard. Mater. 2009, 163, 174-179.
- [13] S. Mallakpour, A. Barati / Progress in Organic Coatings 71 (2011) 391-398.

Surf and download all data from SID.ir: www.SID.ir

Translate via STRS.ir: www.STRS.ir

Follow our scientific posts via our Blog: www.sid.ir/blog

Use our educational service (Courses, Workshops, Videos and etc.) via Workshop: www.sid.ir/workshop