

۱۶۰۵ شماره ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

## بررسی کارایی نانوفیبر پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با نانوذرات اکسید نیکل در جداسازی یون های سرب

سجادی، سوده السادات\*

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

### چکیده:

در این مطالعه ابتدا نانوذرات اکسید نیکل سنتز و سپس به عنوان اصلاح کننده در پلیمر پلی اکریلونیتریل قرار داده شد و با دستگاه الکتروسیسندگی از محلول پلیمر حامل نانوذرات، نانوفیبر ساخته شد. سپس کارایی نانوکامپوزیت الیاف پلی اکریلونیتریل/ نانوذرات در حذف یون سرب از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت و اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان جذب یون سرب بررسی شد. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که نانوکامپوزیت حاصل جاذب موثری در جذب و جداسازی یونهای سرب از محلولهای آبی است. کلمات کلیدی: نانوذرات اکسید نیکل - نانوفیبر پلی اکریلونیتریل - حذف یون سرب.

### مقدمه:

سرب فلزی سنگین است که به طور طبیعی در خاک، آب و در مقداری کمتر در هوای محیط موجود است. سرب بطور طبیعی دارای چهار ایزوتوپ پایدار است (سرب ۲۰۴، سرب ۲۰۸، سرب ۲۰۷، سرب ۲۰۶). سرب ۲۰۶، ۲۰۷ و ۲۰۸ همگی پرتوزا بوده و محصولات پایانی زنجیره فروپاشی پیچیده‌ای هستند که به ترتیب در U-۲۳۸، U-۲۳۵ و U-۲۳۲ - Th رخ می‌دهند.

در صد بالایی از پسمان هسته‌ای شامل U-۲۳۸ است. همان طور که اشاره شد، سرب یکی از عناصر حاصل از واپاشی U-۲۳۸ است و از آنجایی که دارای نیمه عمر بالایی (۲۲ سال) نسبت به رادیونوکلوئیدهای بعد و قبل از خود است، پایداری بیشتری در پسمان هسته‌ای دارد. از آنجایی که سرب سمی است و در نهایت پسمان‌های هسته‌ای در خاک دفن می‌شوند (و یا در مواردی در اقیانوس) ضرورت جداسازی سرب از پسمان‌های هسته‌ای به شدت احساس می‌شود.

برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی روش‌های مختلفی از قبیل تبادل یونی، رسوب شیمیایی، استخراج با حلال، اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون، جذب، الکترودیالیز و... به کار می‌رود [۱-۲]. در میان روش‌های ذکر شده، جذب به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری و قابل احیا بودن در ارجحیت است.

اخیرا تلاش‌هایی صورت گرفته تا از مواد جدید مانند نانوساختارها به عنوان جاذب در فرایند جذب سطحی استفاده شود [۳]. چرا که با کاهش اندازه مواد در حد نانو برخی از خواص فیزیکی تغییر می‌یابد که همین امر موجب بهبود عملکرد آن‌ها می‌شود. به عنوان مثال از نانوفیبرهای اصلاح شده به عنوان جاذب استفاده شده است. در این مطالعه از نانوفیبر پلی‌اکریلونیتریل (PAN) اصلاح شده با نانوذرات اکسید نیکل به عنوان جاذب استفاده شده و اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان جذب یون سرب بررسی شده است. ابتدا نانوذرات اکسید نیکل به روش سونوشیمی سنتز و سپس به عنوان اصلاح کننده در پلیمر PAN قرار داده شد و با دستگاه الکتروریسندگی از محلول پلیمر حامل نانوذرات، نانوفیبر ساخته شد و طی آزمایشاتی قابلیت و میزان جذب فلزات بررسی گردید.

## روش کار :

### سنتز نانوذرات اکسید نیکل و اصلاح سطح آن

برای سنتز نانوذرات اکسید نیکل، ۲۵ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار استات نیکل چهار آب و ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار تترامتیل آمونیوم هیدروکساید<sup>۲</sup> (TMAH) تهیه شده و محلول TMAH در آلتراسونیک قطره قطره به محلول استات نیکل در دمای محیط اضافه می‌شود. سپس ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در همین وضعیت باقی می‌ماند. بعد از این کار، محلول جدید تهیه شده در سانتریفیوژ قرار داده شده تا جداسازی صورت گیرد. سپس رسوب بدست آمده دو بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت خشک شد. بعد از این به مدت ۴ ساعت در کوره‌ای به دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. بدین ترتیب نانوذرات اکسید نیکل تهیه می‌شوند.

برای اصلاح سطح نانوذرات از اولئیک اسید استفاده شد. بدین ترتیب که ۱/۵ میلی لیتر اولئیک اسید به ۵۰ میلی لیتر ارتو-زایلن اضافه شده و سپس یک گرم از پودر نانوذرات به آن اضافه شد. محلول به مدت یک ساعت در سیستم بسته، تحت رفلکس در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از یک ساعت، محلول سانتریفیوژ شد و رسوب حاصل سه بار با تولوئن شستشو داده شد. سپس رسوب حاصل به مدت یک ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

### سنتز فیبر PAN حاوی نانوذرات اکسید نیکل

<sup>1</sup> Poly acrylo nitrile

<sup>2</sup> tetra methyl ammonium hydroxide

۱۶ و ۱۷ شهریور ۱۳۹۴ دانشگاه یزد

برای سنتز الیاف PAN حاوی نانوذرات اکسید نیکل، ۰/۰۳ گرم از پودر نانوذرات در ۱۰ میلی لیتر دی‌متیل فرم‌آمید حل شد، سپس ۲ گرم از پودر PAN را به محلول فوق اضافه کرده و به مدت ۲ ساعت روی استیرر قرار داده شد. بعد از پراکندگی کامل پودر PAN در محلول، الیاف PAN حاوی نانوذرات اکسید نیکل به روش الکتروریسی ساخته شد. الیاف در شرایط محیط و بر روی یک پایه‌ی نارسانا پلی اتیلن سنتز شدند. پارامترهای دستگاه به صورت ولتاژ: ۱۸ kV، نرخ تغذیه: ۲ ml/h، فاصله بین نازل و جمع کننده: ۱۵ cm، سرعت چرخش جمع کننده: ۱۷۰۰ rpm می‌باشد.

### بررسی رفتارهای جذبی نانو کامپوزیت:

ضرایب تقسیم ( $K_d$ ) برای عناصر نیترات ( $\text{Co(II)}$ ،  $\text{Pb(II)}$ ،  $\text{Sr(II)}$ ،  $\text{Cu(II)}$ ،  $\text{Ni(II)}$ ،  $\text{Ba(II)}$ ،  $\text{La(II)}$ ،  $\text{Cd(II)}$ ) و کلرید ( $\text{Y(III)}$  و  $\text{Mo(V)}$ ) در محیط آبی و به روش ناپیوسته تعیین شد.

طبق این روش، ۰/۰۵ گرم از جاذب را پس از توزین به ظروف پلی اتیلنی منتقل کرده و به آن ۵ میلی لیتر محلول  $M^{-4}$   $10 \times 1/2$  عنصر مورد جذب را اضافه می‌کنیم و به مدت ۵ ساعت درون شیکر در دمای  $25^\circ\text{C}$  و با سرعت ۱۵۰ rpm قرار می‌دهیم تا به هم زده شود. پس از جداسازی جاذب، غلظت یون فلزی درون محلول با دستگاه اسپکترومتر پلاسمای جفت شده القائی (ICP) اندازه‌گیری شد.  $K_d$  از معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$K_d = \left[ \frac{C_i - C_f}{C_f} \right] \frac{V}{M} \quad (1)$$

و پارامتر درصد جذب به صورت زیر محاسبه می‌گردد (معادله ۲):

$$\text{Removal efficiency (R\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

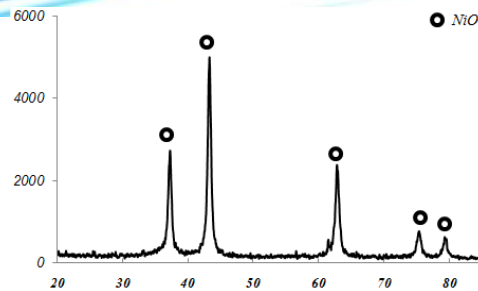
$C_i$ : غلظت اولیه گونه مورد جذب در فاز محلول  $V$ : حجم محلول بر حسب میلی لیتر

$C_f$ : غلظت گونه مورد جذب بعد از تعادل در فاز محلول  $M$ : جرم جاذب بر حسب گرم

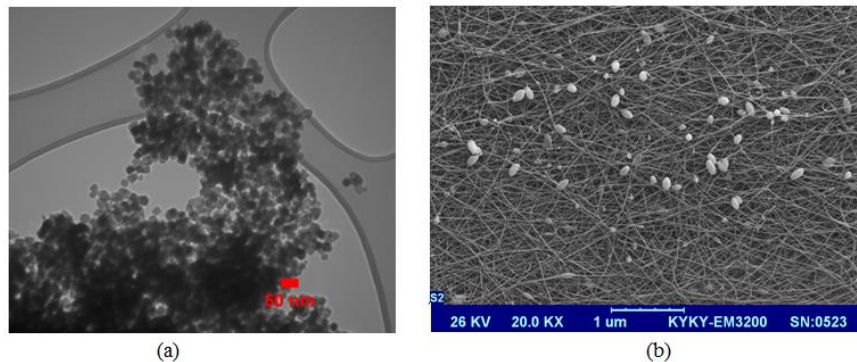
### نتایج:

آنالیز طیف سنج پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتز شده در شکل ۱ نشان دهنده نانو ذرات اکسید نیکل خالص می‌باشد. نتایج آنالیز TEM (شکل ۲ الف) نشان دهنده تشکیل نانوذرات کروی، با اندازه تقریبی ۳۰ nm است. در شکل ۲ ب مورفولوژی الیاف سنتز شده و نانوذرات قرار گرفته شده بر روی سطح آن توسط آنالیز SEM مشخص شده است.

۱۳۹۴ و ۱۶۵ شماره ۱۳۹۴ و ۱۳۹۴ نگاه نژاد

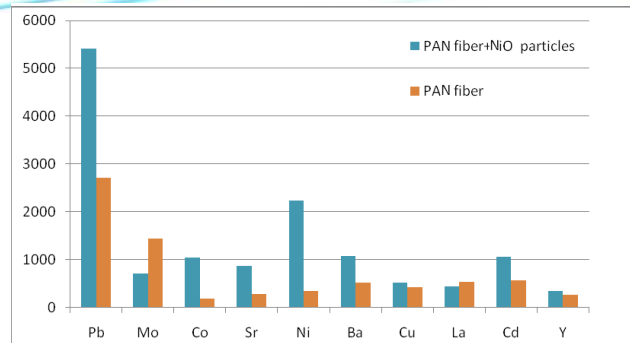


شکل ۱. الگوی پراش اشعه X نانوذرات اکسید نیکل.



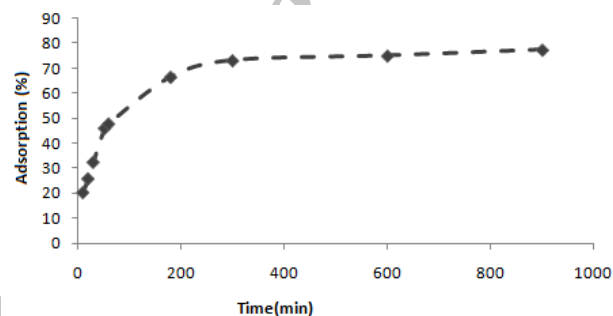
شکل ۲. الف) تصویر TEM از نانوذرات اکسید نیکل. ب) تصاویر SEM از نانوالیاف حاوی ذرات اکسید نیکل. به منظور بررسی تاثیر نانوذرات NiO در بهبود عملکرد جذبی نانوالیاف PAN مقادیر  $K_d$  عناصر مختلف برای الیاف PAN بدون نانوذرات و نانوکامپوزیت الیاف PAN/نانوذرات اکسید نیکل اندازه‌گیری شد (شکل ۳). همانطور که ملاحظه می‌شود، میزان جذب یون Pb، به طور چشمگیری بیش از سایر عناصر می‌باشد و کارایی جاذب نانوکامپوزیت الیاف/نانوذرات نیز بیشتر از نانوالیاف به تنهایی بود. لذا در آزمایشات بعدی، اثر پارامترهای مختلف مانند دما، زمان و pH روی این عنصر مورد بررسی قرار گرفت.

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد



شکل ۳. مقادیر  $K_d$  عناصر مختلف روی جاذب.

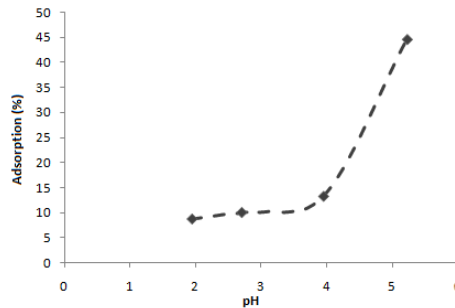
تأثیر زمان بر میزان جذب یون‌های سرب توسط نانوکامپوزیت PAN/NiO در گستره زمانی ۱۰ تا ۹۰۰ دقیقه بررسی شد. نتایج این آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است. در فرایندهای جذب، با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با اشغال تمامی سایت‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته تا نهایتاً به تعادل می‌رسد. همانطور که می‌توان در شکل ۴ مشاهده کرد، حداکثر میزان جذب یون‌های سرب در زمان ۵ ساعت اتفاق می‌افتد.



شکل ۴. تأثیر زمان بر میزان جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  توسط نانوکامپوزیت PAN/NiO.

در فرایند جذب فلزات سنگین، pH یکی از پارامترهای مهم است که با آنیونی کردن سطح جاذب باعث تغییر در ظرفیت جذب جاذب در pHهای مختلف می‌شود. برای بررسی اثر pH، جذب Pb توسط جاذب نانوکامپوزیت PAN/NiO در گستره pH ۵/۵ - ۱/۵ بررسی شد. نتایج این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده است. در pHهای پایین، رقابت بین یون‌های فلزی سنگین و یون‌های  $H^+$  باعث جذب پایین فلزات سنگین توسط جاذب می‌شود. با بالا رفتن pH، درجه آنیونی شدن گروه‌های عاملی روی سطح جاذب کاهش یافته و با افزایش نیروهای جاذبه الکتروستاتیک، میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد



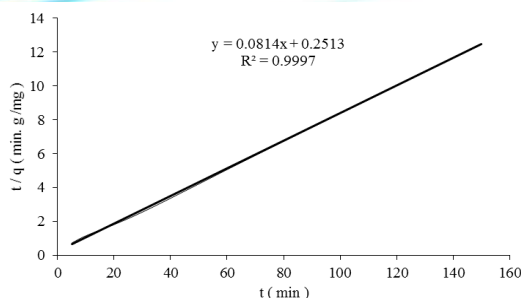
شکل ۵. تاثیر pH بر راندمان جذب.

تاثیر دما بر میزان جذب در گستره ۶۰-۱۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. با استفاده از منحنی  $\ln(K_d)$  بر حسب معکوس دما بر حسب کلوین،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  طبق معادله وانتروف به ترتیب برابر با  $26/20 \text{ kJ/mol}$  و  $0/14 \text{ kJ/molK}$  محاسبه شد. مقدار مثبت به دست آمده برای  $\Delta H^\circ$  نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب  $Pb^{2+}$  توسط جاذب سنتز شده می باشد. طریقه تغییرات غلظت ماده جذب شونده نسبت به زمان، نشان دهنده سینتیک جذب می باشد. راه‌های مختلفی برای یافتی مدل سینتیک جذب هر فرایند وجود دارد. یکی از این راه‌ها بررسی انطباق داده‌ها با مدل‌های جذبی ارائه شده می باشد. در ادامه به بررسی مدل سینتیک شبه درجه دو می پردازیم. این مدل در سال ۱۹۴۷ ارائه شده و بر اساس واکنش درجه دوم برگشت پذیر، در نظر گرفته می شود. فرم خطی حاصل از این مدل به صورت زیر می باشد (معادله ۳):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

که در این رابطه  $K_2 (\text{g/mg} \cdot \text{min})$  ثابت سرعت شبه درجه ۲،  $q_e$  و  $q$  به مقدار جذب به ازای واحد جرم جاذب بر حسب  $(\text{mg/g})$ ، به ترتیب در حالت تعادل و در هر زمان می باشد. با استفاده از داده های تجربی و رسم نمودار بر حسب زمان در شکل ۶ تطبیق  $\frac{t}{q}$  داده‌های آزمایش با این مدل بررسی شد.

۱۶ و ۱۷ اسفندماه ۱۳۹۴ دانشگاه یزد



شکل ۶. نمودار سینتیک جذب شبه درجه دوم

با استفاده از شیب و عرض از مبدا این خط مقادیر  $q_e$  ( $80 \text{ mg/g}$ ) و  $K_2$  ( $3/25 \times 10^{-4} \text{ g/mg.min}$ ) به دست می‌آید و با در دست داشتن این دو مقدار، سرعت اولیه جذب از رابطه  $h = K_2 q_e^2$   $2/0.78 \text{ mg/g.min}$  به دست می‌آید. با توجه به شکل و درصد تطبیق، به این نتیجه می‌رسیم که این فرایند از مدل سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کند.

### بحث و نتیجه گیری :

افزودن نانوذرات NiO به لیاف PAN کارایی آن را در جذب به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد. این جاذب در جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  در مقایسه با سایر یون‌های فلزی از ضریب توزیع بالاتری برخوردار است.

### مراجع :

- [1] A.S. O'zcan, O' Go'k and A. O'zcan, Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, J. Hazard. Mater. 161, 499–509, 2009.
- [2] Y. Sang, F. Li, Q. Gu, C. Liang, and J. Chen, Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane, Desalination 223 349–360, 2008.
- [3] M. Medina, J. Tapia, S. Pacheco, M. Espinosa and R. Rodriguez, [Adsorption of lead ions in aqueous solution using silica–alumina nanoparticles](#), J. Non-Cryst. Solids. 356, 383-387, 2010.