

حذف یون کادمیم از روی اکسید مورد استفاده در صنایع لاستیک با مشتق کالیکس[۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل

اشکان باقری چناری^۱، منوچهر مامقانی^۲، ماندانا صابرتهرانی^{۳*} و محمد نیک پسند^۴

۱. دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

۲. استاد شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۳. استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴. دانشیار شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

دریافت: مهر ۹۸ بازنگری: آبان ۹۸ پذیرش: آبان ۹۸

چکیده: روی اکسید به عنوان یک ماده صنعتی مهم در صنایع متفاوت به ویژه صنعت لاستیک به حساب می آید. از این رو، حذف این ناخالصی ها به ویژه کادمیم، به دلیل تاثیر در فرایند پخت آمیزه های لاستیکی و همچنین اثرات مخرب زیست محیطی، مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، ابتدا تتراکلروسولفونیل کالیکس[۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل با روش های موجود در مراجع تهیه و به عنوان جاذب یون های کادمیم از محلول اسیدی روی اکسید به کار گرفته شد. حذف این یون از محلول مورد نظر در هر مرحله با طیف سنجی جذب اتمی دنبال شد. با استفاده از غلظت یون های کادمیم در محلول در مراحل متفاوت، درصد جذب و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج به دست آمده نشان دهنده حذف موثر یون های کادمیم از محلول روی اکسید با تتراکلروسولفونیل کالیکس[۴] آرن تثبیت شده روی بستر سیلیکاژل بود و این در حالی است که استفاده از سیلیکاژل به تنهایی، تاثیری در جذب این یون ها نداشت.

واژه های کلیدی: روی اکسید، کادمیم، آمیزه لاستیکی، تتراکلروسولفونیل کالیکس[۴] آرن، سیلیکاژل

مقدمه

گوگرد-شتاب دهنده-روی اکسید با افزایش اسیدهای چرب به صورت روی استتارات، روی لورات و... فعال می شود [۲ و ۳]. این ترکیب به صورت صنعتی با دو روش فرانسوی و آمریکایی تولید می شود که در فرایند فرانسوی فلز خالص را برای تشکیل روی اکسید تبخیر می کنند، ولی در فرایند آمریکایی فلز روی را

روی اکسید در صنایع متفاوتی مانند صنایع لاستیک، دارویی، آرایشی بهداشتی، نساجی و ... کاربرد دارد [۱]. بیش از صد سال است که از روی اکسید به عنوان پرکننده و فعال کننده در آمیزه های لاستیکی به کار گرفته می شود. سامانه الاستومر-

هسته‌های هیدروژن و کربن، تجزیه عنصری و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند [۲۲ تا ۱۸]. پس از تأیید ساختارها، تأثیر ترکیب تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرN تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل (CSC[4]A-SiO₂) به عنوان جاذب برای حذف یون‌های کادمیم از محلول روی اکسید بررسی شد.

مواد و دستگاه‌ها

پارا-ترشی بوتیل فنل، دی فنیل اتر، سدیم هیدروکسید، دی اتیل اتر، متانول، سیلیکاژل، هیدروکلریک اسید ۳۷٪، استیک اسید گلاسیال و کاغذ TLC از شرکت مرک، کلروسولفونیک اسید از شرکت سیگما-آلدریج، فرمالدهید، دی کلرومتان، کلروفرم، استون، اتیل استات، زایلن، سولفوریک اسید ۹۷٪ و نیتریک اسید ۶۵٪ از شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجلی تهیه شدند. طیف‌های ¹H NMR و ¹³C NMR به ترتیب با دستگاه Bruker AM-500 MHz و Bruker AM-125 MHz در حلال‌های کلروفرم و دی متیل سولفو کسید دوتریم دار، طیف‌های FTIR با Bruker Tensor 27، تجزیه عنصری با دستگاه Vario III، تصاویر SEM با دستگاه Vega Tescan و طیف‌سنجی جذب اتمی با دستگاه Varian AA-240 انجام شد.

تهیه ۵، ۱۱، ۱۷ و ۲۳-تتراترشی-بوتیل کالیکس [۴] آرN در یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی‌لیتری ۳ گرم (۲۰ میلی‌مول) پارا-ترشی بوتیل فنل به ۰/۱ گرم سدیم هیدروکسید حل شده در آب به همراه ۳ میلی‌لیتر فرمالدهید ۳۷٪ افزوده شد. دمای این مخلوط ضمن هم‌زدن بوسیله‌ی هم‌زن مکانیکی تا ۱۳۰ °C افزایش یافت. گرمادهی تا زمانی که مخلوط واکنش از زرد روشن به توده گران‌رو زرد تیره تبدیل شد، ادامه پیدا کرد. در طول این مدت، حدود ۳۰ میلی‌لیتر دی فنیل اتر تا حدود ۵۰ °C گرمادهی و به مخلوط واکنش افزوده شد. بالن دوباره درون حمام روغن قرار داده شد. این

با زغال سنگ گرمادهی می‌کنند تا اکسید آن تشکیل شود [۴]. وجود ناخالصی فلزات سنگین از جمله کادمیم در روی اکسید تهیه شده به روش صنعتی بر ویژگی‌های آمیزه‌های لاستیکی و همچنین محیط‌زیست تأثیرگذار است. از یک طرف کادمیم موجب به تاخیر افتادن تشکیل نخستین پیوندهای عرضی در آمیزه‌های لاستیکی می‌شود و از این راه زمان ایمنی پخت^۱ را افزایش می‌دهد [۵]؛ از طرف دیگر وجود این فلز در پساب کارخانه‌های تولید و بازیافت تایر، صنایع شیمیایی و ... موجب نفوذ آن به منابع آب و آلودگی این منابع می‌شود [۶ تا ۸]. کادمیم یک فلز سمی است که به‌ویژه در کلیه تجمع پیدا کرده و تماس مستقیم با این فلز سبب اختلال در عملکرد کلیه، استخوان، جگر و خون می‌شود [۱۴ تا ۱۹]. در این راستا و برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب‌ها، مشتقات کالیکس آرN‌ها در پژوهش‌های بسیاری به کار گرفته شده است. یاماتو و همکارانش در سال ۱۹۹۸ موفق به تهیه ترکیب (۲-پیریدیل متوکسی) کالیکس آرN شدند که از آن برای حذف یون‌های نقره از محلول آبی استفاده کردند [۱۵]. در همان سال یوردانو و همکارانش از کالیکس آرN‌هایی که دارای اتم گوگرد در ساختار خود بودند برای استخراج انتخابی فلزات سنگینی مانند سرب و کادمیم از محلول آبی استفاده کردند [۱۶]. در سال ۲۰۰۳ نیز ماتسومیا و همکارانش از تیاکالیکس [۴] آرN تتراسولفات بارگذاری شده بر بستر یک رزین، موفق به حذف انتخابی یون‌های کبالت، جیوه، مس، روی و کادمیم از محیط اسیدی و خنثی شدند [۱۷]. در سال‌های بعد پژوهش‌های بیشتری برای تهیه و به‌کارگیری مشتقات کالیکس آرN‌ها برای حذف انتخابی یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی انجام شد [۲۲ تا ۱۸]. در این پژوهش، مشتق کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرN تهیه و بر بستر سیلیکاژل تثبیت شد. ساختارهای تهیه شده با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، رزونانس مغناطیسی

1. Scorch time

مقدار اضافی (۵ میلی‌لیتر) از کلروسولفونیک اسید به آهستگی و در مقادیر ۰/۵ میلی‌لیتر و به فاصله هر ۷ الی ۸ دقیقه یک بار به مخلوط واکنش افزوده شد. در این مدت دمای مخلوط واکنش واپایش شد تا از صفر درجه سانتی‌گراد تجاوز نکند. از آنجایی که کلروسولفونیک اسید سریع تجزیه می‌شود و بخارهای آن بسیار سمی و خورنده هستند، عمل افزایش آن با سرنگ ویژه و دستکش پاداسید انجام شد. زمانی که افزایش کلروسولفونیک اسید پایان یافت، این مخلوط در حالی که به شدت هم می‌خورد، به مدت ۱ ساعت بازروانی شد. پیشرفت واکنش مرتباً با TLC^۲ دنبال شد. پس از پایان واکنش، مخلوط تا دمای محیط سرد و سپس ۳۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر خشک به آن افزوده شد. در حین انجام این کار رنگ مخلوط واکنش از قهوه‌ای تیره به نارنجی تغییر پیدا کرد و کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن به صورت رسوب سفید رنگ ته‌نشین شد. این رسوب با کاغذ صافی جداسازی و چندین بار با متانول شسته شد تا همه ناخالصی‌ها از فرآورده نهایی خارج شود. در انتها پودر سفید رنگ کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن به مقدار ۱/۵ گرم با بازده ۹۲٪ و نقطه ذوب °C ۲۳۰ > به دست آمد (شکل ۱).

Mp: >230 °C; FTIR (KBr, cm⁻¹): 650, 1163, 1356, 3190; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ_H: 3.94 (s, 8H, CH₂), 7.37 (s, 8H, Ar-H), 8.82 (s, 4H, OH) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ_C: 30.4, 126.4, 127.3, 138.3, 151.4 ppm.

تهیه کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن تثبیت‌شده بر بستر سیلیکاژل (CSC[4]A-SiO₂)
الف) فعال‌سازی سیلیکاژل

ابتدا برای فعال‌سازی سیلانول‌های سطح سیلیکاژل ۱۰۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۹۷٪ به همراه ۲۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ در یک بالن مجهز به مبرد ریخته و مقدار ۴ گرم

مخلوط در حالی که با همزن مکانیکی مداوم هم‌زده می‌شد تا دمای °C ۱۲۰ گرمادهی شد. گرمادهی درحالی‌که گاز نیتروژن از یک دهانه بالن وارد مخلوط و از دهانه دیگر خارج می‌شد به مدت ۲ الی ۳ ساعت ادامه یافت. سپس، پی‌پت ورودی گاز نیتروژن از بالن جدا و بالن به یک منتل گرمایی انتقال داده شد. همراه با همزن مکانیکی، مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای °C ۲۶۰ بازروانی شد. در نهایت مخلوط واکنش سرد شد تا دمای آن به دمای محیط برسد. ۳۰ میلی‌لیتر اتیل‌استات به مخلوط نهایی افزوده و به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. با افزوده کردن اتیل‌استات، بلورهای کالیکس‌آرن ته‌نشین شدند. این بلورها با شیشه متخلخل^۱ و ارلن خلاء صاف و با استیک اسید، اتیل‌استات و استون هر کدام به مقدار ۱۰ میلی‌لیتر شسته شد. در انتها پارا-ترشی-بوتیل‌کالیکس [۴]آرن به مقدار ۱/۹۸ گرم، با بازده ۶۱٪ و با نقطه ذوب ۳۴۴-۳۴۲ تا °C ۳۴۴ به دست آمد (شکل ۱).

Mp: 342-344 °C; FTIR (KBr, cm⁻¹): 1482, 1606, 2953, 3169; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ_H: 1.14 (s, 36H, C(CH₃)₃), 3.46 (d, J = 12.8 Hz, 4H, CH₂), 4.22 (d, J = 12.8 Hz, 4H, CH₂), 6.98 (s, 8H, Ar-H), 10.27 (s, 4H, OH) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C: 31.8, 32.5, 34.0, 126.2, 128.1, 144.5, 146.8 ppm.

تهیه ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳-تترا کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن
مخلوطی از پارا-ترشی-بوتیل‌کالیکس [۴]آرن تهیه شده از مرحله پیش (۱/۳ گرم معادل ۲ میلی‌مول) و دی‌کلرومتان بدون آب (۲۵ میلی‌لیتر) به یک بالن ته‌گرد سه دهانه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد و دهانه بسته‌شده با درپوش غشایی منتقل شد. این مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق و جو نیتروژن هم‌زده شد. دمای مخلوط واکنش با حمام یخ و نمک بین -۵ تا °C ۱۰- قرار داده شد و پس از آن با واپایش دمای حمام در همین گستره،

1. Sintered glass

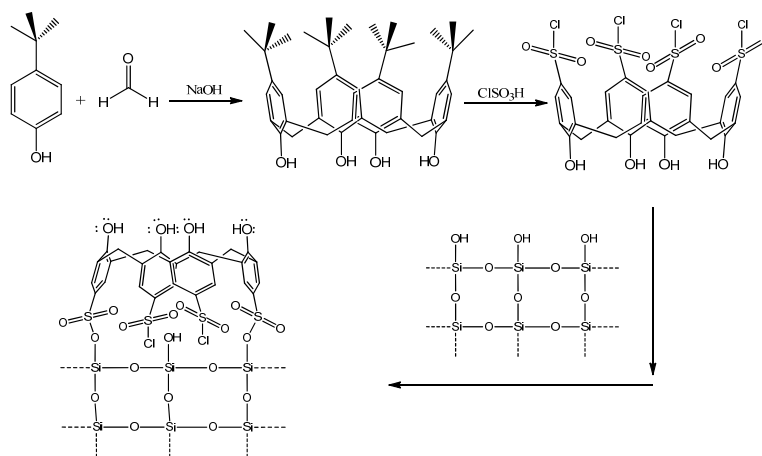
2. Thin layer chromatography (TLC)

دمای 140°C به مدت ۹۰ ساعت بازروانی شد. به منظور جلوگیری از خرد شدن ذرات سیلیکا و در نتیجه تغییر مساحت سطح ویژه این ذرات در طول واکنش، همزدن از طریق ایجاد حباب‌های گاز نیتروژن در مخلوط انجام شد. پس از پایان زمان بازروانی، مخلوط واکنش با شیشه متخلخل صاف و ماده جامد به دست آمده به ترتیب با ۳۰ میلی لیتر دی کلرومتان، ۳۰ میلی لیتر دی اتیل اتر، ۳۰ میلی لیتر متانول و ۳۰ میلی لیتر استون شسته شد. کلروسولفونیل کالیکس [۴] آر ن‌های واکنش نداده و محبوس شده داخل خلل و فرج سیلیکاژل با استفاده از سامانه سوکسله به مدت ۱۲ ساعت با استون استخراج شد. محلول استون به طور مرتب با TLC بررسی شد تا لک مربوط به کلروسولفونیل کالیکس [۴] آر ن‌های واکنش نداده ناپدید شد. پس از پایان عملیات سوکسله، صافی انگشتانه‌ای حاوی ترکیب CSC[4]A-SiO₂ به مدت ۱۲ ساعت در دمای 150°C در آون خشک شد (شکل ۱).

سیلیکاژل به آن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت، این مخلوط با سینتر گلاس صاف شده و پودر بسیار ریز و سفید رنگ سیلیکاژل با آب یون زدوده تا خنثی شدن کامل شسته شد. در مرحله بعد سیلیکاژل به دفعات با استون، متانول و دی کلرومتان شسته و سپس، در آون با دمای 300°C به مدت ۲ ساعت خشک شد.

ب) تثبیت تترا-کلروسولفونیل کالیکس [۴] آر ن بر بستر سیلیکاژل

سیلیکاژل فعال شده به مدت ۱ ساعت در جریان گاز نیتروژن قرار گرفت و بلافاصله به یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به سامانه بازروانی و یک لوله برای هدایت کردن گاز HCl آزاد شده حین واکنش به داخل محلول نیترات نقره انتقال یافت و مقدار ۱۵۰ میلی لیتر زایلین خشک و ۳ گرم کلروسولفونیل-کالیکس [۴] آر ن سنتز شده از مرحله ی قبل به آن افزوده شد. این مخلوط در حالی که مداوم همزده می شد، تحت جو نیتروژن در



شکل ۱ مراحل تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴] آر ن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل (CSC[4]A-SiO₂)

به این ترتیب که ۴ گرم از روی اکسید در ۲۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر هم زده شد تا به حالت تعلیق درآمد. سپس ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷/۵٪ به آن افزوده و در حالی که مداوم هم می خورد، تا نقطه جوش گرمادهی شد. در مرحله

حذف فلز کادمیم از محلول اسیدی روی اکسید با CSC[4]A-SiO₂ برای حذف ناخالصی های یون های کادمیم، ابتدا روی اکسید دارای ناخالصی کادمیم در مخلوط آب و اسید حل شد.

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

سال چهاردهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۹

درصد جذب و ظرفیت جذب با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$\text{درصد جذب} = ((C_i - C_f) / C_i) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = ((C_i - C_e)V) / m \quad (2)$$

که در آن‌ها، C_i غلظت اولیه، C_f غلظت پایانی، C_e غلظت در حال تعادل، V حجم محلول، m جرم جاذب به‌کارگرفته‌شده و q_e ظرفیت جذب است. برپایه داده‌های به‌دست آمده از جذب اتمی برای هر مرحله درصد جذب و ظرفیت جذب محاسبه شد (جدول ۱).

بعد ۱/۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ افزوده و ۵ الی ۱۰ دقیقه در نقطه جوش گرمادهی و در نهایت این محلول به یک بالن ژوژه ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و به حجم رسانده شد [۲۶ و ۲۷]. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول روی اکسید تهیه‌شده به ترتیب با ۱، ۲ و ۳ گرم از ترکیب تهیه‌شده به‌عنوان جاذب در زمان‌های متفاوت بین ۰/۵ تا ۶ ساعت هم‌زده شد و در هر مرحله برای بررسی حذف یون‌های کادمیم از محلول موردنظر طیف جذب اتمی در طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر تهیه شد.

نتیجه‌ها و بحث

جدول ۱ درصد جذب و ظرفیت یون کادمیم به‌دست آمده برای جاذب‌های تهیه‌شده

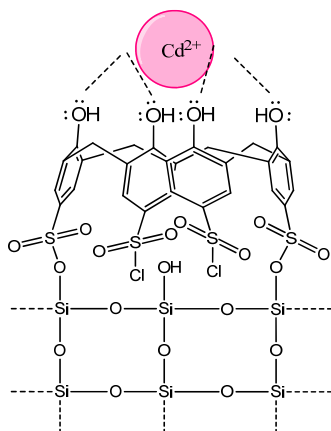
ردیف	زمان (ساعت)	جاذب I			جاذب II			جاذب III			جاذب IV	
		غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم	ظرفیت جذب یون کادمیم (mg/g)	غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم	ظرفیت جذب یون کادمیم (mg/g)	غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم	ظرفیت جذب یون کادمیم (mg/g)	غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم
۱	۰	۴۳٫۵	۰٫۰	۰٫۰	۴۳٫۵	۰٫۰	۰٫۰	۴۳٫۵	۰٫۰	۰٫۰	۴۳٫۵	۰٫۰
۲	۰٫۵	۴۱٫۹	۳٫۷	۰٫۰۸	۴۰٫۱	۷٫۸	۰٫۰۹	۳۸٫۶	۱۱٫۳	۰٫۸	۴۳٫۵	۰٫۰
۳	۱	۴۰٫۲	۷٫۶	۰٫۱۶	۳۷٫۰	۱۴٫۹	۰٫۱۶	۳۳٫۹	۲۲٫۱	۰٫۱۶	-	-
۴	۱٫۵	۲۸٫۸	۱۰٫۸	۰٫۲۳	۳۴٫۹	۱۹٫۸	۰٫۲۲	۲۹٫۹	۳۱٫۳	۰٫۲۳	۴۳٫۵	۰٫۰
۵	۲	۳۷٫۶	۱۳٫۶	۰٫۳۰	۳۲٫۴	۲۵٫۵	۰٫۲۸	۲۶٫۱	۴۰٫۰	۰٫۲۹	-	-
۶	۲٫۵	۳۶٫۶	۱۵٫۹	۰٫۳۵	۳۰٫۱	۳۰٫۸	۰٫۳۴	۲۳٫۴	۴۶٫۲	۰٫۳۴	-	-
۷	۳	۳۵٫۸	۱۷٫۷	۰٫۳۹	۲۸٫۶	۳۴٫۳	۰٫۳۸	۲۱٫۳	۵۱٫۰	۰٫۳۷	-	-
۸	۳٫۵	۳۶٫۲	۱۶٫۸	-	۲۹٫۷	۳۱٫۷	-	۲۴٫۸	۴۳٫۰	-	-	-
۹	۴	۳۷٫۸	۱۳٫۳	-	۳۴٫۹	۲۰٫۵	-	۲۸٫۳	۳۴٫۹	-	-	-
۱۰	۴٫۵	۳۹٫۹	۸٫۳	-	۳۷٫۴	۱۴٫۰	-	۳۳٫۳	۲۳٫۴	-	-	-
۱۱	۵	۴۲٫۱	۳٫۲	-	۴۰٫۱	۷٫۸	-	۳۷٫۴	۱۴٫۰	-	-	-
۱۲	۵٫۵	۴۲٫۸	۱٫۶	-	۴۲٫۱	۳٫۲	-	۴۰٫۸	۶٫۲	-	-	-
۱۳	۶	۴۳٫۵	۰٫۰	-	۴۳٫۵	۰٫۰	-	۴۳٫۵	۰٫۰	-	-	-

I مقدار ۱ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید
 II مقدار ۲ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید
 III مقدار ۳ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید
 IV مقدار ۱ گرم سیلیکاژل مورد استفاده در تهیه ترکیب جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید

افزایش یافت. بیشترین مقدار جذب در ۳ ساعت اتفاق افتاد که زمان بهینه برای جذب یون‌های کادمیم از محلول روی اکسید است، چراکه پس از آن واجذب اتفاق افتاده و بتدریج

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان هم‌زدن محلول روی اکسید با جاذب از ۰/۵ تا ۳ ساعت، غلظت یون‌های کادمیم در محلول کاهش و در نتیجه درصد جذب

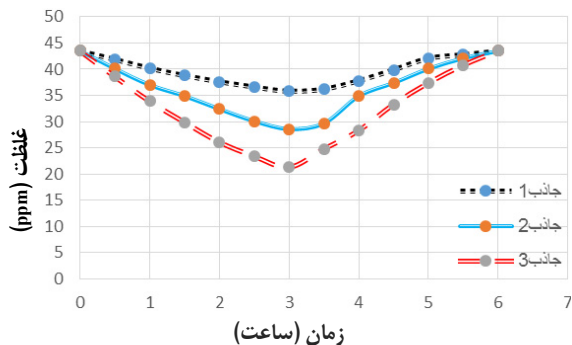
کالیکس‌آرن‌ها در ساختار خود حفره‌های آب‌گریز دارند و می‌توانند یون‌ها و مولکول‌های دیگر را به عنوان مهمان بپذیرند که این اتفاق از طریق ایجاد پیوندهای غیرکووالانسی امکان‌پذیر می‌شود. حال با توجه به ساختار تتراکلروسولفونیل‌کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر بستر سیلیکاژل که از راه ایجاد پیوندهای شیمیایی بین گروه‌های سولفونیل با گروه‌های سیلانول موجود در سطح سیلیکاژل بر این بستر قرار گرفته است، چهار گروه هیدروکسی مشتق کالیکس‌آرن با داشتن جفت الکترون‌های غیرپیوندی، می‌توانند با یون‌های متفاوت با بار مثبت برهم‌کنش‌های یون-دو قطبی ایجاد کرده و آن‌ها را به عنوان مهمان درون حفره کالیکس‌آرن بپذیرند (شکل ۴).



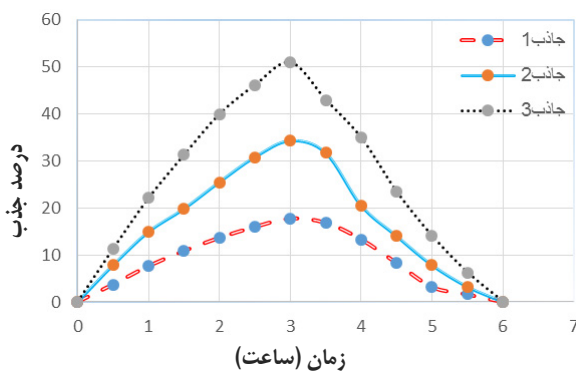
شکل ۴ ایجاد برهم‌کنش یون - دو قطبی بین گروه‌های هیدروکسی کالیکس‌آرن و یون کادمیم

متناسب با افزایش غلظت جاذب، غلظت پایانی یون‌های کادمیم در محلول در هر مرحله کاهش بیشتری را نشان داد. بنابراین، ظرفیت جذب در غلظت‌های متفاوت، تفاوت معناداری را نشان نمی‌دهد (جدول ۲)، ولی روند افزایشی ظرفیت جذب بین ۰/۵ تا ۳ ساعت کاهش می‌یابد که این نتیجه می‌تواند به علت اشغال شدن جایگاه‌های فعال برای

تا ۶ ساعت یون‌های کادمیم به درون محلول باز می‌گردند. افزایش غلظت جاذب در محلول نیز با افزایش درصد جذب همراه بود چراکه در واقع با افزایش غلظت آن تعداد جایگاه‌های پذیرش یون‌های کادمیم افزایش می‌یابد (شکل‌های ۲ و ۳). از طرف دیگر، سیلیکاژل مورد استفاده برای تهیه ترکیب $CSC[4]A-SiO_2$ به عنوان شاهد برای حذف یون‌های کادمیم از محلول مورد آزمون استفاده شد. همان‌طور که داده‌های به‌دست آمده از جذب اتمی نشان می‌دهد که پس از ۰/۵ و ۱/۵ ساعت هم‌زدن، هیچ‌گونه جذب یونی صورت نگرفت که این نشان‌دهنده جذب یون با مشتق کالیکس‌آرن تثبیت‌شده بر بستر سیلیکاژل است.



شکل ۲ نمودار تغییرات غلظت یون کادمیم در مجاور جاذب بر حسب زمان



شکل ۳ نمودار تغییرات درصد جذب یون کادمیم بر حسب زمان

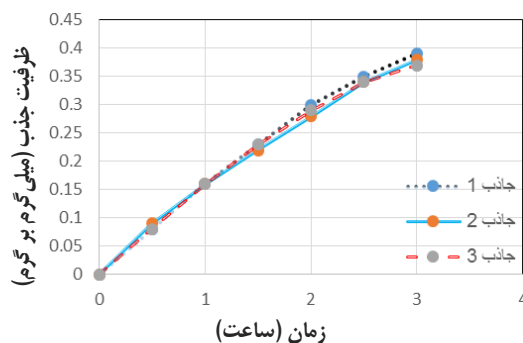
نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل به عنوان جاذب برای حذف یون‌های کادمیم از محلول اسیدی روی اکسید استفاده شد. نتایج به دست آمده از جذب اتمی نشان داد که این ترکیب به عنوان جاذب، ظرفیت قابل توجهی برای جذب یون‌های کادمیم از محلول مورد نظر دارد و همچنین، با افزایش غلظت ترکیب جاذب در محلول، ظرفیت جذب حفظ می‌شود و درصد جذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

سپاسگزاری

از جناب آقای پروفسور سعید تقوایی بابت راهنمایی و همکاری در انجام این پژوهش و همچنین، مرکز تحقیقات لاستیک ایران به دلیل در اختیار قرار دادن آزمایشگاه برای انجام کارهای عملی این پژوهش بسیار سپاسگزاریم.

پذیرش یون کادمیم در جاذب باشد که با افزایش زمان، تعداد جایگاه‌های اشغال نشده کمتری برای جذب یون‌ها باقی می‌ماند و در نتیجه ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (شکل ۵).



شکل ۵ نمودار تغییرات ظرفیت جذب بر حسب زمان

مراجع

- [1] Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T.; Materials 7(4), 2833-2881, 2014.
- [2] Moezzi, A.; McDonagh, A.M.; Cortie, M.B. Chem. Eng. J. 185, 1-22, 2012.
- [3] Bahnemann, D.W.; Kormann, C.; Hoffmann, M.R.; J. Phys. Chem. 91(14), 3789-3798, 1987.
- [4] Sahoo, S.; Maiti, M.; Ganguly, A.; Jacob George, J.; J. Appl. Polym. Sci. 105(4), 2407-2415, 2007.
- [5] Cotton, F.H.; Westhead, J.; Rubber Chem. Technol. 11(2), 331-347, 1938.
- [6] Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q.; J. Hazard Mater. 211, 317-331, 2012.
- [7] Naiya, T.K.; Bhattacharya, A.K.; Das, S.K.; J. Colloid Interface Sci. 333(1), 14-26, 2009.
- [8] Zhao, G.; Wu, X.; Tan, X.; Wang, X.; Open Colloid. Sci. J. 4(1), 19-31, 2010.
- [9] Järup, L.; Berglund, M.; Elinder, C.G.; Nordberg, G.; Vanter, M.; Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, 1-51, 1998.
- [10] Pan, J.; Plant, J.A.; Voulvoulis, N.; Oates, C.J.; Ihlenfeld, C.; Environ Geochem Health 32(1), 1-12, 2010.
- [11] Martin, S.; Griswold, W.; Environ. Sci. Technol. Briefs Citizens 15, 1-6, 2009.
- [12] Järup, L.; Åkesson, A.; Toxicol. Appl. Pharmacol. 238(3), 201-208, 2009.
- [13] Ryan, J.A.; Pahren, H.R.; Lucas, J.B.; Environ Res, 28(2), 251-302, 1982.
- [14] Huang, C.; Hu, B.; Spectrochimica Acta B. 63(3), 437-444, 2008.
- [15] Yamato, T.; Haraguchi, M.; Nishikawa, J.I.; Ide, S.; J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1(3), 609-614, 1998.

- [16] Yordanov, A.T.; Whittlesey, B.R.; Roundhill, D.M.; *Inorg. Chem.* 37(14), 3526-3531, 1998.
- [17] Matsumiya, H.; Masai, H.; Terazono, Y.; Iki, N.; Miyano, S.; *Bull. Chem. Soc. of Jpn.* 76(1), 133-136, 2003.
- [18] Tabakci, M.; Ersoz, M.; Yilmaz, M.; *J. Macromol. Sci, A.* 43(1), 57-69, 2006.
- [19] Tabakci, M.; Erdemir, S.; Yilmaz, M.; *J. Hazard Mater.* 148(1-2), 428-435, 2007.
- [20] Tabakci, M.; Yilmaz, M.; *Bioresour Technol.* 99(14), 6642-6645, 2008.
- [21] Konczyk, J.; Nowik-Zajac, A.; Kozlowski, C.A.; *Sep. Sci. Technol.* 51(14), 2394-2410, 2016.
- [22] Kamboh, M.A.; Wan Ibrahim, W.A.; Rashidi Nodeh, H.; Zardari, L.A.; Sanagi, M.M.; *Environ. Technol.* 40(19), 2482-2493, 2019.
- [23] Gutsche, C.D.; Iqbal, M.; Stewart, D.; *J. Org. Chem.* 51(5), 742-745, 1986.
- [24] Coquière, D.; Cadeau, H.; Rondelez, Y.; Giorgi, M.; Reinaud, O.; *J. Org. Chem.* 71(11), 4059-4065, 2006.
- [25] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Saber-Tehrani, M.; *Appl. Surf. Sci.* 258, 5925-5932, 2012.
- [26] Rubber compounding ingredients – zinc oxide – test methods, ISO Standard 9298, 1995,
- [27] Standard test methods for analysis of white zinc pigments, ASTM Standard D 3280, 1985 (Reapproved 1994)

Removal of cadmium ion from zinc oxide in rubber industries by chemically bonded chlorosulfonylcalix[4]arene to silica

Ashkan Bagheri Chenari¹, Manouchehr Mamaghani², Mandana Saber-Tehrani^{3,*},
Mohammad Nikpassand⁴

1. Chemistry Department, Islamic Azad University, Rasht Branch, Rasht, Iran.

2. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran.

3. Chemistry Department, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.

4. Chemistry Department, Islamic Azad University, Rasht Branch, Rasht, Iran.

Abstract: Zinc oxide is an important industrial material used in different industries, in particular rubber industries. This compound like the other industrial materials has amounts of impurities and thus removal of those due to their undesirable influences on rubber compounds curing and environment, is taken into consideration. In this study, chemically bonded chlorosulfonylcalix[4]arene to silica gel was synthesized by using the methods in literature reports, afterwards it was used as an absorbent to remove cadmium ions from zinc oxide solution. The adsorption of metal ions from aqueous solution was investigated by atomic absorption spectroscopy. Sorption percentage and adsorption capacity were calculated by using the ions concentration in each level. The results showed that cadmium ions were removed from zinc oxide solution effectively by tetrachlorosulfonylcalix[4]arene-silica while silica gel without any reactive agent, could not remove the ions from the solution.

Keywords: Zinc oxide, Cadmium, Rubber compound, Chlorosulfonylcalix[4]arene, Silica gel