

تهیه پلی ارگانوسیلوکسانهای نامحلول و کاربرد آنها برای استخراج فلزات سنگین

Synthesis of Insoluble Polyorganosiloxanes and their Application for Heavy Metals Extraction

وحید محمدی*، حیدر مصلاهی، شهریار غمامی

قزوین، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۲۸۸

دریافت: ۸۴/۸/۱۰، پذیرش: ۸۵/۷/۲۸

چکیده

در این پژوهش، از آبکافت مخلوط تترا اتوکسی سیلان و ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان در مجاورت کاتالیزور قلع، پلی ۳- مرکاپتو پروپیل سیلوکسان نامحلول تهیه شد. محصولات زیادی با استفاده از نسبت مولی متفاوت از تترا اتوکسی سیلان به ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان (۱:۵، ۱:۲، ۱:۱، ۲:۱ و ۵:۱) تهیه شد. بهترین نسبت مولی که بیشترین جذب فلز را داشت برای ارزیابی بیشتر انتخاب شد. سپس، قابلیت این لیگاند برای استخراج یونهای فلزات سنگین (مانند Cd^{2+} ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، Hg^{2+} و Ni^{2+}) از محلول در pHهای مختلف ($8 < \text{pH} < 2$) معین شد. روشهای جذب اتمی و تیترکردن کمپلکس سنجی برای تعیین محتوای فلز در محلول یون فلز بکار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی

آبکافت، تترا اتوکسی سیلان،
۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان،
فلزات سنگین، پلی ارگانوسیلوکسان نامحلول

مقدمه

سامانه عصبی می‌شوند [۳]. افزون بر این، قرار گرفتن طولانی مدت در معرض غلظت کم این یونها در محیط نیز برای سلامتی خطرناک است، زیرا این یونها در بدن انسان به پروتئینها متصل شده، مانع انجام اعمال زیستی آنها می‌شوند. بنابراین، به سامانه عصبی، کبد، کلیه

آبهایی که در طبیعت وجود دارند به دلیل وارد شدن پسابهای صنعتی و فاضلابها در آنها حاوی فلزات سنگین هستند [۱]. این فلزات سمی بوده و در حالت ترکیب و عنصری مضر هستند [۲]. یونهای فلزی سرب، کادمیم، مس و جیوه سبب ایجاد اختلال در اعمال تکرارپذیر

Key Words

hydrolysis, tetraethoxysilane,
3-mercaptopropyl trimethoxysilane,
heavy metals, insoluble polyorganosiloxane

پلی ارگانوسیلوکسانها مواد هیبریدی آلی - معدنی هستند که یکی از روشهای تهیه آنها فرایند سل - ژل است [۱۳]. در واکنش (۱) گروه R' با پیوند Si-C (که در برابر آبکافت مقاوم است) به بخش معدنی تشکیل دهنده شبکه متصل شده پس در محصول نهایی حفظ می شود. اگر مخلوط آلکوکسی سیلانهای استخلاف شده آلی و تترا آلکوکسی سیلانها آبکافت و متراکم شوند، شرایط واکنش باید به دقت انتخاب شود تا بدون دو فاز شدن مواد یکنواختی بدست آید [۱۴].

بسیاری از آلکوکسی سیلانها با آب امتزاج ناپذیرند و معمولاً از الکلهای به عنوان حلال استفاده می شود تا مخلوط آلکوکسی سیلانها را همگن کند. به علت ساز و کارها و حالتهاى گذرای متفاوت، ترکیبات استخلاف شده آلی نسبت به تترا آلکوکسی سیلانها در سامانه های کاتالیز شده با اسید سریعتر واکنش می کنند (در مقایسه با سامانه های کاتالیز شده با باز) [۴]. به طور کلی در آبکافت و تراکم مخلوط آلکوکسی سیلانها چند عامل دخالت دارند که عبارتند از:

نوع کاتالیزور و حلال، pH، دما، غلظت اجزا در مخلوط پیش ساز و نسبت گروه آلکوکسی به آب.

در pHهای اسیدی و مقدار آب بیشتر واکنش آبکافت دلخواه بوده، برعکس در pHهای قلیایی و مقدار آب کمتر واکنش تراکم مناسبتر است [۱۴].

در اغلب پژوهشها از لیگاند سیلان تثبیت شده روی پایه سیلیکا استفاده شده و ظرفیت جذب یون فلز کمتر از ۱ mmol/g ماده جامد بوده است، در حالی که در این مجموعه پژوهشها از آبکافت و تراکم تتراآتوکسی سیلان و سیلان دو عاملی با نسبت مولی معین استفاده شد. همان طور که در مقاله قبل گزارش شد [۱۵]، مقدار جذب پروتون و Cu^{2+} تا سه برابر (نسبت به پایه سیلیکا) افزایش می یابد. این پژوهش ادامه کار قبلی است و به جای سیلان آمینی با استفاده از سیلان تیولی به نسبتهای معین، پلی ارگانوسیلوکسانهای نامحلول تهیه شد. سپس، از این ترکیبات برای جذب کاتیونهای Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، Hg^{2+} ، Cd^{2+} و Ni^{2+} استفاده شد. مقدار جذب Pb^{2+} از سایر کاتیونها بیشتر بود. اما، چون جزو گروه فلزات واسطه نبود بررسی نشد.

تجربی

مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل ۳ - مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان با چگالی $1/04 \text{ g/cm}^3$ و خلوص ۸۵ درصد،

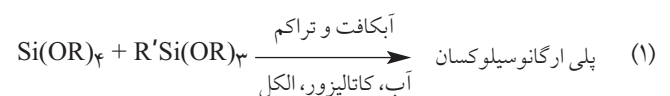
و سایر اندامها آسیب می رسانند [۴]. به تازگی فناوریهای از جمله روشهای مجزا کردن شیمیایی، تبخیر، الکتروشیمیایی و استفاده از رزینهای تبادل یون برای حذف یونهای فلزی سنگین از آب استفاده شده اند. این روشها اهمیت زیادی دارند. اما، زمانی که غلظت یونها در آب کم باشد، بی اثر هستند [۵]. حذف فلزات سنگین از پسابهای صنعتی اهمیت زیادی در پژوهشهای صنعتی دارد. بازیافت فلزات موجود در پسابهای صنعتی یا آب موجود در فرایند نوعی صرفه جویی در هزینه است [۶]. بسته به مقدار غلظت یونهای فلزی می توان جذب یون را به دو روش انجام داد. در غلظت زیاد یون فلزی، یون به هیدروکسید مربوط تبدیل شده، سپس با صاف کردن از محلول جدا می شود. اما، در غلظتهای کم، یون با استفاده از غشاهای یا جاذبهای بازیافت می شود [۷]. از برخی جاذبهای یونی با تثبیت نمونه های کی لیت کننده یونی روی پایه های معدنی برای این منظور استفاده شده است. این سطوح معدنی اکسیدهای معدنی یا پلیمرهای معدنی هستند که ظرفیت گزینش پذیری و پایداری مکانیکی زیادی دارند و جذب یون فلزی به وسیله آنها سریع است [۸].

انواع روشها مانند پیوند زدن، تراکم و پوشش به منظور اتصال نمونه های کی لیت کننده یونی به سیلیکا بکار گرفته شده است [۹]. نمونه های کی لیت کننده آلی به وسیله پیوند شیمیایی با فرایند سیلان دار کردن به سطح سیلیکا متصل می شوند. اصلاح فیزیکی یا شیمیایی سطح سیلیکا با اتصال گروههای معین برای اعمال گزینش پذیری با استفاده از قوانین متنوعی کنترل می شود، به طور مثال گروههای سولفید گزینش پذیری زیادی برای جذب Hg^{2+} دارند.

جاذبهایی از راه عامل دار کردن سیلیکاژل با استفاده از مرکاپتوسیلیل تهیه شده است. با تکرار آبکافت و سیلان دار کردن غلظت زیادی از گروه عاملی روی سطح ایجاد شده است [۱۰]. مرکاپتوپروپیل و آمینو پروپیل متصل شده روی سطح سیلیکاژل به عنوان جاذب فلزات سنگین تهیه شده است که پایداری زیادی دارد [۱۱]. همچنین، سل - ژل آبدوستی برای جذب Hg^{2+} با تراکم تتراآتوکسی سیلان، آمینوپروپیل سیلان و ۳ - مرکاپتوپروپیل سیلان تهیه شده است [۱۱].

از سیلوکسان حاوی گروههای آمین و تیول می توان برای جذب کاتیونهای Hg^{2+} ، Cd^{2+} و Pb^{2+} استفاده کرد [۱۲].

مواد هیبریدی آلی - معدنی



جذب فلز

لیگاند جامد تیولی (۰/۳ g) با محلول اضافی نیترات فلز (۰/۱ M، ۲۵ mL) (سرب (II)، جیوه (II)، مس (II)، کادمیم (II)، روی (II) و نیکل (II)) به مدت معین همزده شد. جامد حاصل با صاف کردن محلول روی کاغذ صافی جدا و با آب مقطر شسته شد. مقدار یون فلز (II) در محلول اولیه و همچنین مقدار یون فلز (II) باقیمانده در محلول صاف شده و محلول شستشو به وسیله دستگاه جذب اتمی (یا تیتراژ با EDTA) معین شد. از تفاوت این دو مقدار میزان جذب یون فلز (II) برای لیگاند بدست آمد.

تهیه پلی ارگانوسیلوکسان کلردار

تهیه پلی ارگانوسیلوکسان کلردار مشابه روش تهیه پلی ارگانوسیلوکسان تیولی بوده فقط به جای ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان، از ۳- کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان استفاده شد. نتایج تجزیه عنصری پلی ارگانوسیلوکسان کلردار در جدول ۲ آمده است.

تهیه پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۱

به بالن سه دهانه ای مجهز به ورودی و خروجی گاز نیتروژن، همزن مغناطیسی و چگالنده تقطیر بازگشتی، دی فنیل آمین (۰/۹۵ g، ۵/۶ mmol) در تولوئن (۵ mL) و پلی ارگانوسیلوکسان کلردار (۱ g) اضافه شد. مخلوط همزده شد و در جو نیتروژن به مدت ۲۴ h تقطیر بازگشتی انجام شد. جامد حاصل صاف و ابتدا با تولوئن و سپس با اتانول شسته شد. در نهایت، به مدت ۱۲ h در دمای ۵۰°C خشک شد.

تهیه پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۲

تهیه پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۲ مشابه تهیه پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۱ بوده فقط به جای دی فنیل آمین در تولوئن از آنیلین استفاده شد. نتایج تجزیه عنصری پلی ارگانوسیلوکسانهای آمینی N_۱ و N_۲ در جدولهای ۳ و ۴ ارائه شده است.

جدول ۲ نتایج تجزیه عنصری پلی ارگانوسیلوکسان کلردار.

مقدار کلر	نسبت مولی	S	H	C	روش
(mmol/g)*	C/Cl	(%)	(%)	(%)	
۳/۹۹	۳	۱۴/۱۹	۲/۴۰	۱۴/۳۹	محاسباتی (n = ۴)
۳/۲۱	۴/۱۰	۱۱/۴۰	۳/۷۰	۱۵/۸۰	تجزیه عنصری
۲/۸۶	-	-	-	-	ولهارد

* از مقدار درصد کلر با توجه به معادله $\frac{10}{35.5} \times \text{Cl} \%$ محاسبه شده است.

۳- کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان با چگالی ۱/۰۸ g/cm^۳ و خلوص ۹۷ درصد، تترا اتوکسی سیلان با چگالی ۰/۹۳ g/cm^۳ و خلوص ۹۸ درصد، دی بوتیل قلع دی استات با چگالی ۱/۳۲ g/cm^۳ و خلوص تجارته، دی فنیل آمین با خلوص ۹۹ درصد، آنیلین با خلوص ۹۹ درصد و نیتراتهای فلز (سرب (II)، مس (II)، روی (II)، کادمیم (II)، جیوه (II) و نیکل (II)).

دستگاهها

در این پژوهش، طیف سنج جذب اتمی GBC مدل ۹۰۲/۹۰۳، طیف سنج FTIR مدل MB-۱۰۰ از شرکت Bomem، دستگاه تجزیه عنصری Hanan Heraeus مدل D-۶۴۵۰، pH سنج Kent مدل EIL-۷۰۲۰، همزن مغناطیسی مجهز به صفحه گرمکن و مغناطیسی با پوشش تفلون و ترازوی تجزیه ای AND با دقت ۱ × ۱۰^{-۴} g بکار گرفته شد.

روشها

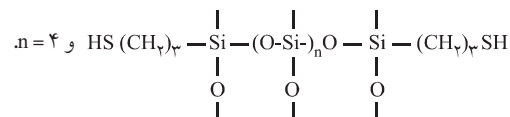
تهیه پلی ارگانوسیلوکسان تیولی

مخلوط تترا اتوکسی سیلان (۲۰ g، ۹۶ mmol)، آب مقطر (۴/۷۵ g، ۲۶۰ mmol) و متانول (۱۰ ml) چند دقیقه همزده شد. ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان (۹/۴۲ g، ۴۸ mmol) و چند قطره دی بوتیل قلع دی استات به عنوان کاتالیزور به مخلوط اضافه شد. بعد از مدتی همزدن مخلوط حاصل به شکل ژل بی رنگی درآمد. نمونه خرد شده در دمای معمولی به مدت چند ساعت نگهداری شد. سپس، ترکیب در طول شب در دمای ۱۰۰°C خشک شد. پس از آن نمونه در هاون ساییده شد و با استفاده از الکهایی با مش ۱۰۰ و ۲۳۰ دانه بندی شد. در پایان ذرات چند مرتبه با آب مقطر زیاد شسته و در دمای ۱۰۰°C خشک شدند. نتایج تجزیه عنصری پلی ارگانوسیلوکسان تیولی در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ نتایج تجزیه عنصری پلی ارگانوسیلوکسان تیولی.

روش	C (%)	H (%)	S (%)	نسبت مولی	مقدار گوگرد
	(%)	(%)	(%)	C/S	(mmol/g) ^(الف)
محاسباتی (ب)	۱۴/۵۴	۲/۸۳	۱۲/۹۲	۳	۴/۰۴
تجزیه عنصری	۱۵/۱۰	۴/۴۰	۱۱	۳/۶۶	۳/۴۴

(الف) از مقدار درصد گوگرد با توجه به معادله $\frac{10}{33} \times \text{S} \%$ و (ب) مقدار محاسباتی با توجه به ساختار زیر محاسبه شده است.



جدول ۳ نتایج تجزیه عنصری پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۱.

مقدار نیتروژن (mmol/g)	نسبت مولی C/N	N (%)	Cl (%)	H (%)	C (%)	روش
۰/۱۴۳	۸۸	۰/۲	-	۳/۴	۱۵/۱	تجزیه عنصری
۲/۲۲	۱۶/۲	۳/۱۵	۰	۴/۸۴	۴۳/۵	محاسباتی (الف)
۰/۱۶۶	۸۹/۴	۰/۲۳۳	۱۰/۵	۳/۷۸	۱۷/۸۵	محاسباتی (ب)
۰/۱۶۳(ج)	-	-	۸/۹۱	-	-	ولهارد

(الف) مقادیر از جابه جایی ۱۰۰ درصد کلر با NPh و درصدهای C, H, Cl در پلی ارگانوسیلوکسان کلردار بدست آمده است، (ب) مقادیر از جابه جایی ۵/۴ درصد کلر با NPh و درصدهای C, H, Cl در پلی ارگانوسیلوکسان کلردار بدست آمده است و (ج) از جذب پروتون برای پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۱ بدست آمده است.



تعیین محتوای کلر پلی سیلوکسان

۲۵ mL محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ M به مدت معین همزده شد. مخلوط صاف و ماده جامد با آب مقطر شسته شد. غلظت محلول هیدروکلریک اسید اولیه و نهایی به روش تیتراژ با سدیم هیدروکسید استاندارد شده با اکسالیک اسید معین شد. از تفاوت این دو مقدار میزان جذب پروتون برای لیگاندهای آمینی N_۱ و N_۲ به ترتیب ۰/۱۶۳ و ۷۸۲۰ mmol/g بدست آمد.

به پلی ارگانوسیلوکسان حاوی کلر (۰/۳۷ g) مقدار اضافی پیریدین (۱۰ mL) اضافه شد. مخلوط همزده شد و به مدت ۲ h تقطیر بازگشتی انجام شد. ترکیب در دمای ۰°C به مدت ۳۰ min سرد شد. سپس، نیتریک اسید (۱۵ mL و ۶۵ درصد) و DMF (۱۰ mL) به آن اضافه شد. تجزیه یون کلر طبق روش ولهارد انجام شد. مقادیر کلر معادل ۲/۵۱، ۲/۸۶ و ۰/۸ mmol/g به ترتیب برای سیلوکسان کلردار، سیلوکسان آمینی N_۱ و سیلوکسان آمینی N_۲ بدست آمد.

نتایج و بحث

اگر ۳ - مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به تنهایی و در مجاورت

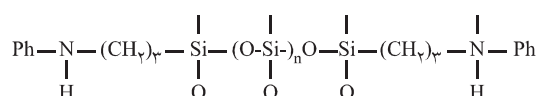
جذب پروتون (H⁺)

لیگاند جامد آمینی (۰/۳ g) پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۱ یا N_۲ با

جدول ۴ نتایج تجزیه عنصری پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۲.

مقدار نیتروژن (mmol/g)	نسبت مولی C/N	N (%)	Cl (%)	H (%)	C (%)	روش
۲/۲۱	۱۱	۳/۱	-	۴	۲۹/۳	تجزیه عنصری
۲/۷۱	۱۰/۱	۳/۸	۰	۴/۸	۳۲/۹	محاسباتی (الف)
۲/۰۷	۱۰/۲	۲/۹	۲/۷۲	۴/۵	۲۸/۹	محاسباتی (ب)
۷۸۲(ج)	-	-	۲/۸۴	-	-	ولهارد

(الف) مقادیر از جابه جایی ۱۰۰ درصد کلر با HNPh و درصدهای C, H, Cl در پلی ارگانوسیلوکسان کلردار بدست آمده است، (ب) مقادیر از جابه جایی ۷۳/۴ درصد کلر با HNPh و درصدهای C, H, Cl در پلی ارگانوسیلوکسان کلردار بدست آمده است و (ج) از جذب پروتون برای پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۲ بدست آمده است.



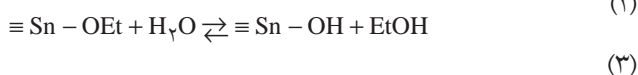
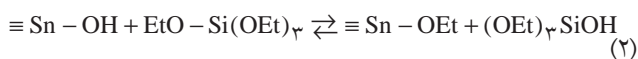
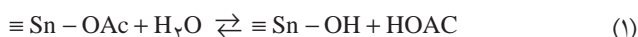
پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_۲ (n ≥ ۴).

۱- وجود گروههای آلکوکسی آبکافت نشده باقیمانده که متصل به اتم سیلیسیم در پلی ارگانوسیلوکسان هستند.

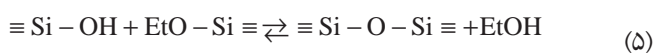
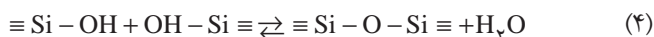
۲- واکنش ثانوی بین متانول (حلال) و گروههای سیلانول که هنوز متراکم نشده اند.

۳- شرکت کاتالیزور قلع در ترکیب پلی ارگانو سیلوکسان با توجه به اینکه دارای دو گروه نرمال بوتیل است که آبکافت نمی شوند. بررسی طیف $^{13}\text{C-NMR}$ جامد با استفاده از روش CP-MAS از پلی ارگانوسیلوکسان مشابهی (پلی ارگانو سیلوکسان فسفینی در مرجع ۱۷) وجود گروههای اتوکسی، نرمال - بوتیل و استات را روی سیلوکسان تأیید کرده است.

ساز و کار تشکیل پلی ارگانوسیلوکسانها



سپس (۲)، (۳) و ...



این ساز و کار ترتیب واکنشها برای تترا اتوکسی سیلان و تری آلکوکسی سیلان مشابه را نشان می دهد [۱۸]. پیوند قلع - اکسیژن به عنوان جزء سازنده کاتالیزور عمل کرده، گروههای سیلانول را با پلیمر شدن تراکمی پلی ارگانو سیلوکسانها تولید می کند.

برای تهیه پلی ارگانوسیلوکسانهای تیولی و کلردار نسبتهای متفاوتی از تترا اتوکسی سیلان و سیلان مورد نظر (۳ - مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان با ۳ - کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان) استفاده شد (۵:۱، ۲:۱، ۱:۱). اما، همان طور که قبلاً گزارش شد [۱۵] نسبت مولی بهینه تترا اتوکسی سیلان به سیلان دو عاملی مورد نظر ۲ به ۱ است، چون جذب Cu^{2+} برای آن بیشترین مقدار است (جدول ۵).

جدول ۶ جذب یون Cu^{2+} در زمانهای تماس مختلف برای پلی ارگانوسیلوکسان تیولی.

زمان تماس (h)	۲	۱۵	۲۴
مقدار جذب (mmol/g)	۰/۹(۵۲)	۱/۵۶(۹۳)	۱/۶۶(۹۷)

اعداد داخل پرانتز مقادیر حداکثر درصد نظری جذب بوده که با فرض پیوند دو اتم گوگرد به یک اتم مس محاسبه شده است.

کاتالیزور آبکافت شود، مخلوط حاصل دارای اولیگومرهای محلول در آب است. تراکم و ایجاد پیوندهای عرضی می تواند با افزایش تترا اتوکسی سیلان به مخلوط آبکافت شونده امکان پذیر شود. چهار نسبت متفاوت از واکنشگرها بررسی شد (۵:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۵). اما، همان طور که قبلاً گزارش شد [۱۵] نسبت مولی بهینه تترا اتوکسی سیلان به سیلان دو عاملی مورد نظر ۲:۱ است. در کمتر از این نسبت تشکیل اولیگومرهای دارای مرکاپتو نسبتاً زیاد بوده، هنگام شستشو با آب از دست می روند. در نسبتهای بیشتر از ۲:۱، مقدار کمی ماده طی فرایند شستن با آب از بین می رود، اما لزوماً نسبت مرکاپتو موجود کمتر است. پس، ماده حاصل با نسبت ۲:۱ برای بررسی بیشتر انتخاب شد (جذب Cu^{2+} برای آن بیشترین مقدار بود، جدول ۵).

وقتی فقط یک استخلاف آلی در پیش ساز آلکوکسید از نوع سیلیسیم با پیوند C-Si اتصال داشته باشد. آبکافت گروه $\text{Si}(\text{OR})_3$ منجر به تشکیل جامدی با پیوند عرضی می شود که در آن اکثر گروههای آلی در روی سطح قرار دارند [۱۶].

طبق استوکیومتری مخلوط واکنش، ساده ترین ساختار ممکن برای پلی ارگانوسیلوکسانها (تیولی، کلردار و آمینی) به شکل نردبان دو بعدی است. البته ساختار واقعی بدون شک پیچیده تر از ساختار یاد شده و احتمالاً شامل پیکره سه بعدی منفذدار است [۱۷]. داده ها برای پلی ارگانوسیلوکسانهای تیولی و کلردار در جدولهای ۱ و ۲ ارائه شده است.

چنانچه نتایج این جدولها نشان می دهند مقادیر تجزیه عنصری برای کربن و هیدروژن بیشتر از مقادیر محاسباتی برای این دو عنصر است. در حالی که برای کلر و گوگرد مقدار محاسباتی بیشتر است. بیشتر بودن مقدار نسبت C/L ($L = S, Cl$) در تجزیه عنصری نسبت به مشابه آن در محاسباتی به دلایل زیر است:

جدول ۵ جذب Cu^{2+} برای نسبتهای مولی متفاوت تترا اتوکسی سیلان به ۳ - مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان.

نسبت مولی	مقدار جذب (mmol/g)
۵:۱	۱/۱۳
۲:۱	۱/۶۶
۱:۱	۱/۴۲
۱:۲	۱/۲۳
۱:۵	*

* در این نسبت مولی ژل به حالت جامد در نیامد.

پلی ارگانوسیلوکسان تیولی با استفاده از سه روش متفاوت طیف سنجی اتمی، طیف سنجی مرئی - فرابنفش و تیتراژ کردن کمپلکس سنجی با EDTA نزدیک به هم است [۱۹].

رنگ گونه‌ها

رنگ کمپلکسهای Zn^{2+} ، Hg^{2+} ، Cd^{2+} و پلی ارگانوسیلوکسان تیولی همه سفید است، در حالی که کمپلکسهای Ni^{2+} و Cu^{2+} آنها به ترتیب سبز کمرنگ و آبی کمرنگ هستند.

pH های متفاوت

جدول ۸ جذب یونهای فلزی مختلف برای پلی ارگانوسیلوکسان تیولی را در pH های متفاوت ارائه کرده است. همان طور که مشاهده می شود ترتیب کاهش مقدار جذب یون فلز در pH بهینه به ترتیب $Cd^{2+} > Hg^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ است. جذب کمتر یونهای فلز Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Hg^{2+} و Cd^{2+} نسبت به Cu^{2+} در pH بهینه احتمالاً به دلایل زیر است:

۱ - شکل هندسی متفاوت گونه‌ها. برای مثال کمپلکس نیکل (II) سبز رنگ و چهار وجهی است، در حالی که کمپلکس مس (II) آبی کمرنگ و مربع مسطح است [۱۹].

۲ - فواصل نامناسب بین دو مرکز فعال تیولی مجاور. در هر حالت بخشی از مراکز فعال کوئوردینه نشده باقی مانده در حالی که برای آنها $S/M^{2+} = 2$ است [۱۹].

به طور کلی برای یون فلزی معینی با کاهش pH محلول یون فلز، قابلیت جذب یون فلز هم کاهش یافته یعنی در pH های اسیدی، H^+ در

جدول ۷ مقایسه جذب Cu^{2+} و Ni^{2+} برای پلی ارگانوسیلوکسان تیولی به روشهای مختلف.

جذب (mmol/g)	طیف سنجی		روش
	جذب اتمی	تیتراژ کردن کمپلکس سنجی	
Cu^{2+}	۷۶۶	۷۷۳	۷۵۸
Ni^{2+}	۷۳۲	۷۴۲	

جذب فلز

جذب Cu^{2+} برای پلی ارگانوسیلوکسان تیولی در زمانهای تماس متفاوت با محلول نیترا ت مس (II) اندازه گیری شد. همان طور که در جدول ۶ مشاهده می شود جذب فلز برای پلی ارگانوسیلوکسان تیولی بین زمان تماس ۲ تا ۱۵ ساعت افزایش داشته، اما در ۹ h بعد تقریباً ثابت می ماند. علت این امر آن است که برخی مراکز تیولی در دسترس نبوده، داخل خلل و فرج جامد قرار دارند. با توجه به مقدار درصد گوگرد در پلی ارگانوسیلوکسان تیولی و مقدار جذب Cu^{2+} بعد از ۲۴ h زمان تماس، نسبت مولی S/Cu^{2+} تقریباً ۲ بدست می آید، احتمالاً شکل گونه، مربع مسطح با فضای کوئوردیناسی $CuS_4(H_2O)_2$ است.

حین جذب Cu^{2+} به وسیله پلی ارگانوسیلوکسان تیولی رنگ آبی محلول نمک مس (II) بتدریج کمرنگ تر شده و رنگ جامد تیولی از سفید به آبی کمرنگ تغییر می کند.

روشهای مختلف

جدول ۷ نشان می دهد که مقادیر جذب یونهای Cu^{2+} و Ni^{2+} با

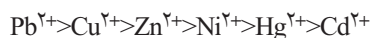
جدول ۸ مقادیر جذب (mmol/g) یونهای فلزی مختلف برای پلی ارگانوسیلوکسان تیولی در pH های متفاوت.

pH	یون فلزی					
	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
۲	۰/۷۸(۷۵)	۰/۸۳(۶۳)	۰/۷۳(۵۵)	-	۷۰۲(۶۱)	-
۳	۰/۹۷(۹۳)	۰/۹۴(۷۷)	۰/۸۲(۶۲)	-	۷۱۷(۷۰)	-
۴	۷۰۴(۱۰۰)	۷۰۴(۸۵)	۰/۹۶(۷۳)	۷۱۵(۸۴)	۷۱۷(۷۰)	۲/۰۳(۸۴)
۵	۰/۹۸(۹۴)	۷۱۳(۹۳)	۷۱۲(۸۵)	۷۱۷(۸۶)	۷۳۹(۸۴)	۲/۳۲(۹۶)
۶	۰/۹۸(۹۴)	۷۱۳(۹۳)	۷۱۸(۸۹)	۷۳۶(۱۰۰)	۷۶۶(۱۰۰)	۲/۲۴(۹۳)
۷	-	۷۲۲(۱۰۰)	۷۳۲(۱۰۰)	۷۳۳(۹۸)	۷۶۶(۱۰۰)	۲/۴۱(۱۰۰)
۸	-	-	-	۷۳۲(۹۷)	-	۲/۳۴(۹۷)

اعداد داخل پرانتز مقادیر حداکثر درصد نظری جذب است.

نتیجه گیری

۱- از آبکافت و تراکم ۲ mol تترا اتوکسی سیلان و ۱ mol ترکیب ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان در مجاورت کاتالیزور قلع ترکیب نامحلولی بدست می آید که قابلیت خوبی برای استخراج یونهای فلز سنگین از محلول آنها به ویژه برای Pb^{2+} و Cu^{2+} دارد. به طور کلی قابلیت جذب یون برای پلی ارگانوسیلوکسان تیولی به ترتیب زیر است:



۲- pH بهینه برای بیشترین جذب یونهای فلز از محلول، با پلی ارگانوسیلوکسان تیولی معین شد.

۳- به طور کلی برای یون فلزی معینی، با کاهش pH محلول یون فلز، قابلیت پلی ارگانوسیلوکسان تیولی برای جذب یون فلز هم کاهش می یابد.

۴- درصد جایگزینی کلر با آمین در پلی ارگانوسیلوکسان کلردار به حجم آمین بستگی دارد، یعنی پیشرفت واکنش برای دی فنیل آمین حجیم ۵/۴ درصد و برای آنیلین ۷۳/۴ درصد است.

۵- آبکافت و تراکم ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان در مجاورت کاتالیزور به طور کامل انجام نمی شود و ماده ژل ماندی تشکیل می شود که طیف FTIR آن بیانگر تشکیل پیوندهای Si-O-Si و وجود گروه S-H در ترکیب است.

رقابت با یونهای فلزی برای جذب به مراکز فعال است، پس مقدار جذب یون فلزی کمتری مشاهده می شود [۱۹].

جایگزینی کلر با آمین در پلی ارگانوسیلوکسان کلردار

برخی از اتمهای کلر سطح در پلی ارگانوسیلوکسان کلردار را می توان با گروه آمین جایگزین کرد. اگر کلر [۲۰] با عاملی هسته دوست واکنش دهد، مقدار این جایگزینی به چند عامل از جمله به قدرت هسته دوستی حمله کننده بستگی دارد. جدول ۴ نشان می دهد که نسبت مولی N/Cl برای پلی ارگانوسیلوکسان آمینی N_2 برابر ۲/۷۶ است. بنابراین، واکنش تا حد ۷۳ درصد پیشرفت کرده است. مقادیر محاسباتی ۱۰۰ درصد، بیشتر از مقادیر تجزیه عنصری بوده در حالی که مقادیر محاسباتی ۷۳/۴ درصد با نتایج تجزیه عنصری توافق خوبی دارند. بین مقدار ظرفیت محاسبه شده از درصد نیتروژن در تجزیه عنصری و مقدار تجربی جذب پروتون اختلاف وجود دارد (۱/۸۲ و ۲/۲۱ mmol/g). یک علت این اختلاف وجود تعدادی اتم نیتروژن پروتون دار نشده در خلل و فرج جامد است.

از مقایسه درصدهای پیشرفت واکنش پلی ارگانوسیلوکسان کلردار با دی فنیل آمین و آنیلین که به ترتیب ۵/۴ و ۷۳/۴ درصد است، نتیجه می شود دی فنیل آمین حجیم بوده، نمی تواند به داخل خلل و فرج جامد (پلی ارگانوسیلوکسان کلردار) دسترسی یابد در حالی این موضوع برای آنیلین به سادگی امکان پذیر است.

مراجع

- Schalscha E.B. and Ahumada I.T., Heavy Metals in Rivers and Soils of Central Chile, *Wat. Sci. Technol.*, **37**, 251-255, 1998.
- Manahan S.E., *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Lewis, Michigan, 745, 1993.
- Yong H., Lee W.T., and Lawrence D.A., Differential Effects of Lead and cAMP on Development and Activities of Th1- and Th2-Lymphocytes, *Toxicol. Sci.*, **43**, 172-185, 1998.
- Wyatt C.J., Fimbres C., Romo L., MØndez R.O. and Grijalva M., Incidence of Heavy Metal Contamination in Water Supplies in Northern Mexico, *Environmen. Res.*, **76**, 114-119, 1998.
- Ouki S.K. and Kavannagh M., Performance of Natural Zeolites for the Treatment Mixed Metal-contaminated Effluents, *Waste Managemen. Res.*, **15**, 383-394, 1997.
- Kim J.S., *A Study on the Heavy Metal Removal from Aqueous Solution Using Chemically Modified Ceramic Substrates*, PhD Dissertation, Seoul National University, South Korea, 1-19, 1999.
- Kim J.S. and Yi J., Selective Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions Using Modified Silica Beads Impregnated with LIX 84, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 544-550, 1999.
- Liu A.M., Hidajat K. Kawi S. and Zhao Y., A New Class of Hybrid Mesoporous Materials with Functionalized Organic Monolayers for Selective Adsorption of Heavy Metal Ions, *Chem. Commun.*, **11**, 45-49, 2000.
- Kirkland J., Studies on Texture and Properties of Silica Gel Used as Support for Chemically Bonded Amino Phase for HPLC, *J. Chromatog. Sci.*, **8**, 309-313, 1970.
- Liu J. and Feng X., Hybrid Mesoporous Materials with Functionalized Monolayers, *Adv. Mater.*, **10**, 161-166, 1998.
- Im H.J. and Waezsada S.D., Functionalized Silica Gel for Heavy Metal Removal, *Division Inorg. Chem.*, 351-356, 2000.

12. Bresson C., Aminopropyl Siloxane for Heavy Metal Uptake, *J. Chem. Res.*, **8**, 490-495, 1998.
13. Corriu R.J.P., and Leclercq D., Recent Development of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **35**, 1420- 1436, 1996.
14. Schubert U. and Husing N., *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 225-227, 2000.
15. Mohammadi V. and Arani G.Gh., A Comparison between Silica-Immobilized Ligands and their Polysiloxane Counterparts, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **16**, 279-284, 2003.
16. Schmidt H.K., Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Mater. Res. Soc. Sympos. Proc.*, **180**, 961, 1990.
17. Mohammadi V., *Catalysis of Petrochemical Reactions by Polymeric Metal Complexes*, PhD Thesis, UMIST, UK, 1988.
18. Khatib I.S., *Insoluble Ligands and their Applications*, PhD Thesis, UMIST, UK, 1985.
19. Mossalayi H., *Synthesis of Polymeric Insoluble Siloxanes and Some of their Applications*, MSc Thesis, Imam Khomeini International University, Iran, 2004.
20. Mohammadi V., *Novel Polymeric Phosphine Ligands*, MSc Dissertation, UMIST, UK, 1985.

Archive of SID