

## مقایسه جذب فلزات سنگین و اکتیو توسط غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل / سیلیکا

محمد ایرانی<sup>۱</sup>، علیرضا کشتکار<sup>۲\*</sup>، سید محمدعلی موسویان<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه تهران

<sup>۲</sup> سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

**چکیده:** غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل - سیلیکا به روش سل-ژل تهیه می شود. تترا اتیل اورتو سیلیکات به عنوان پیش ماده جهت تهیه ذرات سیلیکا می باشد و این واکنش در pH متوسط ۲/۵ با اضافه کردن چند قطره از اسید هیدروکلریک به عنوان کاتالیست صورت می پذیرد و غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل - سیلیکا به ضخامت ۰/۲ میلی متر تهیه شده و میزان جذب فلزات سنگین و اکتیو نظیر اورانیم (U)، مس (Cu) سرب (Pb)، نیکل (Ni)، کادمیم (Cd) مولیبدن (Mo)، روی (Zn)، استرانسیم (Sr)، باریوم (Ba)، کبالت (Co) و کرم (Cr) مورد بررسی قرار گرفته است.

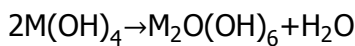
**کلمات کلیدی:** جذب فلزات سنگین و اکتیو، غشای کامپوزیتی، فرایند سل-ژل، گروه های سیلیکا، هیدرولیز و چگالش

### ۱. مقدمه

حذف فلزات سنگین و اکتیو از پسابها از موضوعات بنیادی صنایع به شمار می آید [۱]. همچنین بازیافت برخی از فلزات سنگین و اکتیو از پسابها از لحاظ اقتصادی از اهمیت به سزایی برخوردار است. تکنولوژی جذب یکی از روشهای کاربردی برای حذف فلزات سنگین و اکتیو از پسابها می باشد. جاذبهای سیلیکاتی به دلیل سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل یکنواختشان، پتانسیل بالایی در جذب فلزات سنگین و اکتیو دارند [۲] [۳] در واقع اضافه کردن گروههای Si-H، Si-OH و O-Si-O به واسطه دوپه کردن تترا اتیل اورتوسیلیکات به داخل محلول پلیمری باعث می شود که غشای کامپوزیتی ساخته شده به خوبی با یون های فلزات سنگین کی لیت شوند. در مطالعات اخیر جذب فلزات سنگین به وسیله پلی اتیلن آمین-سیلیکا توسط فرایند سل - ژل مورد بررسی قرار گرفته است [۴]. روش سل - ژل، امکان وارد شدن آسانتر فاز معدنی خالص را به درون ماتریس پلیمری فراهم می سازد. سل از ذرات کلئیدی پخش شده در مایع و ژل از شبکه صلب و به هم پیوسته ای با حفرات زیرمیکرومتر تشکیل شده است. فرایند سل - ژل شامل سه مرحله است. (۱) مرحله هیدرولیز (۲) مرحله چگالش و (۳) مرحله کی لیت شدن. در مرحله هیدرولیز، گروههای آلکوکسید بوسیله گروههای هیدروکسیل جایگزین می شوند.



در مرحله چگالش، دو گروه  $M(OH)_4$  باهم ترکیب شده و یک مولکول آب خارج می شود.



(۲)

در مرحله کی لیت شدن، که با اضافه شدن چند قطره از اسید هیدروکلریدریک همراه است، شبکه های بهم پیوسته و ژله ای مانند از محلول به دست می آید.



از جمله آلکوکسیدهای فلزی می توان به تترا اتیل اورتوسیلیکات و آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان برای تهیه ذرات  $SiO_2$  [۵] [۶]، تترا بوتیل تیتانات و تترا ایزو پروپوکسید تیتانیم برای تهیه ذرات  $TiO_2$  اشاره کرد [۷]. هدف از این مطالعه، بررسی میزان جذب فلزات سنگین و اکتیو توسط غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل-سیلیکا می باشد.

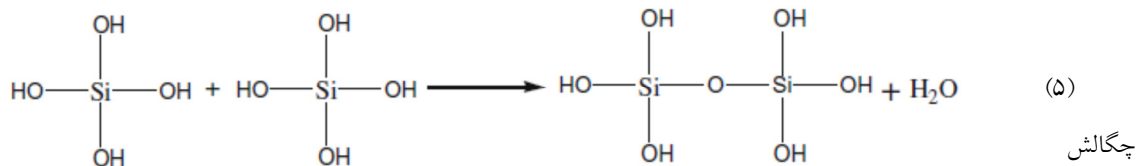
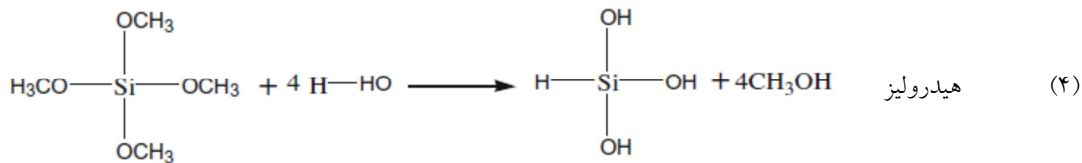
## ۲. مواد و روش ها

### ۱.۲ مواد لازم

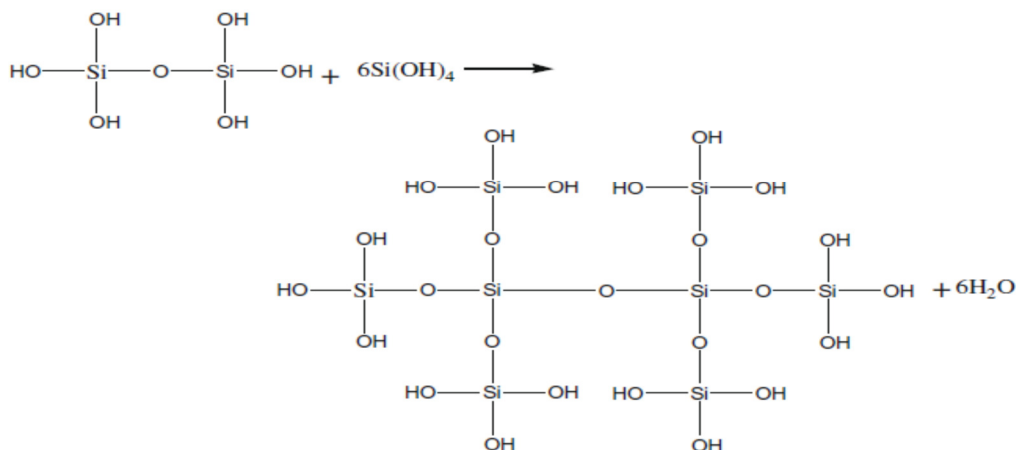
پلی وینیل الکل (با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰)، تترا اتیل اورتوسیلیکات (چگالی ۹۴۰ کیلوگرم بر مترمکعب)، اسید هیدروکلریدریک (۳۷ درصد جرمی)، نیترات نیکل ۶ آبه  $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات سرب  $(Pb(NO_3)_2)$ ، نیترات کادمیم ۴ آبه  $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ، سدیم مولیبدات ۲ آبه  $(Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O)$ ، نیترات مس ۳ آبه  $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ ، نیترات اورانیل ۶ آبه  $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، سولفات روی ۶ آبه  $(ZnSO_4 \cdot 6H_2O)$ ، باریم سولفات ۶ آبه  $(BaSO_4 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات کبالت ۶ آبه  $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  کلرید استرانسیم ۶ آبه  $(SrCl_2)$  و نیترات کرم  $(Cr(NO_3)_3)$ ، که همگی از شرکت مرک خریداری شده اند و آب مقطر.

### ۲.۲ تهیه غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل / سیلیکا به روش سل - ژل

ابتدا ۱۰ درصد وزنی (۱۰ گرم) از پلی وینیل الکل را به مدت ۶ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آب حل کرده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق گذاشته تا حلالیت پلی وینیل الکل در آب، کامل شود. سپس حدود ۲ گرم (۲۰ درصد نسبت وزنی تترا اتیل اورتوسیلیکات به پلی وینیل الکل) و آب را با نسبت مولی ۱ به ۴ در آب حل کرده تا واکنش های هیدرولیز و چگالش طبق واکنش زیر صورت پذیرد.

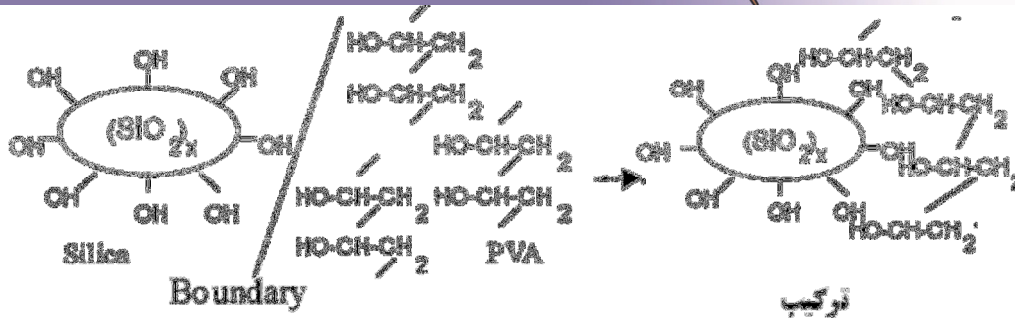


با اضافه کردن چند قطره اسید هیدروکلریک و با تنظیم pH = ۲/۵ فرایند سل-ژل تکمیل شده و شبکه های سه بعدی و ژله ای مانند تشکیل می شود.



شکل (۱) شماتیکی از فرایند سل-ژل و تشکیل شبکه های سه بعدی از تتراتیل اورتوسیلیکات

بعد از تشکیل شبکه های سه بعدی تتراتیل اورتوسیلیکات، محلول فوق را به محلول پلیمری اضافه کرده و در دمای ۶۰ درجه به مدت ۲ ساعت باهم مخلوط کرده تا کامپوزیتی از پلی وینیل الکل-سیلیکا تشکیل گردد که شماتیکی از آن در شکل زیر نشان داده شده است. سپس کامپوزیت تهیه شده را در داخل ظروف پتری ریخته و به مدت یک هفته در دمای اتاق گذاشته تا فیلمی از غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل - سیلیکا به ضخامت ۰/۲ میلی لیتر تشکیل گردد و در نهایت به مدت ۶ ساعت در آون خلاء در دمای ۶۰ درجه نگه داشته تا به طور کامل خشک گردد.



شکل (۲) شماتیکی از کامپوزیت پلی وینیل الکل - سیلیکا

### ۳.۲ درصد دوپه شدن تترا اورتو سیلیکات درون محلول پلیمری پلی وینیل الکل

مدت زمان واکنش تترا اورتو سیلیکات در محلول پلیمری پلی وینیل الکل باعث به وجود آمدن درصدهای دوپه شدن مختلف از تترا اورتو سیلیکات در درون محلول پلیمری می شود. میزان دوپه شدن محلول تترا اورتو - سیلیکات در محلول پلیمری پلی وینیل الکل با گذشت زمان طبق رابطه زیر به دست می آید.

$$TEOS\% = \frac{W_{TEOS}}{W_{TEOS} + W_{PVA\ sol} - W_{H_2O}} \quad (۶)$$

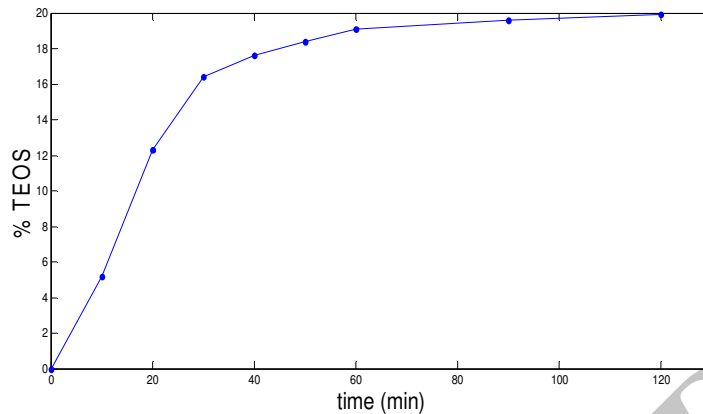
### ۴.۲ آزمایشات جذب

برای آزمایشات جذب که به صورت ناپیوسته صورت می پذیرد، حدود ۰/۲ گرم از غشای تهیه شده را در ۲۰ میلی لیتر از ۱۰ ppm محلول نمک های فلزات سنگین ریخته و در pH ثابت ۵/۵ قرار داده و به مدت ۸ ساعت در دمای ثابت ۲۵ درجه و سرعت ثابت ۲۰۰ دور بر دقیقه، میزان جذب فلزات سنگین توسط غشای کامپوزیتی تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۳. نتایج

#### ۱.۳ آنالیز غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل - تترا اتیل اورتو سیلیکات

در شکل زیر میزان دوپه شدن محلول تترا اتیل اورتو سیلیکات در محلول پلیمری پلی وینیل الکل با گذشت زمان نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در زمان ۲ ساعت، تترا اتیل اورتو سیلیکات به طور کامل در پلی وینیل الکل دوپه شده و غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل - سیلیکا تهیه می شود.



شکل (۳) میزان دویه شدن تترا اتیل اورتو سیلیکات بر اساس زمان در داخل غشای هیبریدی

### ۲.۳ آزمایشات جذب

میزان جذب فلزات اکتیو و سنگین به وسیله غشای کامپوزیتی تهیه شده توسط دستگاه جذب اتمی (Hitachi-Z-5000) مورد اندازه گیری قرار گرفته است. برای اطمینان از نتایج حاصل از آزمایش، تمامی آزمایشات سه بار تکرار شده است. میزان جذب یون های فلزی به ازای واحد جرم غشا (q)، نسبت توزیعی ( $k_d$ ) و درصد جذب فلزات سنگین و اکتیو (R%) توسط معادلات زیر به دست می آید.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m \times 1000}$$

(۷)

$$k_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e m}$$

(۸)

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

(۹)

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

در جدول (۱) پارامترهای فوق برای یون های فلزات انتخابی محاسبه شده است.

جدول (۱) میزان جذب فلزات سنگین و اکتیو انتخابی توسط غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل-سیلیکا

Removal%	$k_d(\frac{ml}{gr})$	$q(\frac{mg}{gr})$	$c_e(\frac{mg}{L})$	$c_0(\frac{mg}{L})$	عناصر متغیر
۹۷/۸۱	۴۴۶۶/۲۱	۰/۹۷۸۱	۰/۲۱۹	۱۰	مس
۹۶/۸۰	۳۱۲۵/۰۰	۰/۹۶۸	۰/۳۲۰	۱۰	سرب
۹۴/۷۴	۱۶۷۹/۳۶	۰/۹۴۷۴	۰/۵۶۲	۱۰	باریم
۸۹/۷۷	۸۷۷/۵۲	۰/۸۹۷۷	۱/۰۲۳	۱۰	کادمیم
۷۲/۹	۲۶۹/۰۰	۰/۷۲۹	۲/۷۱۰	۱۰	اورانیم
۶۲/۱۹	۱۶۴/۴۸	۰/۶۲۱۹	۳/۷۸۱	۱۰	نیکل
۴۱/۳۸	۷۰/۵۹	۰/۴۱۳۸	۵/۸۶۲	۱۰	کبالت
۳۶/۰۴	۵۶/۳۵	۰/۳۶۰۴	۶/۳۹۶	۱۰	مولیبدن
۲۳/۷۲	۳۱/۱۰	۰/۲۳۷۲	۷/۶۲۸	۱۰	روی
۲۲/۳۷	۲۸/۶۵	۰/۲۲۳۷	۷/۷۷۳	۱۰	استرانسیم
۲۱/۴۸	۲۷/۳۶	۰/۲۱۴۸	۷/۸۵۲	۱۰	کرم

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل - سیلیکا به روش سل - ژل تهیه شده و میزان جذب فلزات سنگین و اکتیو توسط غشای کامپوزیتی تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از میزان جذب فلزات اکتیو و سنگین با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر برای فلزات انتخابی به صورت زیر گزارش می شود.

کرم > استرانسیم > روی > مولیبدن > کبالت > نیکل > اورانیم > کادمیم > باریم > سرب > مس

#### ۵. مراجع

- [1] E.T. Snow, Metal carcinogenesis: mechanistic implications, *Pharmacol. Ther.* 53 (1992) 31-65.
- [2] Vansant EF, Van der Voort P, Vrancken KC. Characterization and chemical modification of silica surface. *Stud Surf Sci Catal* 102(1995)173-83.
- [3] B.Gao, Y.Gao, Y.Li, Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly(amidoxime)/SiO<sub>2</sub> toward heavy metals. *Chem. Eng. J.* 158(2010)542-549.
- [4] M.Ghoul, M.Bacquet, M.Morcellet : Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solution using modified PEI-silica gels. *Water Research* 37(2003)729-734.
- [5] Seong Woo Kim, Preparation and barrier property of poly(vinyl alcohol)/SiO<sub>2</sub> hybrid coating films, *Korean J. Chem. Eng.*, 25 (2008), 1195-1200.
- [6] Qiu Gen Zhang, Qing Lin Liu,\* Yu Chen, and Jian Hua Chen, Dehydration of Isopropanol by Novel Poly(vinyl alcohol)-Silicone Hybrid Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 ( 2007) 913-920.
- [7] Bing Guo, Zhaolin Liu, Liang Hong, Huixin Jiang, sol-gel derived photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films. *Surf.Sci*; 198(2005) 24-29.