



اصلاح نانولوله‌ها لویزیت با استفاده از ترکیبات درخت‌سانی با گروه آمین انتهایی به منظور حذف یون کروم (VI)

تهیه و تنظیم: محمدحسن کنعانی جزئی^۱، سمیه اکبری^۲ و محمد حقیقت‌کیش^۲

چکیده

هدف از تحقیق حاضر عامل‌دار کردن نانوله‌های لویزیت با استفاده از اتصالات کربوکسیلیک‌اسید و ترکیبات پرشاخه با گروه انتهایی آمین در سطح هالویزیت به منظور افزایش سایت‌های فعال و افزایش راندمان حذف آلاینده است. نمونه‌های اصلاح‌شده با آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوری به مادون قرمز، طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو X (XPS) مشخصه‌یابی شدند. نتایج آزمون‌ها نشان می‌دهد اصلاحات موردنظر با موفقیت صورت گرفته است. در ادامه حذف کروم (VI) بر جاذب هالویزیت اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت، پارامترهای pH و میزان جاذب مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای حذف آلاینده از پساب به دست آمد. نتایج نشان داد در pH برابر با ۳، درصد حذف یون کروم (VI) از ۲۳ درصد توسط هالویزیت خام به مقدار ۸۷ درصد برای جاذب هالویزیت اصلاح‌شده با پلیمر پرشاخه افزایش پیدا کرده است. همچنین با افزایش غلظت جاذب از ۰/۴ g/L تا ۱/۲ g/L درصد حذف کروم (VI) از ۸۲ درصد به ۹۶ درصد افزایش پیدا کرده است.

۱- مقدمه

امروزه حفظ منابع آبی، یعنی حیاتی‌ترین ماده‌ای که بشر به آن نیاز دارد به شدت موردتوجه مجامع مختلف بین‌المللی قرار گرفته است. کروم شش ظرفیتی (VI) یکی از فلزهای آلوده‌کننده خاک و منابع آبی است. با توجه به اینکه ترکیبات کروم به طور گسترده در صنایع مختلف مانند صنایع متالوژی، تولید رنگدانه‌های نساجی، آبکاری و دباغی چرم و غیره به کار می‌روند این صنایع منبع اصلی رهایش کروم در طبیعت هستند. هالویزیت (HNTs) یک ماده معدنی از گروه کاتولین است که ساختار لوله‌ای توخالی دارد. طول هالویزیت متغیر در محدوده ۱۵-۱ میکرومتر، دارای قطر داخلی ۳۰-۱۰ نانومتر و قطر خارجی ۷۰-۵۰ نانومتر هستند. هالویزیت دارای سطح مخصوص نسبتاً مناسبی است و می‌تواند به عنوان جاذب، پذیرای ترکیبات مهمان نظیر داروها، انواع آلاینده‌ها، رنگ، فلزات سنگین و غیره باشد. با وجود کانال‌های توخالی و گروه‌های سطحی هیدروکسیل، گروه‌های عاملی در دسترس زیادی ندارد، بنابراین اصلاحات مختلفی بر روی هالویزیت انجام می‌گردد. در این پژوهش ابتدا هالویزیت خام، با ترکیبات آمینو سیلوکسان عامل‌دار شده و سپس با دی کربوکسیلیک اسید عمل خواهد شد. در مرحله نهایی ترکیبات پرشاخه با گروه انتهایی آمین بر روی هالویزیت نهایی اتصال داده می‌شود. با این اصلاح علاوه بر افزایش گروه انتهایی فعال، فضای خالی نیز در بین شاخه‌ها ایجاد شده و امکان حذف آلاینده‌ها را افزایش خواهد داد. نمونه‌های اصلاح‌شده با آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز و کارایی هالویزیت اصلاح شده در حذف کروم (VI) و عوامل موثر بر جذب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- تجربیات

۲-۱ مواد مصرفی

جاذب هالویزیت مصرفی دارای فرمول شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$

از معدن Dunino کشور لهستان استخراج و از کمپانی Intermark خریداری شد. نمک پتاسیم کرومات با فرمول شیمیایی $K_2Cr_2O_7$ از شرکت مرک تهیه گردید.

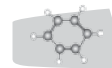
۲-۲ اصلاح جاذب هالویزیت به روش همگرا

به منظور آماده‌سازی هالویزیت و خالص‌سازی آن، جاذب مربوطه به مدت ۳۴ ساعت در معرض اسید هیدروکلریک بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس به منظور خنثی‌سازی جاذب و رسیدن به pH مناسب هالویزیت با آب مقطر چندین مرتبه شستشو داده شد و با کد HNTs-HCl مشخص شد.

در ادامه اصلاح سطح هالویزیت به منظور ایجاد گروه‌های آمینو از آمینو پروپیل تری متیل سیلوکسان (APTES) تحت رفلکس در دمای $60^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی استفاده گردید و با کد HNTs-NH- مشخص شد.

در ادامه ۲ HNTs-NH- به منظور پاکسازی توسط متانول شسته شد در مرحله بعدی ۰/۵ گرم سوکسینیک انیدرید در محیط دی متیل فرمالدئید DMF دمای $80^\circ C$ تحت رفلکس به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد.

در مرحله بعد هالویزیت اصلاح شده با دی کربوکسیلیک اسید (-COOH) (HNTs) به مدت ۸ ساعت در آن قرار داده شد. در مرحله نهایی به منظور ایجاد گروه‌های آمین انتهایی، ۱ گرم از جاذب HNTs-COOH به محلول پلی آمیدوآمین ۱-۱۰۰ mg.L اضافه گردید. در ادامه محلول در راکتور شیمیایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در پایان عملیات جداسازی، شست‌وشو به وسیله آب مقطر و خشک کردن به منظور اصلاح یک جاذب جدید (HNTs-PAMAM hyperbranched) صورت پذیرفت.



۳-۲ بررسی حذف فلز سنگین از پساب

برای تعیین pH بهینه ابتدا محلول‌هایی با غلظت یون مشخص و میزان جاذب مشخص در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ مورد بررسی قرار گرفتند. سپس در pH بهینه آزمون‌هایی برای تعیین غلظت بهینه جاذب در غلظت ثابت از یون فلزی انجام گرفت. تمام نمونه‌ها به مدت یکساعت بر روی همزن مغناطیسی با سرعت اختلاط ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. پس از نمونه‌گیری نمونه‌ها به سانتریفیوژ شده و به مدت ۱۰ دقیقه و دور ۵۰۰۰ rpm تحت عملیات جداسازی جاذب از محلول قرار گرفتند.

برای تعیین میزان یون فلزی باقیمانده از شناساگر دی فنیل کربازید استفاده شد و از دستگاه اسپکتروفتومتر برای تعیین میزان یون کروم (VI) استفاده شد. انتها درصد حذف آلاینده توسط رابطه ۱ محاسبه شد.

$$Removal = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

که در آن فرمول (۱) به ترتیب غلظت اولیه آلاینده در محلول و غلظت آلاینده پس از انجام آزمایش است. همچنین ظرفیت جاذب از طریق رابطه ۲ محاسبه شد.

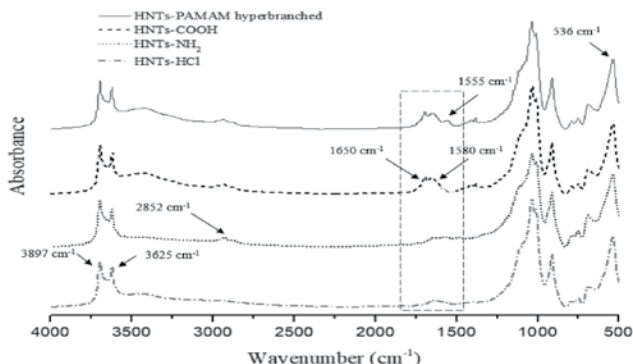
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \quad (2)$$

که در آن فرمول C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه آلاینده در محلول و غلظت آلاینده پس از انجام آزمایش است. q_e ظرفیت جاذب، V حجم محلول و M جرم جاذب برحسب گرم است.

۳-۳ بحث و نتایج

۳-۱-۱ تحلیل طیف FTIR هالوزیت اصلاح شده به روش همگرا

شکل ۱ طیف‌های FTIR مربوط به HNTs- COOH، HNTs- NH₂، HNTs- HCl و hyperbranched HNTs- PAMAM را نشان می‌دهد. برای بررسی کمی، تمام پیک‌ها نسبت به پیک 536 cm^{-1} که مربوط به پیک Al

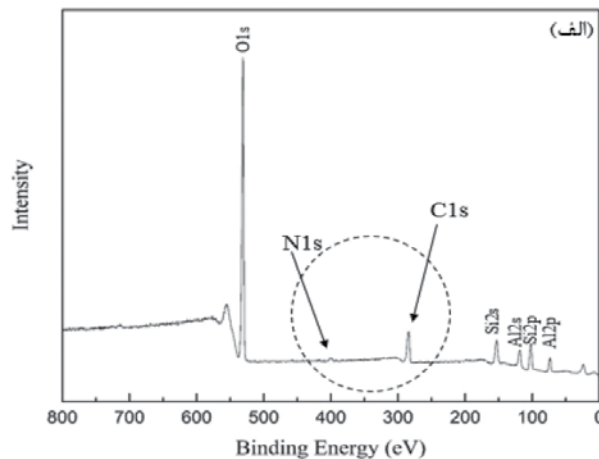
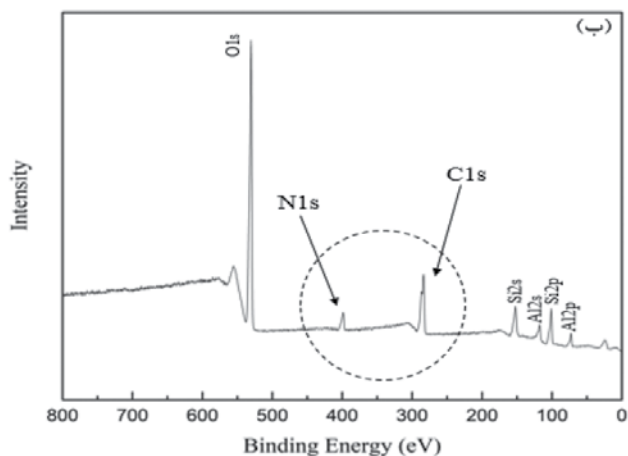


شکل ۱: طیف FTIR مربوط به نمونه‌های اصلاح شده

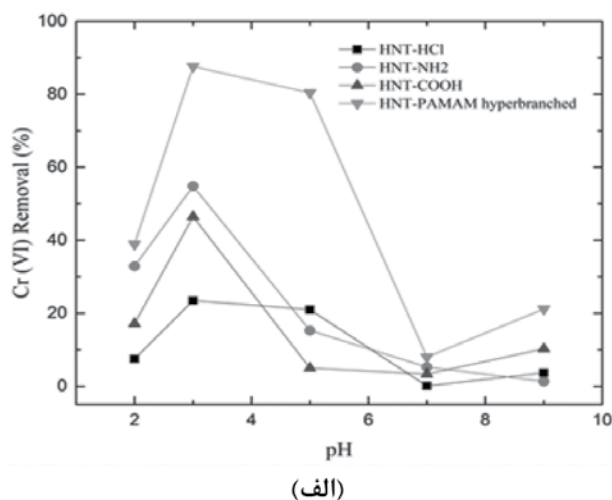
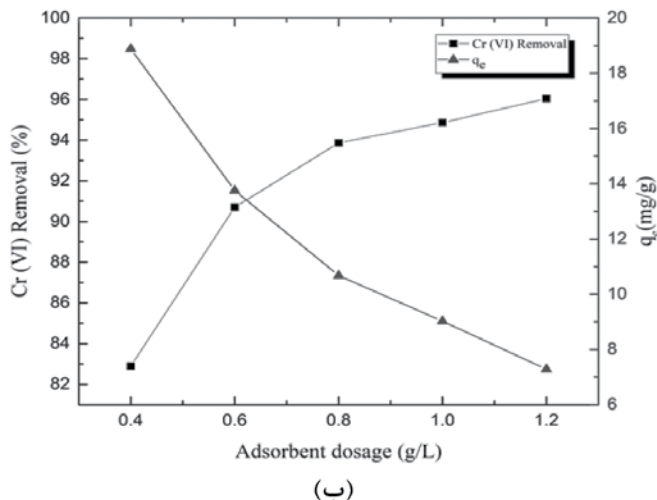
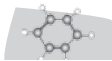
Si-O خمشی نرمال شدند. پیک‌های ناحیه 3697 cm^{-1} و 3897 cm^{-1} ارتعاشات کششی O-H مربوط به پیوندهای سطح داخلی AlOH می‌باشند و پیک مربوط به 3625 cm^{-1} ارتعاشات کششی سطح خارجی است. بعد از اصلاح با APTES پیک‌های 1555 cm^{-1} و 2825 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی N-H و ارتعاشات کششی متقارن C-H به وجود آمده است. در مرحله بعدی اصلاح سطح هالوزیت با گروه‌های دی کربوکسیلیک اسید صورت گرفت که گروه‌های هیدروکسل سطح با گروه‌های دی کربوکسیلیک اسید اصلاح شد. پس از این جایگزینی ارتعاشات گروه کربونیل مربوط به طیف HNTs-COOH در 1580 cm^{-1} مربوط به گروه آمیدی و 1650 cm^{-1} مربوط به گروه کربوکسیلیک اسید است. در مرحله بعدی، گروه‌های پلیمر پرشاخه بر روی هالوزیت سنتز شد که چند پیک جدید، بر روی طیف حاصل مشاهده گردید. همان گونه که در شکل مشخص است پیک‌های 1480 cm^{-1} و 1555 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های C-H خمشی و C-N خمشی در طیف ظاهر شده است. تحلیل طیف‌های FTIR مؤید حضور پیوندهای مربوط به پلیمر پر شاخه بوده و به نظر می‌رسد اصلاحات موردنظر با موفقیت صورت گرفته است.

۳-۲-۲ طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو X (XPS)

در شکل ۲ طیف XPS هالوزیت اصلاح شده با پلیمر پرشاخه و هالوزیت شسته شده را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشاهده می‌گردد پیک‌های



شکل ۲- طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو X: الف- نمونه‌های هالوزیت خام، ب- هالوزیت اصلاح شده با پلیمر پر شاخه



شکل ۳: بررسی اثر pH بر حذف کروم (VI) توسط جاذب‌های مختلف، ب- اثر غلظت جاذب هالوئیت اصلاح‌شده با پلیمر پرشاخه بر میزان حذف کروم (VI) و ظرفیت جاذب

شدید بین $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و CrO_4^{2-} برای تصاحب مکان‌های جذبی بر روی سطح جاذب، منجر به کاهش میزان جذب در pHهای بالاتر می‌شود. اثر غلظت جاذب هالوئیت اصلاح شده با پلیمر پرشاخه با اضافه کردن مقادیر مشخصی از جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول کروم (VI) با غلظت ۵ mg/L و در pH برابر با ۳ مورد ارزیابی قرار گرفت. می‌شود با افزایش غلظت جاذب از ۱/۲ g/L تا ۰/۴ g/L درصد حذف کروم (VI) از ۸۲ درصد به ۹۶ درصد افزایش پیدا کرده است، با این وجود ظرفیت جاذب از ۱۵/۲ mg/g به ۷/۳ mg/g کاهش داشته است که علت این امر می‌تواند به دلیل افزایش مکان‌های جذبی در دسترس مانند پلیمر پرشاخه سنتز شده بر روی سطح جاذب، لومن داخلی و منافذ بیرونی سطح جاذب است که منجر به افزایش درصد حذف می‌گردد. دلیل کاهش ظرفیت جاذب اشباع نشدن تمامی مکان‌های جذبی است.

۴- نتیجه‌گیری

جاذب‌های اصلاح‌شده با آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو X (XPS)، مشخصه‌یابی شدند. نتایج حاصل از FTIR اصلاح سطح جاذب را در تمامی مراحل تأیید نمود. با استفاده از آزمون طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو X درصد عناصر موجود در سطح جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از XPS تأییدکننده صحت سنتز و ایجاد گروه‌های عاملی ایجاد شده بود.

در حذف یون کروم (VI) جاذب هالوئیت اصلاح‌شده با پلیمر پرشاخه به عنوانی جذبی مناسب برای فرآیند حذف بود. همچنین در حذف یون‌های فلزی سنگین pH محلول نقش بسیار مؤثری را در فرآیند جذب ایفا می‌کند به طوریکه بیشترین میزان حذف یون کروم (VI) برای جاذب اصلاح‌شده با پلیمر پرشاخه در pH برابر ۳ است.

۵- پی‌نوشت

۱. دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر
۲. دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر
۳. دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

شاخص Al_2p ، Si_2p ، Al_2s ، Si_2s ، O_1s در طیف هالوئیت خام ظاهر شده که جز عناصر سازنده هالوئیت هستند. نکته قابل توجه افزایش درصد کربن و نیتروژن به میزان ۱۲ و ۴ درصد در طیف هالوئیت اصلاح شده با پلیمر پرشاخه است.

۳-۳- حذف یون فلزی کروم (VI)

pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که به شدت روی شکل کروم (VI) تأثیر می‌گذارد. به‌منظور بررسی اثر pH، ۰/۰۴ گرم از تمامی جاذب‌ها به محلول کروم (VI) با غلظت ۵ mg/L در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ثابت بودن سایر عوامل به محلول اضافه شد. میزان جذب کروم در pHهای بین ۲ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ اثر pH بر میزان حذف کروم (VI) را نشان می‌دهد. میزان حذف کروم (VI) به شدت به pH وابسته است و حداکثر میزان جذب در pH برابر با ۳ اتفاق افتاده است. در محلول‌های آبی با pHهای متفاوت یون کروم به صورت یک تک یون نیست بلکه به صورت یک سری از آنیون‌های کروماتیک وابسته به pH است. کروم در محلول‌های آبی با pHهای مختلف می‌تواند به اشکالی نظیر H_2CrO_4 ، HCrO_4^- ، CrO_4^{2-} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ نمایان شود. در pHهای بین ۲ تا ۶ یون کروم به صورت HCrO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وجود دارد که سهم بیشتر را HCrO_4^- تشکیل داده است، بنابراین در این pH، آنیون HCrO_4^- گونه فعال موجود در محلول است که توسط جاذب جذب می‌گردد. با افزایش pH این گونه‌ها به شکل HCrO_4^- و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ شیفت پیدا می‌کند. در pHهای بالاتر از

۷/۵ CrO_4^{2-} تنها گونه یون کرومات در محلول است؛ بنابراین وقتی pH تغییر میکند نوع یون کروم موجود بر میزان جذب کروم (VI) تأثیر می‌گذارد. با این وجود در pHهای کمتر از ۳ یون‌های $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و CrO_4^{2-} می‌توانند به شکل H_2CrO_7 تبدیل شوند. بر این اساس نیروی الکترواستاتیک بین جاذب و آلایند کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان جذب پایینی در pH برابر ۲ مشاهده می‌شود. با افزایش pH درجه پروتونه شدن سطح در محدوده بین ۳ تا ۶ کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش میزان pH غلظت یون‌های OH^- محیط افزایش یافته و در نتیجه رقابت