

تهیه یک غشاء پلیمری درون گیر حاوی اتر تاجی دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ و بررسی کارایی آن در استخراج کروم(VI) از محلول های آبی

میثم احمدی

آزمایشگاه تعادل های فاز، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران

لیلا دولتیاری*

گروه شیمی، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، زنجان، ایران

محمد رضا یافتیان

آزمایشگاه تعادل های فاز، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران

چکیده: در این مقاله ساخت یک غشاء پلیمری درون گیر (که به اختصار "پیم" نامیده می شود) حاوی اتر تاجی دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ (DC18C6) و کاربرد آن در استخراج یون کروم(VI) از محلول های آبی گزارش شده است. غشاهایی با استفاده از پلیمرهای پایه پلی وینیلیدین فلوراید-co-هگزافلوئورو پروپیلن (PVDF-HFP)، سلولز تری استات (CTA) و پلی وینیل کلراید (PVC)، به همراه استخراج کننده DC18C6 و نرم کننده ارتو-تیترو فنیل اکتیل اتر (NPOE) با نسبت های وزنی مختلف تهیه شدند. این غشاها از نظر شفافیت، مقاومت مکانیکی و توانایی استخراج یون کروم(VI) از محلول های اسیدی مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفتند. از میان غشاهای تهیه شده، غشاء با ترکیب ۴۵ درصد وزنی پلیمر PVC، ۲۰ درصد DC18C6 و ۳۵ درصد NPOE به عنوان غشاء بهینه انتخاب شد. غشاء انتخاب شده قادر به استخراج ۵۷ درصد از یون های کروم(VI) در محلولی با غلظت اولیه ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر از این یون و غلظت ۱/۲ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید، پس از ۲۱ ساعت است. بررسی ها نشان داد که فرآیند استخراج با تشکیل زوج یون $[DC18C6H^+][CrO_3Cl^-]$ همراه است. غشاء تهیه شده دارای ظرفیت ۷ میلی گرم از یون های کروم(VI) بر گرم غشاء است. این غشاء قادر به استخراج گزینشی بسیار خوب یون های کروم(VI) از محلول های حاوی مس(II)، نیکل(II)، روی(II)، کادمیم(II) و نیترات است. غشاء مورد مطالعه برای حذف کروم(VI) از برخی نمونه های حقیقی بکار گرفته شد. مطالعه سینتیک و هم دمای فرایند استخراج نشان داد که فرآیند استخراج کروم(VI) توسط غشاء مورد مطالعه به ترتیب از معادله شبه مرتبه دوم و مدل هم دمای دابینین-رادشکوویچ تبعیت می کند.

واژه های کلیدی: غشاء پلیمری درون گیر، دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶، کروم(VI)، استخراج، سینتیک، ایزوترم

KEYWORDS: Polymer Inclusion Membrane; Dicyclohexano-18-crown-6; Cr(VI); Extraction; Kinetics; Isotherm

مقدمه

کاربردهای وسیع و صنعتی فلزهای سنگین و ورود آنها به خاک، آب و هوا تهدیدی برای محیط زیست و سلامتی موجودات زنده است. قرار گرفتن در معرض سطوح بالاتر از حد مجاز یون‌های این فلزات باعث ایجاد اختلال در عملکرد فیزیولوژیکی بافت‌های مختلف بدن، و اثرهای نامطلوب و جبران‌ناپذیر بر سلامتی موجودات زنده می‌شود [۱، ۲]. در میان یون‌های فلزات سنگین، کروم (VI) یک آلاینده رایج آب‌های سطحی و زیرزمینی است که ناشی از فعالیت‌های صنعتی متعددی همچون آبکاری، دباغی چرم، نساجی، رنگرزی، تولید رنگدانه و متالورژی می‌باشد [۳]. در فهرست اولویت مواد خطرناک برای انسان‌ها و حیوانات، کروم در ردیف هفدهم در بین ۷۸۳ ماده سمی قرار دارد و به‌عنوان عامل سرطان‌زای انسانی توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) شناخته شده است [۴]. ترکیبات شامل کروم (VI) می‌توانند منجر به شوک قلبی و آسیب به کلیه‌ها، کبد و یا دستگاه تنفسی شوند [۵]. مقدار بیشینه مجاز کروم کل در آب آشامیدنی، بر اساس اعلام سازمان بهداشت جهانی و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است [۶]. مشکلات و نگرانی‌های ناشی از این آلاینده‌ها لزوم گسترش مطالعات مرتبط با نظارت، کنترل، حذف و یا کاهش مقدار این گونه‌های سمی تا کمتر از حد مجاز، به‌ویژه از پساب‌ها و قبل از ورود آنها به محیط زیست را ایجاد نموده است [۷].

روش‌های مختلفی همچون رسوب‌گیری شیمیایی [۸]، تعویض یون [۹] و جذب سطحی [۱۰، ۱۱] با استفاده از جاذب‌های طبیعی و سنتزی از جمله روش‌های جداسازی هستند که در اهدافی نظیر آلودگی زدایی آنها از فلزهای سنگین، یا بازیابی آنها از پسماندهای صنایع مختلف بکار گرفته شده‌اند. با این حال، روش‌های استخراج حلالی (استخراج مایع-مایع) از مقرون به صرفه‌ترین روش‌ها به لحاظ اقتصادی، همچنین پرکاربردترین و کارآمدترین روش‌های جداسازی هم برای اهداف صنعتی و هم در مطالعات بنیادی شناخته می‌شوند [۱۲]. علی‌رغم این مزایا، هزینه‌های سنگین ناشی از مصرف انرژی بالا و به‌ویژه نیاز به استفاده از حلال‌های آلی که به‌طور معمول آلاینده‌ی محیط زیست هستند و همچنین اشتعال‌پذیر بودن این حلال‌ها که موجب پایین آمدن سطح ایمنی در محیط‌های کار با آنها می‌گردد موجب محدودیت‌هایی در بکارگیری این روش‌ها شده‌اند. این عوامل موجب شده که فرایندهای جداسازی بر پایه غشاهای مایع به‌عنوان جایگزین روش‌های استخراج حلالی مورد توجه گروه‌های تحقیقاتی و همچنین صنایع مختلف قرار گیرند. این توجه به‌خصوص به‌دلیل

پیشرفت‌هایی است که در تهیه غشاهای با قابلیت‌های ویژه صورت گرفته است [۱۳، ۱۴]. با توجه به محدودیت‌های محیط زیستی که صنایع با آن مواجه هستند، کاهش قابل توجه تا حذف حلال آلی در روش‌های غشای مایع را می‌توان مهم‌ترین وجه اختلاف روش‌های استخراج حلالی و روش‌های جداسازی بر پایه غشاهای مایع و امتیاز خاص این فناوری دانست. غشاهای مایع امولسیون (ELM) [۱۶]، مایع توده‌ای (BLM) [۱۵]، غشاهای مایع امولسیون (ELM) [۱۶]، غشاهای مایع قرار گرفته بر بستر (SLM) [۱۷] و غشاهای پلیمری درون‌گیر (PIM) [۱۸] طراحی و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. غشاهای مایع توده‌ای دارای محدودیت‌هایی مانند زیاد بودن حجم فاز غشایی، نیاز به مقدار به‌نسبه زیاد از حامل، سرعت انتقال جرم پایین و کم بودن نسبت سطح تماس فازهای آبی و آلی هستند. در غشاهای مایع امولسیون مصرف حلال‌های آلی و حامل به مقدار زیادی کم شده و افزایش قابل توجه سطح تماس فازهای درگیر در فرایند انتقال موجب افزایش سرعت انتقال جرم شده است، اما ناپایداری در تشکیل امولسیون‌ها و سخت بودن شکستن امولسیون‌های پایدار از موارد محدود کننده توسعه این نوع غشاهای مایع بوده‌اند. در غشاهای مایع قرار گرفته بر بستر حلال آلی و استخراج کننده (حامل) در کانال‌های صفحه‌های پلیمری نظیر پلی‌پروپیلن مستقر شده‌اند. نیروهای نگهدارنده فاز آلی در این نوع از غشاهای مایع کنش فاز آلی با دیواره کانال‌های بستر از طریق نیروهای موئینگی است و ضرورت دارد تا هم حلال آلی بکارگرفته شده و هم حامل، خاصیت آلی دوستی بالایی داشته باشند. به همین دلیل این نوع از غشاهای مایع پایدار مناسبی ندارند [۱۹]. این مسئله موجب شده است تا کاربردهای صنعتی این روش از گستردگی قابل تصور برخوردار نباشد. غشاهای پلیمری درون‌گیر (پی‌م‌ها) فیلم‌های نازک و منعطفی هستند که به‌طور معمول از یک پلیمر پایه، یک نرم کننده، و یک استخراج کننده تشکیل می‌شوند و مشکلات بیان شده سایر غشاهای مایع را ندارند [۲۰]. نقش پلیمر پایه که به‌عنوان مثال می‌تواند پلی‌وینیل کلراید (PVC)، سلولز تری استات (CTA) و پلی‌وینیلیدین فلوراید-CO-هگزافلوئوروپروپیلن (PVDF-HFP) باشد، ایجاد محیط با مقاومت مکانیکی مناسب برای نگهداری استخراج کننده و نرم کننده در شبکه پلیمری خود است. در واقع همین ساختار و گیر افتادن اجزاء غشاء در شبکه پلیمری موجب پایداری بسیار مطلوب این نوع غشاء نسبت به غشاهای قرارگرفته بر بستر شده است. وجود گروه‌های قطبی و برهمکنش‌های قطبی بین رشته‌های پلیمری موجب صلب بودن و عدم انعطاف غشاء تهیه شده می‌شود که این شرایط موجب کندی جریان آنالیت

این حال از کاربرد این اترها به عنوان استخراج کننده در غشاهای پلیمری درون گیر تعداد بسیار محدودی گزارش علمی منتشر شده است. واکوویاک و همکاران در سال ۲۰۰۰ انتقال کاتیون‌های فلزات قلیایی را با روش غشای پلیمری درون گیر که شامل Sym-(آلکیل) دی بنزو -۱۶- کراون -۵- اکسی استیک اسید (گروه آلکیل از ۳ کربن تا ۱۶ کربن) به عنوان حامل و CTA به عنوان پلیمر پایه بود را بررسی کردند. آنها دریافتند این غشاء گزینش پذیری بسیار بالا با شار بالا در انتقال یون‌های سدیم دارد. این گزینش پذیری و شار وابسته به طول زنجیره آلکیلی است که بیشترین کارایی با زنجیره ۹ کربنی به دست می‌آید. در زنجیره‌های طولانی‌تر احتمال تشکیل مایسل باعث کاهش کارایی می‌شود [۲۸]. مطالعه انتقال رقابتی کاتیون‌های روی، کادمیم و سرب از محلول نیتراتی با استفاده از غشای تهیه شده بر پایه پلیمر CTA و نرم کننده ارتو نیترو فیل پنتیل اتر و مشتقات قابل پروتونه شدن دی-بنزو -۱۶- کراون -۵- اتر به عنوان حامل توسط الویز و همکاران در سال ۲۰۰۶ انجام شد. تاثیر میزان چربی دوستی حامل با تغییر گروه استخلافی (H- یا C_6H_5 - یا $C_{10}H_{21}$ -) بر روی گزینش پذیری و کارایی فرایند انتقال نشان داد که با اتر تاجی دارای گروه $C_{10}H_{21}$ - ترتیب گزینش پذیری به صورت $Pb(II) > Cd(II) > Zn(II)$ می‌باشد و ضریب گزینش پذیری $Pb(II)/Zn(II)$ و $Cd(II)/Zn(II)$ با افزایش غلظت استخراج کننده کاهش می‌یابد [۲۹]. این گروه تحقیقاتی در سال ۲۰۰۷ نیز نتایج پژوهش انتقال تسهیل شده یون‌های سرب، کادمیم و روی با غشای تهیه شده بر پایه CTA و حامل‌های بر پایه مشتقات ایمیدازول آزو اترهای تاجی از محیط نیتراتی را منتشر نمودند. آنها نشان دادند که ترتیب گزینش پذیری انتقال از درون این غشاء شامل سرب، روی و کادمیم است که شار با افزایش غلظت هیدرو کلریک اسید به عنوان فاز پذیرنده افزایش می‌یابد. شار یون‌ها بستگی به توازن آب دوستی و چربی دوستی و حجم مولکول‌های آزو کراون اتر دارد، به طوری که با افزایش نسبت آب دوستی به چربی دوستی حامل‌ها مقدار شار کاهش می‌یابد. اثر نرم کننده‌هایی چون O- نیترو فیل پنتیل اتر (O-NPPE)، O- نیترو فیل اکتیل اتر (O-NPOE) و بیس (۲- اتیل هگزیل) آدیپات (DOA) بر روی انتقال نشان داد که میزان شار با کاهش گرانی نرم کننده، به ترتیب $O-NPPE < O-NPOE < DOA$ افزایش یافته است [۳۰]. الویز و همکاران همچنین در تحقیق دیگری انتقال تسهیل شده یون‌های هدف را از محیط نیتراتی با غشای بر پایه پلیمر CTA و مشتقات کلیکس [۴]- کراون -۶-

درون غشا می‌گردد [۲۱]. نرم کننده‌ها به منظور افزایش نرمی و انعطاف پذیری غشاها و افزایش جریان آنالیت درون غشاء استفاده می‌شوند. در حقیقت نرم کننده‌ها با نفوذ بین مولکول‌های پلیمر و خنثی کردن گروه‌های قطبی پلیمر با گروه‌های قطبی موجود در ساختار خود و یا افزایش فاصله بین مولکول‌های پلیمر موجب کاهش قدرت نیروهای بین مولکولی می‌شوند. نقش کاهنده این نیروها در برخی غشاهای پلیمری درون گیر با قرارگیری مولکول‌های استخراج کننده با توانایی برهم کنش با رشته‌های پلیمری تامین می‌شود [۲۲]. با این حال در برخی دیگر از غشاها به ویژه غشاهای بر پایه پلیمر سلولز تری استات نیاز است تا از نرم کننده‌ها با توانایی برهم کنش با گروه‌های قطبی رشته‌های پلیمری استفاده شود [۲۱، ۲۲]. از جمله نرم کننده‌های مورد استفاده در جداسازی‌های بر مبنای غشاهای پلیمری درون گیر می‌توان به ارتو-نیترو فیل اکتیل اتر (NPPE)، دی بوتیل فتالات (DBP)، تری بوتیل فسفات (TBP)، تریس (۲- اتیل هگزیل) فسفات (TEHP) و ۱- تترا دکانول اشاره کرد [۲۳]. استخراج کننده یا حامل عامل کلیدی در گزینشی عمل کردن غشاء در یک فرایند جداسازی می‌باشد. استخراج کننده در واقع عامل کمپلکس کننده یا تعویض یونی است که مسئول پیوند شدن با آنالیت و انتقال آن در غشاء با توجه به اختلاف پتانسیل شیمیایی در دو انتهای مسیر انتقال است. انتخاب نوع استخراج کننده مناسب، امکان تغییر ویژگی‌های غشاء را فراهم می‌کند و باعث بهبود کارایی و گزینش پذیری می‌شود. این ویژگی غشاها به علاوه امکان استفاده آنها در فرایند هم‌زمان استخراج و استخراج برگشتی باعث امتیاز بالاتر این غشاها نسبت به فرایند جذب سطحی شده است.

اترهای تاجی دسته‌ای از استخراج کننده‌های ماکروسیکل (بزرگ حلقه‌ای) هستند که به دلیل حضور اکسیژن، گوگرد و یا نیتروژن در ساختار خود و اندازه حفره متفاوت، توانایی تشکیل کمپلکس‌های گزینشی پایدار با یون‌ها را دارند [۲۴]. با توجه به طبیعت یون‌گزين اترهای تاجی برحسب اندازه یون‌ها و توانایی قابل توجه آنها در انتقال یون‌های فلزی از محیط‌های آبی به محیط‌های آلی، این دسته از ماکروسیکل‌ها با مکانیسم‌های مختلفی مانند حلال پوشی و یا تشکیل زوج یون در استخراج مایع-مایع [۲۵] و یا عوامل استخراج کننده در انتقال یون‌های فلزی از درون غشای مایع [۲۶] کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند. بورگرد^۱ و همکاران از توانایی کمپلکس کردن H^+ و تشکیل زوج یون با فرم آنیونی فلز در بررسی سینتیک انتقال یون‌های کروم از محیط‌های اسیدی استفاده نمودند [۲۷]. با

(۱) Burgard

به‌عنوان حامل مورد مطالعه قرار دادند و تاثیر گروه‌های متصل شونده به کلیکس [۴]-کراون-۶ را روی گزینش‌پذیری و کارایی فرایند انتقال مطالعه نمودند [۳۱]. در سال ۲۰۰۹ موهاپاترا و همکاران غشاهای پلیمری درون‌گیر بر پایه پلیمر CTA را برای جداسازی گزینشی سزیم از پساب‌های هسته‌ای استفاده کردند. این غشاها شامل اترهای تاجی مختلف همانند دی بنزو-۱۸-کراون-۶ (DB18C6 یا CE)، دی بنزو-۲۱-کراون-۷ (DB21C7) و دی ترشری-بوتیل بنزو-۱۸-کراون-۶ (DTBB18C6) به‌عنوان حامل بودند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که سرعت انتقال یون‌های سزیم با غشای تهیه شده با حامل DTBB18C6 و نرم‌کننده تری بوتیل فسفات (TBP) نسبت به سایر غشاها بیشتر است. همچنین نتایج این مطالعه نشان داد که گزینش‌پذیری سزیم نسبت به سایر محصولات شکافت اورانیوم به نوع نرم‌کننده مورد استفاده بستگی دارد [۳۳]. در پژوهش حاضر غشاهای پلیمری درون‌گیر بر پایه پلیمرهای متداول PVC، CTA و PVDF-HFP و استخراج‌کننده اتر تاجی دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ تهیه شده است. تاثیر نرم‌کننده‌های مختلفی چون NPOE، TBP، DBP و TEHP بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی این غشاها مورد ارزیابی قرار گرفته و از بین این غشاها، غشای مناسب در آزمایش استخراج یون‌های کروم(VI) بکار برده شد. پارامترهای موثر بر کارایی فرایند استخراج همانند pH، نوع و غلظت الکترولیت مورد استفاده، زمان استخراج و معرف مناسب برای استخراج معکوس بررسی شدند. عملکرد غشاء در محلول‌های با غلظت‌های مختلف ارزیابی شد و سینتیک و ایزوترم فرایند نیز مورد مطالعه قرار گرفتند.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

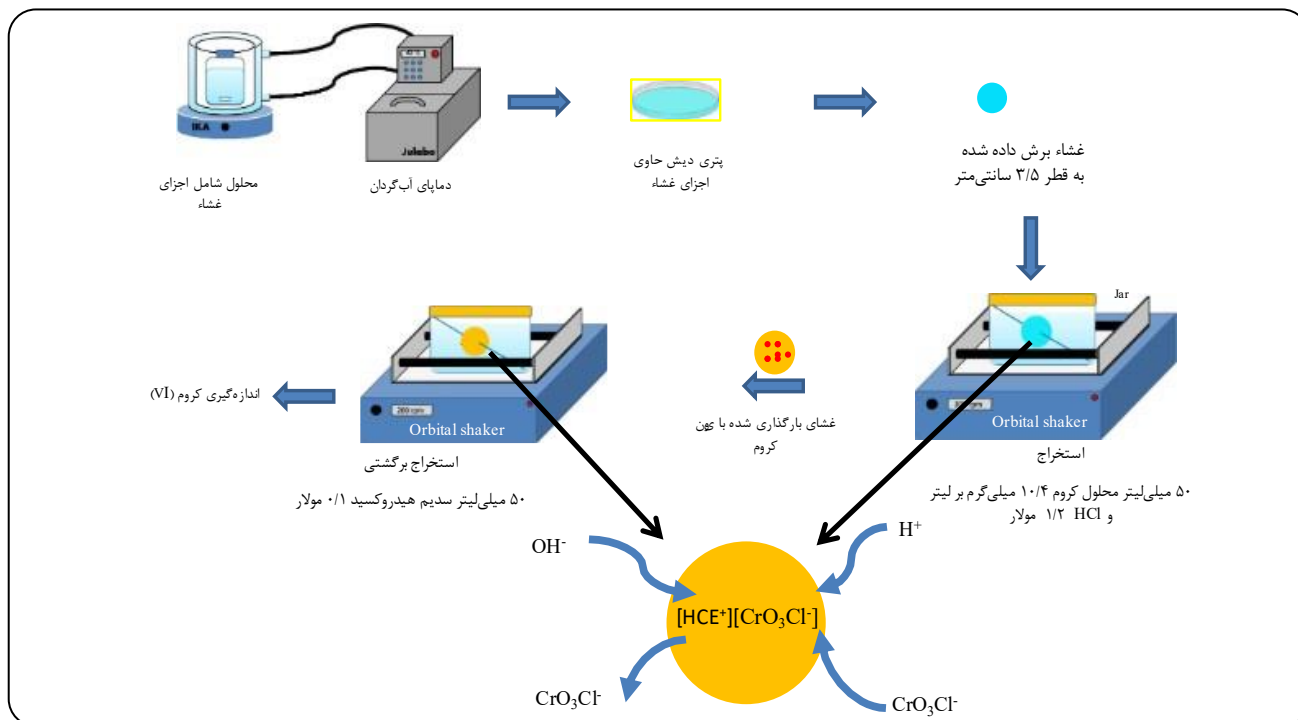
پلی(وینیلیدن فلوراید-CO-هگزافلوئورو پروپیلن) (PVDF-HFP) (آلدريج، امریکا)، پلی(وینیل کلراید) (PVC) با وزن مولکولی بالا (آلدريج، امریکا)، دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ (۹۷ درصد، مرک، آلمان) تترا هیدرو فوران (THF) (۹۹ درصد، مرک، آلمان)، دی کلرو متان (۹۸ درصد، مرک، آلمان)، ارتو-نیترو فیل اکتیل اتر (NPOE) (۹۹ درصد، آلدريج، امریکا)، تری بوتیل فسفات (TBP) (۹۹ درصد، مرک، آلمان)، دی بوتیل فتالات (DBP) (۹۷ درصد، مرک، آلمان)، تریس(۲-اتیل هگزیل) فسفات (TEHP) (۹۸ درصد، مرک، آلمان) برای تهیه غشاها مورد استفاده قرار گرفتند. سایر مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر عبارت بودند از پتاسیم دی کرومات هفت آبه

دستگاهوری

دماپای آب گردان (Julabo, Org MP-5) برای کنترل دما در طول فرایند تهیه غشاها، هم‌زن مغناطیسی (IKA, big-squid)، برای هم‌زدن محلول‌های تهیه غشاها، تکان‌دهنده اریبتالی (6L5 Pit 10)، پلی ایده‌ال تجهیز، ایران) در فرایند استخراج و استخراج برگشتی برای تعادل فاز آبی و غشاها مورد استفاده قرار گرفت. pH متر (۷۸۰، مترواهم) با بکارگیری یک الکتروود pH برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها، میکرومتر دیجیتالی (Insize, 25B-3109) برای اندازه‌گیری ضخامت غشاها و اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش-مرئی (Hach, DR 5000) و دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (Varian, 220 AA) برای اندازه‌گیری غلظت کروم بکار گرفته شد.

تهیه غشاهای پلیمری درون‌گیر (PIMs)

برای تهیه غشاهای پلیمری درون‌گیر بر پایه پلیمر PVC، نسبت‌های مورد نیاز از اجزای غشاء شامل PVC، استخراج‌کننده دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ و نرم‌کننده به وزن کلی ۴۰۰ میلی‌گرم در ۸ میلی‌لیتر حلال تترا هیدرو فوران (THF) تهیه می‌شدند. مخلوط اجزاء غشاء ابتدا در دمای اتاق هم‌زده شده و سپس با قرار دادن این مخلوط در حمام ترموستات در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم‌زدن تا انحلال کامل اجزاء ادامه می‌یافت. محلول‌های حاصل در داخل یک پتری دیش به قطر ۷/۱ سانتی‌متر و یا داخل یک حلقه به قطر ۷/۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۲/۵ سانتی‌متر که بر روی یک صفحه شیشه‌ای ثابت شده بود ریخته شده و روی آن کاغذ صافی و قطعه شیشه‌ای



شکل ۱- شمای مراحل بکار گرفته شده در تهیه غشای پلیمری درون گیر و کاربرد آن در استخراج و استخراج برگشتی کروم (VI)

تهیه و اندازه گیری محلول کروم (VI)

محلول مادر ۰/۰۱ مول بر لیتر کروم (VI) از انحلال مقدار محاسبه شده از پتاسیم دی کرومات ۷ آبه در آب بدون یون تهیه شد. برای تهیه محلول های کار به طور روزانه مقادیر مشخصی از محلول مادر کروم (VI) رقیق می شود. در اندازه گیری یون های کروم (VI) به روش رنگ سنجی از ۵۱-دی فنیل کاربازید (DPC) به عنوان شناساگر استفاده شد [۳۴]. اساس این روش اندازه گیری تشکیل کمپلکس بنفش رنگ کروم (III)-دی فنیل کاربازون (DPCO) از اکسید شدن ۵۱-دی فنیل کاربازید با یون های کروم (VI) است که در محیط اسیدی حاصل می شود. طیف جذبی محلول ۰/۲ درصد وزنی/حجمی DPC در مخلوط ۹۰:۱۰ استن و سولفوریک اسید بدون حضور کروم و در حضور کروم ثبت شد و طول موج ماکزیم کمپلکس کروم-DPC ۵۴۵ نانومتر تعیین گردید. به منظور بهینه سازی شرایط اندازه گیری یون های کروم به روش طیف نورسنجی غلظت بهینه ۵۱-دی فنیل کاربازید و غلظت سولفوریک اسید، محدوده خطی و حد تشخیص این روش بررسی شد. شرایط بهینه برای اندازه گیری در جدول ۱ آورده شده است. محدوده خطی به دست آمده با این شناساگر ۳۴-۰/۲۵ میلی گرم بر لیتر از یون کروم (VI) و حد تشخیص ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر بود.

به عنوان درپوش قرار می گرفت. پس از تبخیر شدن تدریجی حلال در مدت ۲۴ ساعت، صفحات دایره ای به قطر ۳/۵ سانتی متر از غشای تهیه شده با استفاده از یک تیغه از جنس فولاد زنگ نزن به عنوان برش دهنده، بریده شده و مورد استفاده قرار می گرفتند (شکل ۱). برای آماده سازی غشاهای بر پایه پلیمر CTA، نسبت های مورد نیاز از پلیمر، اتر تاجی DC18C6 (CE) و نرم کننده با وزن کلی ۴۰۰ میلی گرم در ۸ میلی لیتر حلال دی کلرومتان در حمام ترموستات در دمای ۳۷ درجه سلسیوس قرار می گرفت تا انحلال اجزاء کامل شود. سایر مراحل آماده سازی همانند تهیه غشاهای بر پایه PVC بود. غشاهای پلیمری بر پایه پلیمر PVDF-HFP با روش دیگری از قالب ریزی غشاهای که در آن انحلال اجزاء غشاء در حلال تترا هیدرو فوران به نسبت ۱۰ میلی لیتر حلال به ۱ گرم پلیمر انجام می شد، تهیه می شدند. محلول حاصل در یک تیغه قالب ریزی طراحی شده در آزمایشگاه که بر روی یک صفحه شیشه ای قرار داشت، وارد می شد. سپس تیغه قالب ریزی در طول صفحه شیشه ای به حرکت درمی آمد تا از شکاف تعبیه شده در بخش پایینی آن یک لایه محلول به صورت یکنواخت در سطح شیشه توزیع گردد. روی شیشه با یک ظرف آلومینیم پوشانده شده و اجازه داده می شد تا حلال تترا هیدرو فوران به آهستگی و به مدت ۲۴ ساعت تبخیر شود. سپس با استفاده از تیغه، صفحه های دایره ای به قطر ۳/۵ سانتی متر از غشاء تهیه می شدند [۳۳].

$$(۱) \quad \text{درصد استخراج} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

$$(۲) \quad \text{درصد استخراج برگشتی} = \frac{\text{میلی گرم های کروم واجذب شده}}{\text{میلی گرم های کروم جذب شده}} \times 100$$

$$(۳) \quad q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

در این معادله‌ها C_0 و C_e به ترتیب نشان دهنده غلظت کروم در محلول اولیه و غلظت پس از تعادل، V حجم محلول برحسب لیتر و m جرم غشاء بر حسب گرم است.

مطالعه سینتیک و هم‌دماهای فرایند استخراج

سینتیک فرایند استخراج

معادله‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و ایلوویج (معادله‌های ۴ تا ۶) در فرایند استخراج یون‌های کروم (VI) با غشای شامل ۴۵ درصد PVC، ۲۰ درصد DC18C6 و ۳۵ درصد NPOE مورد آزمون قرار گرفتند [۳۵].

$$(۴) \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1\text{adst}} t$$

$$(۵) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2\text{ads}} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$$(۶) \quad q_t = a + 2.303 b \log t$$

در این رابطه‌ها، q_e و q_t به ترتیب، میزان جذب آنالیت بر روی جاذب در حالت تعادل و در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه برحسب میلی‌گرم بر گرم و k_1 (1/min) ثابت معادله شبه درجه اول، k_2 (g/mg min) ثابت معادله شبه درجه دوم است. a و b ثابت‌های مدل ایلوویج هستند. a معیاری از انرژی فعال‌سازی و b معیاری از واجذب است که تابع مشخصات شیمیایی و ساختاری ذره و ضریب نفوذ گونه است.

هم‌دماهای فرایند استخراج

از هم‌دمای لانگ‌مویر و فروندلیچ که رایج‌ترین مدل‌های معرفی شده هم‌دما می‌باشند و هم‌چنین هم‌دمای دابینین -رادشکوویچ (D-R) برای بررسی هم‌دماهای فرایند استخراج کروم (VI) استفاده شد. معادله ریاضی این هم‌دماها در رابطه‌های ۷ تا ۹ آورده شده است [۳۶].

$$(۷) \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}} b} + \frac{C_e}{q_{\text{max}}}$$

$$(۸) \quad \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$(۹) \quad \ln q_e = \ln q_m - K_{D-R} \varepsilon^2$$

جدول ۱- شرایط بهینه در اندازه‌گیری یون کروم (VI) به روش طیف نورسنجی با استفاده از DPC

پارامتر مورد بررسی	محدوده مورد بررسی	شرایط بهینه
غلظت DPC	۰/۴ - ۰/۰۵ (درصد وزنی/حجمی)	۰/۲
غلظت سولفوریک اسید	۰/۰۳ - ۰/۰۱ (مول بر لیتر)	۰/۰۴۵

روش انجام آزمایش‌های استخراج و استخراج برگشتی

در آزمایش‌های استخراج، صفحه‌های دایره‌ای با قطر ۳/۵ سانتی‌متر از غشاها برش داده شده و به کمک یک قطعه لوله پلی‌اتیلنی بسیار نازک در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول کروم (VI) به غلظت ۱۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر که نسبت به هیدروکلریک اسید دارای غلظت ۱/۲ مول بر لیتر بود قرار داده می‌شد (شکل ۱). در آزمایش‌هایی که نیاز به تنظیم pH بود، محلول‌های سولفوریک اسید و یا سدیم هیدروکسید رقیق بکار گرفته می‌شدند. محلول حاوی غشاء با استفاده از تکان‌دهنده اریتالی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده می‌شد. پس از اتمام زمان استخراج، غلظت یون‌های کروم باقی‌مانده در محلول با روش فتومتر و یا در آزمایش‌های رقابتی استخراج یون‌ها، با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری می‌شد. در مطالعه استخراج برگشتی ابتدا غشاهای بارگذاری شده توسط آب بدون یون شسته شده و خشک می‌شدند. غشاها درون ۵۰ میلی‌لیتر محلول واجذب کننده همانند نیتریک اسید، پرکلریک اسید، سدیم نیترات، سدیم سولفیت، سدیم تیوسولفات، آمونیوم استات و سدیم هیدروکسید قرار داده می‌شد و عمل استخراج برگشتی با هم خوردن محلول به مدت ۲۴ ساعت انجام می‌گرفت. غلظت یون‌های کروم واجذب شده در داخل محلول به روش فتومتر و یا توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری می‌شد. تمامی آزمایش‌های استخراج و استخراج برگشتی در دمای اتاق (۱±۲۲ درجه سلسیوس) انجام شدند. در آزمایش‌های استخراج کروم در نمونه‌های حقیقی آبی، چهار نمونه آب چاه، آب قنات، پساب کارخانه آب کروم‌کاری در شهر قزوین و پساب کارخانه تولید شمش روی در شهر زنجان انتخاب شدند. پس از صاف کردن نمونه‌های آب توسط کاغذ صافی، به درون نمونه آب چاه، آب قنات و پساب کارخانه تولید شمش روی مقدار ۱۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر کروم (VI) تزریق شد و نمونه پساب کارخانه آب کروم‌کاری، پس از رقیق‌سازی مناسب، در استخراج کروم (VI) با روش‌های پیشنهادی مورد استفاده قرار گرفت. درصد استخراج، استخراج برگشتی و ظرفیت غشاء به ترتیب با استفاده از معادله‌های ۱ تا ۳ تعیین می‌شد [۳۵].

محلول آبی کروم با غلظت ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر بکار برده شدند که بیشترین میزان کروم استخراج شده حدود ۲۰ درصد بود. تغییر ترکیب درصد غشاء و تغییر نوع نرم کننده تاثیر چندانی در میزان استخراج نداشت. بنابر این در ادامه مطالعات و برای تهیه غشاهای با کارایی بیشتر از پلیمر پایه PVC استفاده شد. ابتدا غشاهایی شامل ۷۰ درصد وزنی PVC و ۳۰ درصد وزنی از DC18C6 تهیه شدند. این غشاهای شفاف و بدون چسبندگی اما کمی خشک بودند. میزان استخراج یون های کروم با این غشاهای حدود ۱۵ درصد بود. از آنجا که نرم کننده ها می توانند خواص غشاء پلیمری درون گیر را با ایجاد انعطاف بیشتر و همچنین افزایش انحلال کمپلکس استخراج کننده بهبود بخشند [۲۰] از دو نرم کننده NPOE و TBP در تهیه غشاهای استفاده گردید. ترکیب درصد غشاهای تهیه شده و خواص فیزیکی، مکانیکی و استخراجی آنها در جدول شماره ۳ ارائه شده است. مطابق نتایج به دست آمده افزایش نرم کننده به میزان ۱۰ درصد (غشای ۲ و ۳) باعث بهبود خواص فیزیکی شد اما میزان استخراج تغییر چندانی نداشت. به منظور دستیابی به غشای با کارایی بالاتر میزان نرم کننده به ۱۵ و ۲۵ درصد افزایش داده شد (غشاهای ۴ تا ۷) که میزان استخراج با این غشاهای تا حد کمی افزایش پیدا کرد. غشاهای تهیه شده با ۴۵ درصد پلیمر، ۲۰ درصد لیگاند و ۳۵ درصد نرم کننده (غشاهای ۸ و ۹)، از نظر فیزیکی شفاف، نرم و انعطاف پذیر و از نظر مکانیکی پایدار و مناسب برای انجام فرایند استخراج بودند. کاربرد این غشاهای در آزمایش های استخراج نشان داد که آنها قادر به استخراج حدود ۳۶ درصد از یون های کروم از محلولی که حاوی ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر یون های کروم و ۰/۵ مول بر لیتر پتاسیم سولفات بوده و به طور پیش فرض در pH برابر ۱/۲ تنظیم شده بود، می باشند. علت این افزایش همانطور که در بخش مقدمه نیز اشاره شده است افزایش انطباق پذیری اجزای غشاء در حضور مقدار مشخصی از نرم کننده می باشد. این انطباق علاوه بر این که خواص فیزیکی و مکانیکی را بهبود می بخشد با افزایش جریان یون های فلزی باعث افزایش میزان استخراج نیز می شود. به منظور بررسی این مورد غشایی با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۶۵ از NPOE/PVC و فاقد استخراج کننده تهیه شد. غشاء تهیه شده (غشاء شماره ۱۰) فاقد توانایی استخراج یون کروم در شرایط بکار گرفته شده بود. این نتایج نشان از ضرورت حضور استخراج کننده اتر تاجی در ترکیب غشاء مورد مطالعه برای استخراج کروم است. اگر چه کارایی استخراج غشاهایی که با کارگیری نرم کننده های TBP و NPOE تهیه شده بودند (غشاهای ۸ و ۹) یکسان بود، ولی غشاء حاوی NPOE از پایداری بیشتری به هنگام استفاده

که C_0 ، C_e و q_e در معادله های ۱ و ۳ تعریف شده اند. q_{max} بیشینه ظرفیت غشاء (mg/g) است. b ثابت تعادلی جذب لانگمویر (L/mg) است که با استفاده از آن ثابت جداسازی R_L طبق معادله ۱۰ محاسبه می شود. کمیت ثابت جداسازی مطلوب بودن یا مطلوب نبودن فرایند را تعیین می نماید. K_f و $1/n$ ثابت های فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب می باشند. K_{D-R} (mol^2/J^2) ثابت همدمای D-R و ε ضریب فعالیت مربوط به متوسط انرژی است که پتانسیل پولانی نامیده شده و با رابطه ۱۱ تعریف می شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (10)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (11)$$

نتیجه ها و بحث

بهینه سازی ترکیب غشاء

انتخاب پلیمر پایه و نرم کننده

PVC و CTA عمومی ترین پلیمرهای پایه در تهیه غشاهای پلیمری درون گیر هستند. با این حال PVDF-HFP در بردارنده امتیازاتی نسبت به آنها است که از آن جمله آب گریزی بالا، مقاومت حرارتی و مکانیکی بسیار خوب، مقاومت زیاد در مقابل اسیدها و حلالیت مناسب در حلال تترا هیدرو فوران، به عنوان متداول ترین حلال در تهیه غشاهای است. این خواص موجب شده اند تا این پلیمر پایه در تهیه غشاهای برای استخراج یون های فلزی و سایر آنالیت ها مورد استفاده قرار گیرد [۳۳]. در این تحقیق برای تعیین پلیمر مناسب هر سه پلیمر مورد آزمون قرار گرفتند. ابتدا غشاهایی با نسبت های مختلفی از پلیمر PVDF-HFP (۵۵-۳۵ درصد وزنی) و لیگاند دی سیکلو هگزانو -۱۸- کراون -۶ (۳۰-۴۰ درصد) و نرم کننده های NPOE و TBP (۲۵-۱۰ درصد) و مطابق روش توضیح داده شده در بخش تجربی (تهیه غشاهای پلیمری درون گیر) تهیه شدند (جدول ۲ - غشاهای ۱ تا ۶). این غشاهای همگن، شفاف و منعطف بودند اما قادر به استخراج معنی داری از یون های کروم در آزمون های استخراج نبودند. این نتایج موجب شد تا از پلیمر PVDF-HFP برای ادامه کار استفاده نشود. در ادامه غشاهای بر پایه پلیمر CTA تهیه و مورد آزمون قرار گرفتند. ابتدا غشاهایی با نسبت ۳۰-۷۰ درصد وزنی از CTA و ۳۰ درصد DC18C6 و ۴۰-۰ درصد وزنی نرم کننده تهیه شدند (جدول ۲ - غشاهای ۷ تا ۱۳). غشاهای با درصد های بالاتر از نرم کننده (بیشتر از ۱۵ درصد) همگن، نرم، منعطف و شفاف بودند. این غشاهای در آزمون استخراج یون های کروم (VI) از ۵۰ میلی لیتر

جدول ۲- ویژگی‌های ظاهری و توانایی در استخراج کروم(VI) غشاهای تهیه شده با استفاده از پلیمرهای پایه PVDF-HFP و CTA، استخراج کننده DC18C6 و نرم کننده‌های NPOE و TBP

درصد استخراج	ویژگی ظاهری غشاء	نرم کننده		استخراج کننده	پلیمر پایه		غشاء
		TBP (wt%)	NPOE (wt%)	DC18C6 (wt%)	CTA (wt%)	PVDF-HFP (wt%)	
-	شفاف، روغنی، زبر	-	۱۵	۳۰	-	۵۵	۱
-	شفاف، زبر	۱۵	-	۳۰	-	۵۵	۲
-	شفاف، کمی زبر	۱۰	-	۴۰	-	۵۰	۳
-	شفاف، نرم، کمی چسبنده	-	۱۰	۴۰	-	۵۰	۴
-	شفاف، نرم، چسبنده، ناپایدار	۲۵	-	۴۰	-	۳۵	۵
-	شفاف، نرم، چسبنده، ناپایدار	-	۲۵	۴۰	-	۳۵	۶
۱۰±۱	شفاف، بسیار خشک	-	-	۳۰	۷۰	-	۷
۱۳±۲	شفاف، خشک	۱۰	-	۳۰	۶۰	-	۸
۱۰±۳	شفاف، نرم، معطف	۲۰	-	۳۰	۵۰	-	۹
۱۴±۲	شفاف، نرم، معطف	-	۲۰	۳۰	۵۰	-	۱۰
۱۵±۵	شفاف، نرم، معطف	۳۰	-	۳۰	۴۰	-	۱۱
۱۵±۳	شفاف، نرم، معطف	۴۰	-	۳۰	۳۰	-	۱۲
۱۵±۴	شفاف، نرم، معطف	-	۴۰	۳۰	۳۰	-	۱۳

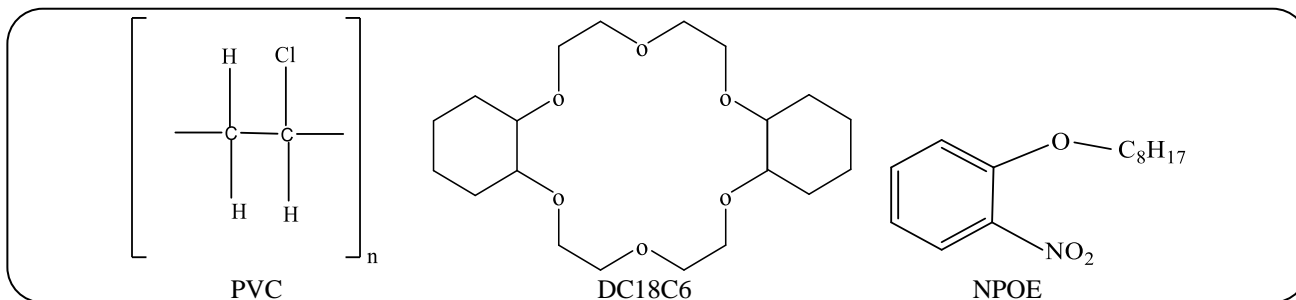
جدول ۳- ترکیب درصد اجزای سازنده غشاهای تهیه شده از PVC، DC18C6 و نرم کننده NPOE یا TBP خواص فیزیکی و استخراجی آنها

درصد استخراج	ویژگی ظاهری غشاء	ترکیب اجزای غشاء				غشاء
		نرم کننده		DC18C6 (wt%)	PVC (wt%)	
		TBP (wt%)	NPOE (wt%)			
۱۵±۲	خشک، شفاف، پایدار، فاقد چسبندگی	-	-	۳۰	۷۰	۱
۱۶±۳	شفاف، کمی خشک، کمی چسبنده	۱۰	-	۳۰	۶۰	۲
۱۷±۲	شفاف، نرم، پایدار، کمی چسبنده	۱۰	-	۴۰	۵۰	۳
۲۱±۴	شفاف، نرم، پایدار، کمی چسبنده	۱۵	-	۴۰	۴۵	۴
۲۴±۱	شفاف، نرم، پایدار، کمی چسبنده	-	۱۵	۴۰	۴۵	۵
۲۵±۳	شفاف، نرم، پایدار، کمی چسبنده	۲۵	-	۳۰	۴۵	۶
۲۷±۲	شفاف، نرم، پایدار، کمی چسبنده	-	۲۵	۳۰	۴۵	۷
۳۶±۴	شفاف، نرم، پایدار، کمی چسبنده	۳۵	-	۲۰	۴۵	۸
۳۵±۴	شفاف، نرم، پایدار، کمی چسبنده	-	۳۵	۲۰	۴۵	۹
۰	شفاف، نرم، چسبنده	-	۳۵	-	۶۵	۱۰

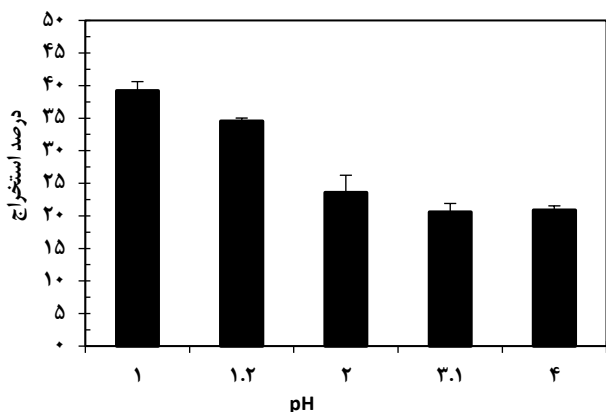
بررسی خواص فیزیکی غشاء منتخب

خواص فیزیکی غشاء بهینه که شامل ۴۵ درصد وزنی پلیمر PVC، ۲۰ درصد وزنی DC18C6 و ۳۵ درصد وزنی NPOE بود، تعیین شد. این غشاء همگن، شفاف، انعطاف‌پذیر و دارای پایداری مکانیکی مناسبی بود. اندازه‌گیری ضخامت و وزن ۲۷ غشاء از غشاهایی که در طول این مطالعه تهیه شده بودند نشان داد که غشاهای از میانگین ضخامت 0.06 ± 0.04 میلی‌متر و میانگین وزن 0.084 ± 0.004 گرم برخوردارند. اندازه‌گیری زاویه تماس به منظور بررسی آب دوستی یا آب‌گریزی سطوح غشاء انجام شد. مقدار زاویه تماس فیلم تهیه شده از PVC

در چرخه‌های متوالی استخراج-استخراج برگشتی برخوردار بود. پایین‌تر بودن این پایداری برای غشاء حاوی TBP با حلالیت آن در آب قابل توضیح است. حلالیت این ترکیب ۰/۴ گرم بر لیتر گزارش شده است [۳۷]. بنابر این غشای شماره ۹ با نسبت ۳۵/۲۰/۴۵ از NPOE/DC18C6/PVC به‌عنوان ترکیب بهینه انتخاب شد. نتایج همچنین نشان دادند که ترکیب درصدی دیگر با این اجزاء و جایگزینی نرم‌کننده‌های دیگری مانند DBP و TEHP در تهیه غشاء کارایی بهتری در استخراج یون‌های کروم(VI) ندارند. ساختار شیمیایی اجزای تشکیل‌دهنده این غشاء در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- ساختار شیمیایی پلیمر PVC، استخراج کننده دی سیکلو هگزانو-۱۸- کراون-۶ (DC18C6) و نرم کننده NPOE

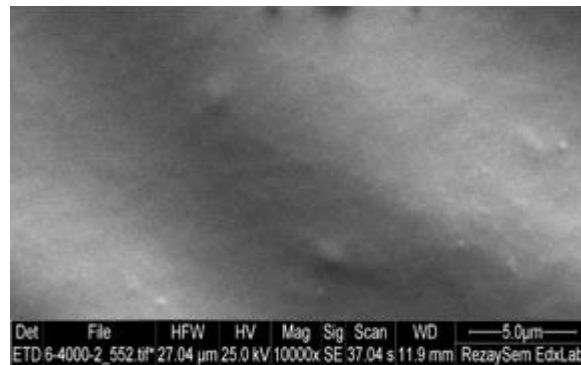


شکل ۴- اثر pH بر روی درصد استخراج کروم(VI) با غلظت ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر و پتاسیم سولفات ۰/۵ مول بر لیتر با غشاء NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵. شرایط آزمایش: حجم محلول اولیه ۵۰ میلی لیتر، مدت زمان استخراج ۲۴ ساعت، دما 22 ± 1 درجه سلسیوس

نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود درصد استخراج کروم با افزایش pH از ۱ تا ۳ کاهش یافته و سپس ثابت باقی می ماند. با توجه به نمودارهای توزیع گونه های مختلف کروم(VI) در pH های مختلف [۳۸]، در شرایط خیلی اسیدی ($pH < 1$) گونه غالب کرومیک اسید (H_2CrO_4) می باشد در حالی که در مقادیر $1 < pH < 4$ گونه غالب $HCrO_4^-$ است که می تواند توسط غشاء استخراج شود. با افزایش pH تا ۳ مقدار گونه استخراج شونده کاهش و امکان حضور گونه CrO_4^{2-} که گونه ای با دانسیته ی بار بیشتر و طبیعت آلی دوستی کمتری است افزایش می یابد. در نتیجه در این محدوده درصد استخراج کاهش می یابد. با توجه به نتایج، pH برابر ۱ که بیشترین میزان استخراج در آن مشاهده شد به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

بررسی نوع و غلظت الکترو لیت

برای استخراج اکس آنیون های کروم ($HCrO_4^-$ یا CrO_3Cl^-) با استفاده از لیگاند خنثی دی-سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ تشکیل



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) غشاء منتخب NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵

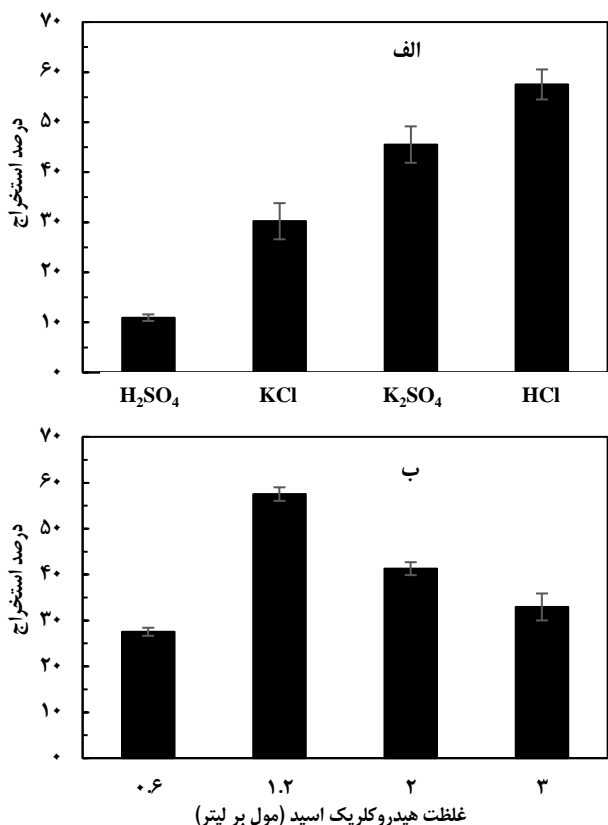
برابر ۸۸/۰۵ و غشای بهینه ۵۵/۱۸ بود که نشان دهنده آب دوست شدن سطح غشای مورد مطالعه نسبت به فیلم پلیمری بود. این آب دوستی به و حضور استخراج کننده اتر تاجی مرتبط است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور بررسی سطح غشاء منتخب NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵ گرفته شد (شکل ۳). این تصویر نشان داد که غشاء حاوی استخراج کننده دارای سطحی صاف و همگن و فاقد شکل مشخص و یا حفره است. چنین مشاهده ای توسط بهرامی و همکاران در غشاء تهیه شده از PVDF-HFP با سایفوس ۱۰۱ و آلیکات ۳۳۶ نیز گزارش شده است [۶].

بهینه سازی پارامترهای موثر بر کارایی فرایند استخراج کروم(VI)

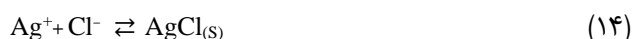
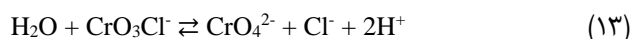
بررسی اثر pH محلول بر فرایند استخراج

از آنجا که توزیع گونه های مختلف کروم تابع pH است [۳۸]، بنابراین pH محلول به عنوان یک متغیر تاثیرگذار بر حذف و استخراج کروم(VI) توسط غشای منتخب ارزیابی شد به منظور بررسی چنین وابستگی، آزمایش های استخراج از محلول های شامل ۵۰ میلی لیتر کروم(VI) با غلظت ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر و پتاسیم سولفات ۰/۵ مول بر لیتر تنظیم شده در pH های بین ۱ تا ۴، در مدت ۲۴ ساعت انجام شد. شکل ۴ تغییرات درصد استخراج کروم(VI) را در pH های مختلف



شکل ۵- تاثیر نوع الکترولیت بر روی درصد استخراج کروم(VI)، HCl و KCl با غلظت ۱/۲ و H₂SO₄ و K₂SO₄ با غلظت ۰/۶ مول بر لیتر (الف)، تاثیر غلظت هییدروکلریک اسید بر روی درصد استخراج کروم(VI) (ب)، با غشاء NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵. شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول دارای ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر کروم(VI)، مدت زمان استخراج ۲۴ ساعت، دما ۲۲±۱ درجه سلسیوس

با یون CrO_3Cl^- کاهش در کارایی فرایند مشاهده می شود. به منظور تایید تشکیل گونه کلردار CrO_3Cl^- پس از انجام آزمایش استخراج در محلول های هییدروکلریک اسیدی و محلول های KCl، غشاهای مربوطه پس از شستشو در محلول ۰/۱ مول بر لیتر نقره نیترات در محیط تاریک قرار داده شدند. تشکیل رسوب سفید رنگ بر روی غشاهای، طبق معادله های ۱۳ و ۱۴ مربوط به رسوب AgCl و تایید تشکیل CrO_3Cl^- بود.



وابستگی فرایند استخراج کروم(VI) به زمان

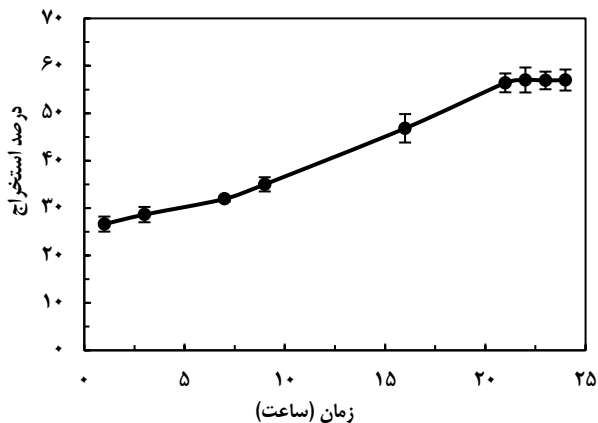
یکی از عوامل مهم در کارایی استخراج، اطمینان از دست یابی به شرایط تعادلی به لحاظ زمان است. اگر چه در بیشتر مطالعه ها،

کمپلکس کاتیونی این استخراج کننده با یک کاتیون مانند K^+ یا H^+ ضروری است [۳۹]. به منظور تعیین الکترولیت مناسب، میزان استخراج یون های کروم با غلظت ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر در حضور پتاسیم سولفات ۰/۶ مول بر لیتر، سولفوریک اسید ۰/۶ مول بر لیتر، پتاسیم کلرید ۱/۲ مول بر لیتر و هییدروکلریک اسید ۱/۲ مول بر لیتر مطالعه شد. محلول های دارای پتاسیم سولفات و پتاسیم کلرید در pH برابر ۱ تنظیم pH شدند. تاثیر الکترولیت های مورد استفاده بر میزان استخراج کروم(VI) از دو طریق می تواند توضیح داده شود. یکی میزان اسیدی محلول که تعیین کننده نوع گونه کروم(VI) در محلول خواهد بود و دیگری نوع کاتیون همراه الکترولیت و تمایل به تشکیل کمپلکس کاتیونی با اتر تاجی موجود در غشاء. نتایج این آزمایش ها در شکل ۵ الف نشان می دهد که بیشترین میزان استخراج یون های کروم(VI) در محیط هییدروکلریک اسید با ۵۷ درصد می باشد. طبیعت یون دوستی حفره ای اترهای تاجی باعث کمپلکس شدن یون های هییدروژن می شود. کمپلکس حاصل که یک کمپلکس یون اکسونیم اتر تاجی (HCE^+) است می تواند اکسی آنیون های کروم(VI) تشکیل شده در محیط اسیدی را استخراج کند. مکانیسم فرآیند، تشکیل زوج یون می باشد که در معادله ۱۲ نشان داده شده است.

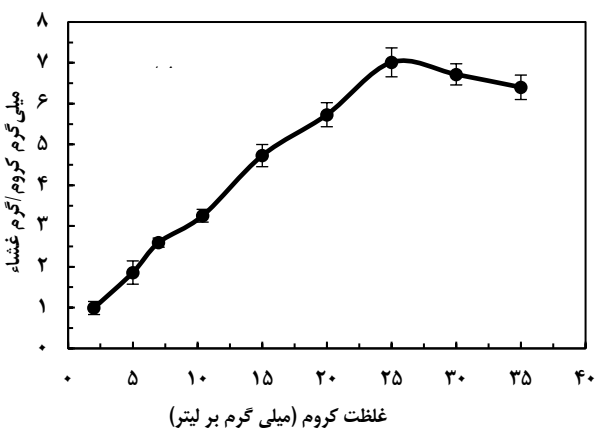
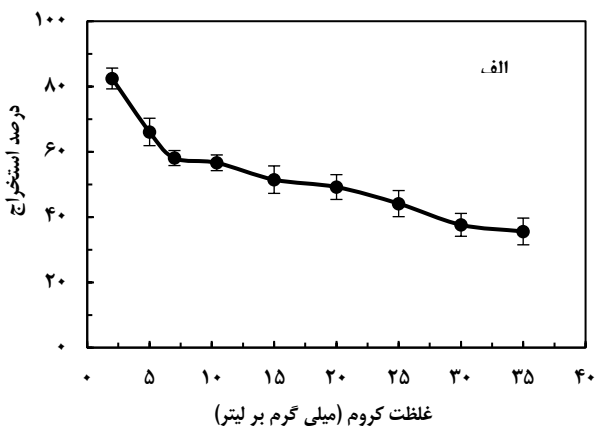
(۱۲)



همانطور که اشاره شد اکسو آنیون کروم(VI) تشکیل شده در محیط اسیدی بستگی به نوع اسید بکار گرفته شده دارد، در محیط هییدروکلریک اسیدی گونه غالب CrO_3Cl^- و در محیط سولفوریک اسیدی HCrO_4^- می باشد [۴۰]. تشکیل کمپلکس یون اکسونیم اتر تاجی (HCE^+) نیز بستگی به غلظت اسید دارد. به همین دلیل و به منظور بررسی و تعیین غلظت هییدروکلریک اسید در فرایند مورد مطالعه استخراج یون های کروم(VI) در حضور هییدروکلریک اسید با غلظت های ۰/۶، ۱/۲، ۲ و ۳ مول بر لیتر انجام شد. نتایج شکل ۵ ب نشان داد که با افزایش غلظت HCl تا ۱/۲ مول بر لیتر درصد استخراج Cr(VI) افزایش می یابد و به ۵۷ درصد می رسد و پس از آن با افزایش غلظت اسید، میزان استخراج کاهش می یابد. علت افزایش میزان استخراج می تواند به دلیل افزایش غلظت H^+ به عنوان یون مخالف در استخراج گونه آنیونی کروم(VI) باشد. این نتیجه را می توان تأییدی بر مکانیسم تشکیل زوج یون $[\text{DC18C6.H}^+][\text{CrO}_3\text{Cl}^-]$ در استخراج یون کروم(VI) با استفاده از غشاء پلیمری درون گیر حاوی DC18C6 دانست. در غلظت های بالاتر از ۱/۲ مول بر لیتر شاید به دلیل رقابت یون Cl^-



شکل ۶- نمودار تاثیر زمان بر روی درصد استخراج کروم(VI) با غشاء NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵. شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول دارای ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر کروم(VI) و ۱/۲ HCl مول بر لیتر، دما ۲۲±۱ درجه سلسیوس



شکل ۷- نمودار تغییرات درصد استخراج (الف) و ظرفیت غشاء (ب) برحسب غلظت اولیه کروم(VI) با غشاء NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵. شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول دارای کروم(VI) با غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰/۴، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ میلی گرم بر لیتر و ۱/۲ HCl مول بر لیتر، زمان استخراج ۲۱ ساعت، دما ۲۲±۱ درجه سلسیوس

انتخاب سیستم‌های استخراج (از نظر نوع استخراج کننده، دما و ...) به گونه‌ای است که شرایط تعادل در زمان‌های کوتاه قابل دسترسی هستند، با این حال گاه با توجه به شرایط فیزیکی حاکم بر فرایند استخراج، ضرورت دارد تا زمان‌های طولانی‌تری برای رسیدن به شرایط تعادل بکار گرفته شود. به همین دلیل کارایی استخراج کروم(VI) در محدوده‌های زمانی مختلف از ۰/۵ تا ۲۴ ساعت بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود با افزایش زمان، میزان استخراج افزایش یافته و پس از گذشت ۲۱ ساعت شرایط تعادلی حاصل می‌شود. نتایج حاصل و داده‌های این نمودار برای مدل‌سازی سینتیکی نیز بکار گرفته شدند.

تاثیر غلظت اولیه یون کروم(VI) بر فرایند استخراج و تعیین ظرفیت غشاء

برای تعیین بیشینه ظرفیت غشاء، و انجام مطالعات هم‌دما، عملکرد غشاء در غلظت‌های اولیه مختلف ۲، ۵، ۷، ۱۰/۴، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ میلی گرم بر لیتر از یون کروم(VI) بررسی شد. شکل ۷ تغییرات درصد استخراج و میزان ظرفیت غشاء بر حسب میلی گرم یون‌های کروم استخراج شده بر گرم غشاء را به صورت تابعی از غلظت اولیه یون‌های کروم نشان می‌دهد. مطابق شکل با افزایش غلظت یون کروم میزان استخراج این یون‌ها کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان به کاهش نسبی مکان‌های استخراج (استخراج کننده) با افزایش آنالیت نسبت داد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ظرفیت غشاء با افزایش غلظت کروم افزایش می‌یابد و در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر به حداکثر مقدار خود می‌رسد. بیشینه ظرفیت استخراج با این غشاء ۷ میلی گرم یون کروم بر گرم غشاء تعیین شد.

توانایی غشای مورد مطالعه در حذف مقادیر کم کروم(VI)

یکی از عوامل تعیین کننده کارایی فرایند استخراج، توانایی استخراج گونه‌های هدف از محلول‌های رقیق است. برای بررسی این عامل محلول‌هایی با حجم‌های ۳۰۰-۵۰ میلی لیتر که همگی حاوی ۵۲۰ میلی گرم (۰/۰۱ میلی مول) کروم بودند در آزمایش‌های استخراج بکار گرفته شد. بالاترین کارایی غشاء منتخب در استخراج یون‌های کروم مطابق نتایج (جدول ۴) از ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر کروم(VI) حاصل می‌شود.

مطالعه استخراج برگشتی

مطالعه استخراج برگشتی به منظور تعیین عامل مناسب برای بازیابی کروم(VI) استخراج شده به درون غشاء بهینه انجام شد. در جدول ۵، درصد کروم استخراج برگشتی شده از درون غشای بارگذاری شده

جدول ۶- درصد استخراج یون کروم(VI) از محیط هیدروکلریک اسید (۱/۲ مول بر لیتر) در محلول تکی و دوتایی یون‌ها توسط غشای NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۰/۴۵

مخلوط	گونه یونی	غلظت (میلی گرم بر لیتر)	درصد استخراج
۱	Cr(VI)	۱۰/۴	۵۷/۰ ± ۰/۳
۲	Cr(VI)	۱۰/۴	۵۶/۰ ± ۰/۷
	Cu(II)	۱۰/۴	-
۳	Cr(VI)	۱۰/۴	۵۶/۰ ± ۰/۵
	Ni(II)	۱۰/۴	-
۴	Cr(VI)	۱۰/۴	۵۷/۰ ± ۰/۱
	Cd(II)	۱۰/۴	-
۵	Cr(VI)	۱۰/۴	۵۷/۰ ± ۰/۱
	Zn(II)	۱۰/۴	-
۶	Cr(VI)	۱۰/۴	۳۷/۰ ± ۰/۴
	NO ₃ ⁻	۱۰/۴	-

البته با توجه به مکانیسم فرایند استخراج گونه‌های آنیونی کروم(VI) در محیط اسیدی که به صورت تشکیل زوج یون می‌باشد عدم مزاحمت کاتیون‌ها قابل پیش‌بینی بود. همچنین در حضور آنیون نیترات تا غلظت ۱۰ برابر غلظت کروم اولیه هیچ مزاحمتی در استخراج یون‌های کروم مشاهده نشد. اما افزایش غلظت یون نیترات به ۱۰۰ برابر غلظت کروم اولیه باعث کاهش ۲۰ درصدی در استخراج یون کروم شد. لازم به یادآوری است که حضور گونه‌های کاتیونی و آنیونی تا جایی که باعث ۱۰ درصد خطا در میزان استخراج کروم گردد به‌عنوان معیاری برای مزاحمت در نظر گرفته شد.

کاربرد غشای مورد مطالعه در استخراج یون‌های کروم(VI) از نمونه‌های حقیقی آبی

به منظور ارزیابی کارایی غشای تهیه شده برای حذف کروم از نمونه‌های حقیقی، استخراج یون کروم از نمونه‌های پساب کارخانه آبکاری کروم، پساب کارخانه تولید شمش روی و نمونه آب چاه و آب قنات انجام شد. نمونه‌های آب قبل از استفاده توسط کاغذ صافی صاف شدند. به نمونه‌های آب چاه، آب قنات و پساب کارخانه روی، یون کروم(VI) با غلظت ۱۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد. با توجه به غلظت بالای کروم موجود در پساب کارخانه آبکاری کروم، غلظت کروم در آن پس از ۱۲۵۰۰ بار رقیق کردن اندازه‌گیری شد. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های آماده شده با غشای مورد مطالعه به مدت ۲۱ ساعت روی تکان دهنده اریتالی هم‌زده شدند. نتایج جدول ۷ نشان داد که این غشاء قادر به حذف یون‌های کروم(VI) از نمونه‌های پساب آبکاری کروم، آب چاه و آب قنات در یک مرحله استخراج و با کارایی بالایی می‌باشد.

جدول ۴- نتایج حذف کروم(VI) از محلول‌های رقیق شده با غشاء NPOE/DC18C6/PVC

حجم محلول (میلی‌لیتر)	غلظت کروم (میلی‌گرم بر لیتر)	درصد استخراج
۵۰	۱۰/۴	۵۷/۰ ± ۰/۱
۱۰۰	۵/۲	۴۸/۹ ± ۰/۳
۱۵۰	۳/۵	۲۸/۴ ± ۰/۱
۲۰۰	۲/۶	۲۷/۰ ± ۰/۳
۲۵۰	۲/۱	۲۶/۹ ± ۰/۳
۳۰۰	۱/۷	۲۴/۳ ± ۰/۱

جدول ۵- میزان استخراج برگشتی یون‌های کروم(VI) از درون غشاء بهینه

واکنشگر	غلظت (مول بر لیتر)	درصد استخراج برگشتی
سدیم هیدروکسید	۰/۱	۳۲/۳ ± ۰/۲
سدیم هیدروکسید	۰/۳	۱۲/۱ ± ۰/۱
سدیم هیدروکسید	۰/۵	۱۰/۳ ± ۰/۱
سدیم سولفیت	۰/۱	۴/۱ ± ۰/۳
سدیم تیو سولفات	۰/۱	۳/۰ ± ۰/۱
نیتریک اسید	۰/۱	-
سدیم نیترات	۰/۱	-
آمونیم استات	۰/۱	-

با یون کروم(VI) توسط ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های مختلف ارائه شده است. داده‌ها نشان دادند که سدیم هیدروکسید ۰/۱ مول بر لیتر بیشترین کارایی را در استخراج برگشتی دارد و با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید میزان استخراج برگشتی کاهش یافته است. علت این مشاهده را می‌توان مرتبط به فرایند دی‌هیدروکلرینه شدن PVC در محلول‌های بازی و تغییر در ساختار مکانیکی غشاء دانست [۴۱]. فرایند استخراج معکوس به‌طور متوالی با دو حجم ۵۰ میلی‌لیتری از سدیم هیدروکسید ۰/۱ مول بر لیتر نیز انجام شد اما بازیابی بیشتری از کروم(VI) حاصل نشد.

گزینه‌پذیری غشاء مورد مطالعه

گزینه‌پذیری غشای مورد مطالعه در استخراج کروم(VI) در حضور کاتیون‌های مس(II)، نیکل(II)، روی(II) و کادمیم(II) و آنیون نیترات بررسی شد. آزمایش‌های استخراج با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول کروم(VI) با غلظت ۱۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر که غلظت‌های مختلف ۱، ۱۰ و ۱۰۰ برابری یون‌های نامبرده نسبت به یون کروم، به آن افزوده شده بود، نشان داد که حضور این کاتیون‌ها حتی تا غلظت ۱۰۰ برابری غلظت کروم هیچ‌گونه مزاحمتی در استخراج یون‌های هدف در محیط هیدروکلریک اسیدی ایجاد نمی‌نماید (جدول ۶).

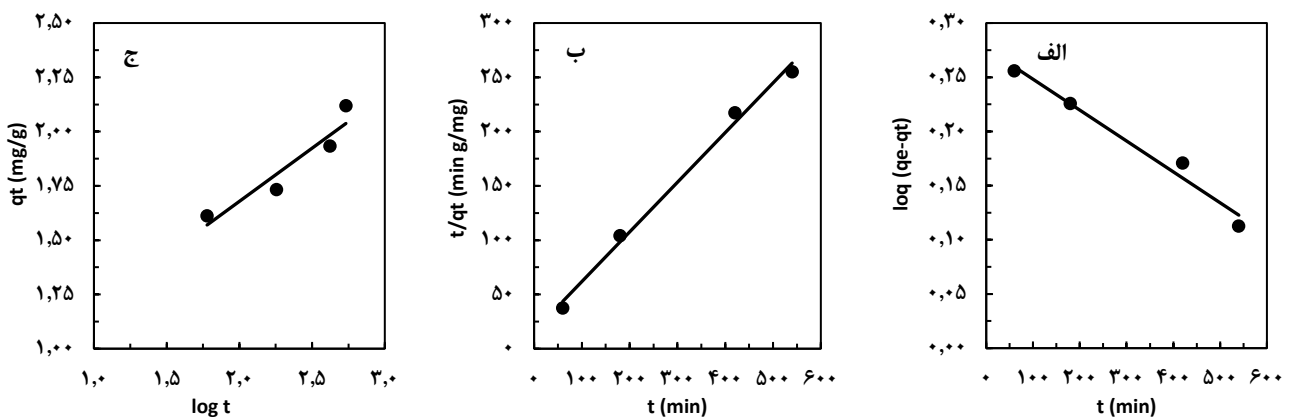
جدول ۷- درصد استخراج کروم(VI) از نمونه‌های آبی حقیقی با غشای NPOE/DC18C6/PVC با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۰/۴۵

درصد استخراج کروم(VI)	غلظت کروم(VI) (میلی گرم بر لیتر)		نمونه
	تزیق شده	واقعی	
۵۶/۴ ± ۱/۴	۱۰/۴	-	آب چاه
۵۶/۱ ± ۲/۲	۱۰/۴	-	آب قنات
۵۴/۸ ± ۱/۴	۱۰/۴	۰/۵۲	پساب کارخانه روی الف
۵۶/۰ ± ۲/۰	-	۳/۱۲	پساب کارخانه آبکاری کروم

الف طی دو مرحله آزمایش استخراج انجام شد. ب غلظت کروم در نمونه پساب کارخانه آبکاری پس از ۱۲۵۰۰ بار رقیق شدن می‌باشد.

جدول ۸- متغیرهای سینتیکی جذب به دست آمده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و ایلوویج در استخراج یون‌های کروم(VI)

مدل‌های سینتیکی	متغیرهای مورد ارزیابی	داده‌های مورد ارزیابی
شبه مرتبه اول	q_e (exp.) (mg/g)	۳/۴۱
	q_e (calc.) (mg/g)	۱/۸۹
	k_1 (1/min)	۰/۰۰۰۶۹
	R^2	۰/۹۷۴۳
شبه مرتبه دوم	q_e (calc.) (mg/g)	۲/۱۹
	k_1 (1/min)	۰/۰۰۱۲۹
	R^2	۰/۹۹۲۷
ایلوویج	a (mg/g min)	۲/۹۳
	$1/\beta$ (mg/g)	۴/۲۲
	R^2	۰/۹۹۱۹



شکل ۸- مدل‌سازی سینتیک جذب یون کروم(VI) بر روی غشاء با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵ از NPOE/DC18C6/PVC با استفاده از معادله‌های (الف) شبه مرتبه اول، (ب) شبه مرتبه دوم، (ج) ایلوویج

سینتیک فرایند استخراج

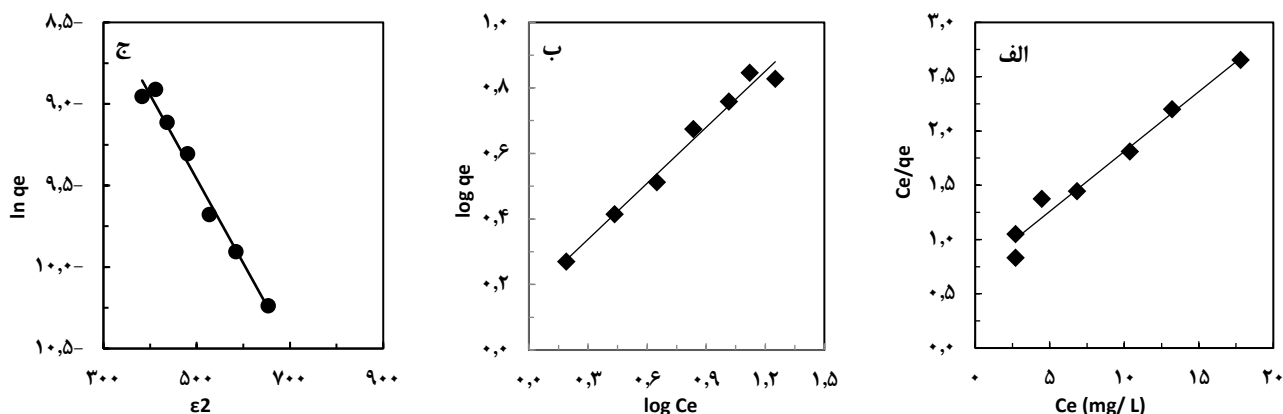
سینتیک فرایند جذب کروم(VI) توسط غشای منتخب با استفاده از معادله‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و معادله ایلوویج مورد آزمون قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. جدول ۸ نیز شامل متغیرهای سینتیکی ارزیابی شده توسط مدل‌های اشاره شده می‌باشد.

مطالعه سینتیک و هم‌دماهای فرایند

پلیمرهای غشایی درون گیر مشابه یک جاذب جامد در استخراج، حذف و انتقال گونه‌های مختلف آلی، فلزی و دارویی عمل می‌نمایند. لذا بررسی و مطالعه سینتیک و هم‌دما در فرایند استخراج توسط این غشاهای دارای اهمیت است [۴۲]. بنابراین مدل‌سازی سینتیکی و هم‌دما و محاسبه و ارزیابی پارامترهای مختلف حاصل از این مدل‌ها، به منظور کسب اطلاعات بیشتر در مورد برهم‌کنش این یون‌ها با غشاء انجام شد.

جدول ۹- ثابت‌های به‌دست آمده از هم‌دماهای جذبی لانگ‌مویر، فروندلیچ و D-R در استخراج یون‌های کروم(VI)

داده‌های مورد ارزیابی	متغیر	هم‌دما
۷/۰	$q_{m,exp.} (mg/g)$	لانگ‌مویر
۹/۰	$q_{m,cal.} (mg/g)$	
۰/۱۶	$b (L/mg)$	
۰/۱۱	R_L	
۰/۹۷۳۱	R^2	
۱/۴۷	$K_F ((mg/g)/(mg/L)^{1/n})$	فروندلیچ
۱/۷۵	n	
۰/۵۷	$1/n$	
۰/۹۷۸۸	R^2	
۰/۰۰۵۲	$\beta (mol^2/kJ)$	D-R
۰/۰۰۰۱	$q_{m,cal} (mmol/g)$	
۹/۸۰	$E (kJ/mol)$	
۰/۹۸۱۷	R^2	



شکل ۹- مدل‌سازی هم‌دمای جذب یون کروم(VI) بر روی غشاء با ترکیب درصد ۳۵/۲۰/۴۵ از NPOE/DC18C6/PVC با استفاده از معادله‌های D-R (الف) لانگ‌مویر، (ب) فروندلیچ، (ج) D-R

منتخب دارای استخراج کننده‌ی DC18C6، بررسی شدند. نمودارهای مربوط به توصیف رفتار جذبی یون‌های کروم(VI) با غشای مورد مطالعه و مقدار عددی ثابت‌های محاسبه شده و نیز مقدار ضریب هم‌بستگی (R^2) برای هر یک از هم‌دماها در شکل ۹ و جدول ۹ آورده شده است.

مقایسه ضرایب هم‌بستگی به‌دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از هم‌دماها می‌تواند به‌عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های تجربی و هم‌دماهای مذکور باشد. هر چند در اغلب موارد بررسی یکی از این معادله‌ها به‌عنوان تنها معادله‌ی مناسب به‌منظور توصیف و تفسیر هم‌دمای فرایند مشکل است. مطابق نتایج ارائه شده در شکل ۹ و جدول ۹ هم‌دمای D-R تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. این هم‌دما به‌طور معمول برای پیش‌بینی فیزیکی

ضرایب هم‌بستگی معادله‌های سینتیکی موجود در جدول نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه دوم نسبت به سایر مدل‌های استفاده شده تطابق بیشتری با داده‌های تجربی دارد. از طرفی مقدار محاسبه شده برای ظرفیت جذب غشاء ($q_{e,cal}$) که توسط مدل شبه مرتبه دوم به‌دست آمده نیز به مقدار ظرفیت جذب تجربی ($q_{e,exp}$) نزدیک‌تر می‌باشد که آن هم تایید کننده کارایی این مدل در توصیف داده‌های تجربی است. این نتیجه نشان می‌دهد که مرحله تعیین کننده سرعت در فرایند استخراج می‌تواند شیمیایی باشد.

بررسی و تعیین مدل توصیف کننده هم‌دمای فرایند استخراج

معادله‌های لانگ‌مویر، فروندلیچ، تمکین و D-R برای توصیف هم‌دمای فرایند و تایید بر هم‌کنش یون‌های کروم(VI) با غشای

نشان داد که محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مول بر لیتر بیشترین میزان استخراج برگشتی را دارد. عملکرد غشاء در غلظت‌های مختلف مورد آزمون قرار گرفت و مطابق نتایج، بیشینه ظرفیت غشاء ۷ میلی گرم از یون‌های کروم(VI) بر ۱ گرم از غشاء به‌طور تجربی تعیین شد. نتایج نشان داد که غشاء طراحی شده قادر به جداسازی کروم(VI) در محیط هیدروکلریک اسیدی از یون‌های مس(II)، نیکل(II)، روی(II) و کادمیم(II) حتی تا غلظت ۱۰۰ برابری غلظت کروم می‌باشد. همچنین معلوم شد که حضور آنیون نیترات تا ۱۰ برابر غلظت کروم اولیه در محیط، هیچ گونه مزاحمتی در استخراج یون کروم ندارد. این غشاء با موفقیت در استخراج یون‌های کروم(VI) از نمونه‌های آب چاه، آب قنات، پساب کارخانه تولید شمش روی و پساب کارخانه آب کروم کاری بکار گرفته شد. سینتیک و ایزوترم فرایند بررسی شدند و معلوم شد که معادله سینتیک شبه مرتبه دوم و همدمای D-R بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی دارند. مقایسه کلی گزینش پذیری، زمان لازم برای دستیابی به تعادل در فرایند استخراج، کارایی روش در نمونه‌های حقیقی و ظرفیت غشاء مورد مطالعه با سایر غشاهایی که برای حذف کروم(VI) از محلول‌هایی آبی بکار گرفته شده‌اند [۴۳، ۶] نشان از گزینش پذیری مناسب غشاء معرفی شده و کارایی آن در نمونه‌های حقیقی با ماتریس‌های مختلف دارد. زمان طولانی‌تر دستیابی به شرایط تعادلی و ظرفیت پایین‌تر، زمینه‌های مطالعاتی هستند که برای ادامه مطالعه حاضر و ارتقاء کیفی غشاء معرفی شده در کار حاضر می‌توانند مورد توجه باشند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۲۳

و شیمیایی بودن فرایند به‌کار گرفته می‌شود. میزان انرژی محاسبه شده از این هم‌دمای در محدوده $8 < E < 16$ kJ/mol قرار می‌گیرد که بیان‌گر آن است که فرایند جذب با مکانیسم جذب شیمیایی قابل توصیف است. R_L به‌دست آمده از هم‌دمای لانگ‌مویر که در محدوده $0 < R_L < 1$ می‌باشد، همچنین نشان‌دهنده آن است که فرایند جذب مطلوب است. مطلوب بودن فرایند به این معنی است که گونه استخراج شونده به‌شدت تمایل به جذب دارد. با توجه به داده‌های به‌دست آمده از مدل فروندلیچ، مقدار $1/n$ کوچک‌تر از ۱ نیز تایید کننده شیمیایی بودن فرایند می‌باشد [۳۶، ۴۲].

نتیجه‌گیری

استخراج کروم(VI) با غلظت ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر از محلول‌های آبی با غشاهای ساخته شده با نسبت‌های مختلفی از پلیمرهای پایه PVDF-HFP، PVC و CTA و استخراج کننده‌ی دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ بررسی شدند. غشاهای تهیه شده با نسبت ۴۵ درصد وزنی پلیمر PVC، ۲۰ درصد استخراج کننده DC18C6 و ۳۵ درصد نرم کننده NPOE هم از نظر خواص فیزیکی و پایداری مکانیکی و هم کارایی در استخراج یون‌های کروم(VI) به‌عنوان غشای بهینه انتخاب شدند. خواص فیزیکی و ویژگی‌های سطح این غشاها با اندازه‌گیری زاویه تماس و تصویر میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. پارامترهای مختلف موثر بر فرایند از جمله pH، نوع و غلظت الکترولیت و زمان استخراج در محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان استخراج ۵۷ درصد از ۵۰ میلی لیتر محلول شامل ۱۰/۴ میلی گرم بر لیتر کروم(VI) در محیط هیدرو کلریک اسید ۱/۲ مول بر لیتر و به مدت ۲۱ ساعت حاصل شد. مطالعات استخراج برگشتی برای انتخاب واکنش‌گر عاری‌ساز از غشاهای بارگذاری شده،

مراجع

- [1] Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J., [Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecul. Clin. Environ. Toxicol.*, 133: 133-164 \(2012\).](#)
- [2] Ahmed S.F., Kumar P.S., Rozbu M.R., Chowdhury A.T., Nuzhat S., Rafa N., Mahlia T.M., Ong H.C., Mofijur M., [Heavy Metal Toxicity, Sources, and Remediation Techniques for Contaminated Water and Soil. *Environ. Technol. Innov.*, 1: 102114 \(2022\).](#)
- [3] Sharma P., Singh S.P., Parakh S.K., Tong Y.W., [Health Hazards of Hexavalent Chromium \(Cr \(VI\)\) and Its Microbial Reduction. *Bioengineered*, 1: 4923-38 \(2022\).](#)

- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Priority List of Hazardous Substances, Division of Toxicology and Environmental Medicine, Atlanta (2019).
- [5] Hami Dindar M., Yaftian M.R., Hajihassani M., Rostamnia S., Refinement of Contaminated Water by Cr(VI), As(V) and Hg(II) Using N-donor Ligands Arranged on SBA-15 Platform; Batch and Fixed-bed Column Methods. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **67**: 325-337 (2016).
- [6] Bahrami S., Yaftian M.R., Najvak P., Dolatyari L., Shayani-Jam H., Kolev S.D., PVDF-HFP Based Polymer Inclusion Membranes Containing Cyphos® IL 101 and Aliquat® 336 for the Removal of Cr(VI) from Sulfate Solutions. *Sep. Purif. Technol.*, **250**: 117251 (2020).
- [7] Prasad S., Yadav K.K., Kumar S., Gupta N., Cabral-Pinto M.M., Rezanian S., Radwan N., Alam J., Chromium Contamination and Effect on Environmental Health and Its Remediation: A Sustainable Approaches. *J. Environ. Manag.*, **1(285)**: 112174 (2021).
- [8] Shrestha R., Ban S., Devkota S., Sharma S., Joshi R., Tiwari A.P., Kim H.Y., Joshi M.K., Technological Trends in Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **9(4)**: 105688 (2021).
- [9] Hussain S.T., Ali S.A.K., Removal of Heavy Metal by Ion Exchange Using Bentonite Clay. *J. Ecological Eng.*, **22(1)**: 104-111 (2021).
- [۱۰] اسدی، مهدی؛ آزرده، سهیلا؛ حذف یون فلزهای سنگین Cd^{2+} و Pb^{2+} از آب با نانو مواد متخلخل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۴)**: ۱۳ تا ۲۳ (۱۳۹۹).
- [11] Dolatyari L., Yaftian M.R., Rostamnia S., Th(IV)/U(VI) Sorption on Modified SBA-15 Mesoporous Materials in Fixed-Bed Column. *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(6)**: 115-125 (2017).
- [12] Sun Q., Wang W., Yang L., Huang S., Xu Z., Ji Z., Li Y., Hu Y., Separation and Recovery of Heavy Metals From Concentrated Smelting Wastewater by Synergistic Solvent Extraction Using a Mixture of 2-hydroxy-5-nonylacetophenone Oxime and Bis (2, 4, 4-trimethylpentyl)-phosphinic Acid. *Solv. Extr. Ion Exc.*, **36(2)**: 175-90 (2018).
- [13] Imdad S., Dohare R.K., A Critical Review on Heavy Metals Removal Using Ionic Liquid Membranes From the Industrial Wastewater. *Chem. Eng. Process -Process Intensif.*, **173**: 108812 (2022).
- [14] Chen L., Wu Y., Dong H., Meng M., Li C., Yan Y., Chen J., An Overview on Membrane Strategies for Rare Earths Extraction and Separation. *Sep. Purif. Technol.*, **197**: 70-85 (2018).
- [15] Han A., Zhang H., Sun J., Chuah G.K., Jaenicke S., Investigation into Bulk Liquid Membranes for Removal of Chromium(VI) From Simulated Wastewater. *J. Water Process Eng.*, **17**: 63-69 (2017).
- [16] Hajilou E., Yaftian M. R., Dolatyari, L., Selective Emulsion Liquid Membrane Extraction of Cu(II) Mediated by a Schiff Base Ligand, *Iran. Chem. Chem. Eng.*, **40(6)**: 2008-2018 (2021).
- [17] Zante G., Boltoeva M., Masmoudi A., Barillon R., Trébouet D., Supported Ionic Liquid and Polymer Inclusion Membranes for Metal Separation. *Sep. Purif. Rev.*, **51(1)**: 100-16 (2022).

- [18] Zulkefeli N.S.W., Weng S.K., Halim N.S.A., [Removal of Heavy Metals by Polymer Inclusion Membranes](#). *Curr. Pollut. Rep.*, **4**: 84–92 (2018).
- [19] Saik Su G., Morad N., Ismail N., Rafatullah M., [Developments in Supported Liquid Membranes for Treatment of Metal-Bearing Wastewater](#). *Sep. Purif. Rev.*, **51(1)**: 38-56 (2022).
- [20] Keskin B., Zeytuncu-Gökoğlu B., Koyuncu I., [Polymer Inclusion Membrane Applications for Transport of Metal Ions: A Critical Review](#). *Chemosphere*, **279**: 130604 (2021).
- [21] Nghiem L.D., Mornane P., Potter I.D., Perera J.M., Cattrall R.W., Kolev S.D., [Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes \(PIMs\)](#). *J. Membr. Sci.*, **281(1-2)**: 7-41 (2006).
- [22] Almeida M.I.G.S., Cattrall R.W., Kolev S.D., [Recent Trends in Extraction and Transport of Metal Ions Using Polymer Inclusion Membranes \(PIMs\)](#). *J. Membr. Sci.*, **415**: 9-23 (2012).
- [23] Almeida M.I.G.S., Cattrall R.W., Kolev S.D., [Polymer Inclusion Membranes \(PIMs\) in Chemical Analysis - A Review](#). *Anal. Chim. Acta*, **987**: 1-14 (2017).
- [24] Özbek O., Isildak Ö., Gürdere M.B., Cetin A., [The Use of Crown Ethers as Sensor Material in Potentiometry Technique](#). *Org. Commun.*, **14(3)**: 228-239 (2021).
- [25] Fan Y., Li Y., Shu X., Wu R., Chen S., Jin Y., Xu C., Chen J., Huang C., Xia C., [Complexation and Separation of Trivalent Actinides and Lanthanides by a Novel DGA Derived from Macrocyclic Crown Ether: Synthesis, Extraction, and Spectroscopic and Density Functional Theory Studies](#). *ACS Omega*, **6(3)**: 2156-66 (2021).
- [26] Golcs Á., Bezúr L., Huszthy P., Tóth T., [Liquid-Liquid Extraction and Facilitated Membrane Transport of Pb²⁺ Using a Lipophilic Acridono-Crown Ether as Carrier](#). *J. Incl. Phenom. Macro.*, **99(1)**: 117-29 (2021).
- [27] Zouhri A., Ernst B., Burgard M., [Bulk Liquid Membrane for the Recovery of Chromium\(VI\) From a Hydrochloric Acid Medium Using Dicyclohexano-18-crown-6 as Extractant-Carrier](#). *Sep. Sci. Technol.*, **34**: 1891-1905 (1999).
- [28] Walkowiak W., Bartsch R., Kozłowski C., Gega J., Charewicz W., Amiri-Eliasi B., [Separation and Removal of Metal Ionic species by Polymer Inclusion Membranes](#). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **246**: 643-650 (2000).
- [29] Ulewicz M., Walkowiak W., [Removal of Zn\(II\), Cd\(II\) and Pb\(II\) Using Polymer Inclusion Membrane Transport with Proton Ionizable DB-16-C-5 crown Ethers](#). *Physicochem. Probl. Mi.*, **40**: 185-194 (2006).
- [30] Ulewicz M., Sadowska K., Biernat J.F., [Facilitated Transport of Zn\(II\), Cd\(II\) and Pb\(II\) Across Polymer Inclusion Membranes Doped with Imidazole Azocrown Ethers](#). *Desalination*, **214**: 352-364 (2007).
- [31] Ulewicz M., Lesinska U., Bochenska M., Walkowiak W., [Facilitated Transport of Zn\(II\), Cd\(II\) and Pb\(II\) Ions Through Polymer Inclusion Membranes with Calix \[4\]-Crown-6 Derivatives](#). *Sep. Purif. Technol.*, **54**: 299-305 (2007).

- [32] Mohapatra P., Lakshmi D., Bhattacharyya A., Manchanda V., Evaluation of Polymer Inclusion Membranes Containing Crown Ethers for Selective Cesium Separation from Nuclear Waste Solution. *J. Hazard. Mater.*, **169**: 472-479 (2009).
- [33] Yaftian M.R., Almeida M.I.G., Cattrall R.W., Kolev S.D., Selective Extraction of Vanadium(V) from Sulfate Solutions into a Polymer Inclusion Membrane Composed of Poly (Vinylidene fluoride-co-Hexafluoropropylene) and Cyphos® IL 101. *J. Membr. Sci.*, **545**: 57-65 (2018).
- [34] Marczenko Z., Balcerzak M., "Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis", Elsevier, 159-166 (2000).
- [۳۵] شعبانی، محسن، بررسی سینتیک جذب رنگدانه اسید آبی ۲۶۰ روی نانو لوله‌های کربنی چند دیواره با استفاده از برازش خطی و غیرخطی و تعیین انرژی فعال‌سازی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۴): ۲۵ تا ۳۴** (۱۳۹۹).
- [36] Dolatyari L., Yaftian M.R., Rostamnia S., Removal of Uranium(VI) Ions from Aqueous Solutions Using Schiff base Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica Materials. *J. Environ. Manag.*, **169**: 8-17 (2016)
- [37] Ghaderi N., Dolatyari L., Kazemi D., Sharafi H.R., Shayani-Jam H., Yaftian M.R., Application of a Polymer Inclusion Membrane Made of Cellulose Triacetate Base Polymer and Trioctylamine for the Selective Extraction of Bismuth(III) from Chloride Solutions. *Appl. Polymer Sci.*, **139**: 51480 (2021).
- [38] Sena M.M., Scarminio I.S., Collins K.E., Collins C.H., Speciation of Aqueous Chromium(VI) Solutions with the Aid of Q-mode Factor Analysis Followed by Oblique Projection. *Talanta*, **53**: 453-461 (2000)
- [39] Onac C., Alpoguz H.K., Akceylan E., Yilmaz M., Facilitated Transport of Cr(VI) Through Polymer Inclusion Membrane System Containing Calix [4] Arene Derivative as Carrier Agent. *J. Macromol. Sci. A*, **50**: 1013-1021 (2013).
- [40] Parinejad M., Yaftian M.R., A Study on the Removal of Chromium(VI) Oxanions from Acid Solutions by Using Oxonium Ion-Crown Ether Complexes as Mobile Carrier Agents. *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **26(4)**: 19-27 (2007).
- [41] Bonggotgetsakul Y.N.N., Cattrall R.W., Kolev S.D., Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solutions with a PVC-Based Polymer Inclusion Membrane (PIM) Containing Cyphos® IL 104. *Membranes*, **5**: 903-914 (2015).
- [42] Mahanty B., Mohapatra P., Raut D., Das D., Behere P., Afzal M., Polymer Inclusion Membranes Containing N, N, N', N'-tetra (2-ethylhexyl) Diglycolamide: Uptake Isotherm and Actinide Ion Transport Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**: 3237-3246 (2015).
- [43] Gherasim C.V., Bourceanu G., Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using a Polyvinyl-Chloride Inclusion Membrane: Experimental Study and Modelling. *Chem. Eng. J.*, **220**: 24-34 (2013).