

نشریه تابش و فناوری هسته‌ای، سال دوم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۴

سنتز و شناسایی نانو الیاف ETS-10/PAN

غلامرضا زارعی^۱، علی مالکی فارسانی^{۲*}، امیر حیدری^۳، مسعود نصیری^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲ استادیار، سازمان انرژی اتمی ایران، شرکت پسمانداری صنعت هسته‌ای ایران، تهران، ایران

^۳ مربی، سازمان انرژی اتمی ایران، شرکت پسمانداری صنعت هسته‌ای ایران، تهران، ایران

^۴ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱/۲۹ - تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۳/۲۳)

چکیده

نانوالیاف ETS-10/PAN (*Engelhard Corporation titanosilicate number 10/polyacrylonitrile*) به عنوان یک مبادله کننده کامپوزیتی برای جذب فلزات سنگین سنتز و بهینه شد. چندین پارامتر در تهیه این جاذب، بررسی و در نهایت سایز نانوالیاف حدودا به ۷۵ نانومتر رسید. ساختار بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) شناسایی و اندازه گیری منافذ و نسبت سطح به حجم جاذب با استفاده از آنالیز BET انجام شد.

* تهران، شرکت پسمانداری هسته‌ای ایران، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶

پست الکترونیکی: amirheydari110@gmail.com

کلمات کلیدی: نانوالیاف، پلی‌اکریلونیتریل، ETS-10، تبادل یونی

۱. مقدمه

های طبیعی و سنتزی بسیاری را مورد آزمایش قرار داده‌اند [۱۱].

در این بین استفاده از مبادله گرهای کامپوزیتی به علت کارایی قابل توجه در این زمینه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در مبادله کننده های یونی کامپوزیتی، تبادل گر یون با یک ماده پیوند دهنده آلی یا معدنی ترکیب می شود. با این روش ذراتی با اندازه بزرگتر و استحکام مکانیکی بالاتر تهیه می شود. یکی از جدیدترین پلیمرهایی که به عنوان پیوند دهنده به کار رفته است، پلی اکریلونیتریل (PAN) می باشد [۱۲]. مهمترین ویژگی های پلی اکریلونیتریل که سبب می شوند این ترکیب به عنوان یکی از بهترین پیوند دهنده های آلی برای سنتز کامپوزیت ها معرفی شود عبارتند از: خواص دانه سازی مطلوب، ایجاد نیروی چسبندگی قوی با مواد معدنی و پایداری شیمیایی بالا [۱۳]، استفاده از مبادله گر معدنی ETS-10 (Engelhard Corporation titanosilicate number 10) نیز به منظور حذف فلزات سنگین به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده است. خواص منحصر به فرد ساختاری و پتانسیل بالا برای جذب، مقاومت در برابر تابش و پایداری شیمیایی خوب از جمله ویژگی های این تیتانوسیلیکات کریستالی متخلخل است [۱۴]. چندین روش برای تولید نانو الیاف کامپوزیتی وجود دارند که یکی از این روش ها الکتروریسی است. عوامل مختلفی بر روی این فرایند تاثیرگذار می باشند، از جمله: وزن مولکولی پلیمر، ویسکوزیته محلول، ولتاژ اعمالی، قطر سوزن، فاصله ریسندگی و...

فلزات سنگین رها شده در محیط زیست، به دلیل سمی بودن و ماندگاری در محیط، تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامت انسان به شمار می روند [۱]. آلودگی محیط زیست بوسیله فلزات سنگین، سالیان زیادی است که معضلی جدی قلمداد شده و توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب نموده است [۲]. این قبیل آلوده کننده ها، در صورت ورود به بدن به دلیل قابلیت پیوند به پروتئین ها، جذب شده و می توانند باعث تغییر ساختار سلول ها و اختلال عملکرد آن ها شوند [۳]. حذف و بازیافت یون های فلزی از محیط زیست دو پیامد مثبت به همراه خواهد داشت. اول اینکه از آلوده شدن محیط زیست جلوگیری شده و خطر آن را برای بشر برطرف می کند. از طرف دیگر با بازیافت یون های فلزی می توان آن ها را دوباره وارد چرخه صنعت کرده و از آن ها بهره برد [۴]. بنابراین به دلیل شاخص های اقتصادی و محیط زیستی، حذف و بازیابی این یون های فلزات سنگین از پسمان های صنعتی اهمیت زیادی دارد [۵].

روش های مختلفی همچون تبادل یونی، رسوب دهی شیمیایی، استخراج با حلال، اسمز معکوس، الترافیلتراسیون، جذب و الکترودیالیز برای حذف این یون های فلزی به کار می - روند [۶-۱۰]. هر کدام از این روش ها دارای معایب و مزایای خاص خود هستند. فرآیند تبادل یونی به دلیل اقتصادی بودن، سادگی عملیات و بازده بالای آن، یکی از محبوب ترین روش - های حذف یون های فلزات سنگین به شمار می رود. امروزه محققان زیادی در این زمینه مشغول فعالیت هستند و مبادله گر-

داخل یک بالن ۳ دهانه، به محلول ۰,۴ گرم پرسولفات آمونیوم و ۰,۲۸ گرم تیوسولفات سدیم در ۴۰ میلی لیتر آب خالص، چند گرم اکریلونیتریل می افزایند. ترکیب فوق در حالیکه به شدت همزده می شود، مدت ۴ ساعت داخل حمام آبی به دمای ۴۰ درجه سانتی گراد قرار داده می شود. پلی اکریلونیتریل رسوب یافته به فرم پودر با کیف بوختر صاف می شود. عمل شست و شو تا حذف کامل یون سولفات ادامه می یابد. پلیمر حاصل در اتو خلاء به دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک و سپس توزین می شود.

۲,۴. تهیه نانوالیاف ETS-10/PAN

برای تولید محلول ETS-10/PAN ابتدا مقداری پلی اکریلونیتریل را در ۲۵ میلی لیتر حلال دی متیل سولفوکسید، با دور rpm ۲۷۰ حل می کنیم. این عمل را بطور آهسته انجام می دهیم تا پلیمر به طور یکنواخت حل گردد. از طرفی مقداری جاذب را نیز در ۲۵ میلی لیتر حلال دی متیل سولفوکسید به طور جداگانه و به مدت ۲ ساعت حل می نماییم. در نهایت هر دو محلول را با هم مخلوط کرده و هم میزنیم و در دستگاه التراسونیک قرار می دهیم تا نانو ذرات به طور کاملاً همگن در محلول پخش شود. در نهایت محلول پلیمری را با سرنگ مخصوص در دستگاه الکتروریس قرار می دهیم. تحت اختلاف پتانسیل ۲۰ کیلو ولت، دبی محلول برابر با ۱,۵ میلی لیتر در ساعت و قرار دادن سوزن در فاصله ۸ سانتی متری صفحه جمع کننده، نانوالیاف بدست آمد.

۳. بخش تجربی

مقایسه مورفولوژی با درصدهای مختلف جاذب با استفاده از میکروسکوب الکترونی روبشی مطالعه شده و نتایج آن در اشکال ۱ و ۲ بدست آمده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش درصد نانو ذرات، قطر نانو الیاف تولیدی نیز افزایش

در این مطالعه ما به سنتر ETS-10 پرداخته و آن را اصلاح نموده ایم. سپس پلی اکریلونیتریل را سنتر و با جاذب ETS-10 بوسیله الکترواسپینگ به صورت نانو الیاف در می آوریم. در نهایت ساختار آن را بوسیله SEM, EDAX و BET، بررسی می نماییم.

۲. بخش تجربی

۲,۱. مواد و دستگاه ها

مواد شیمیایی مورد استفاده همگی با خلوص تجزیه ای و محصول شرکت مرک یا آلد ریچ بوده اند.

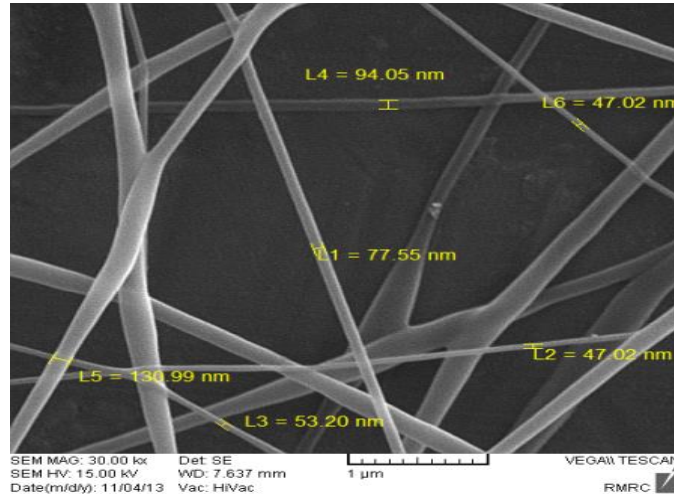
دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips 1800 PW، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\ TESCAN و دستگاه BET برای تعیین سطح ویژه مدل Quantachrome NOVA 2200e، دستگاه های مورد استفاده در این پژوهش بوده اند.

۲,۲. تهیه مبادله کننده یونی معدنی ETS-10

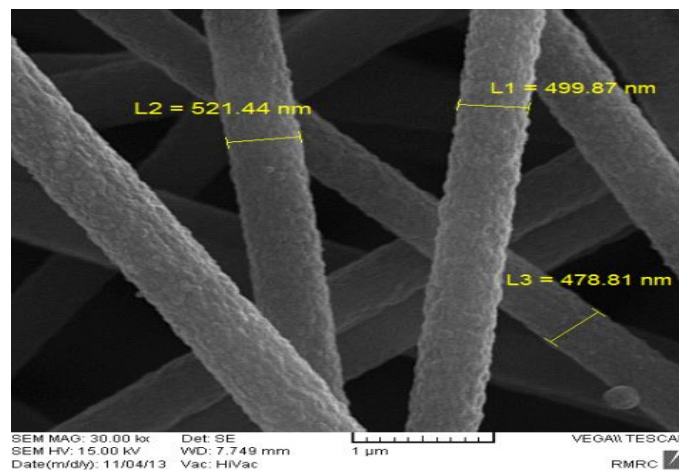
کریستال های ETS-10 به روش هیدروترمالی و با استفاده از TiO_2 به عنوان منبع تیتانیوم بدست آمدند. برای آماده کردن ۳۵,۰۶ گرم ژل، ۱۲,۳ گرم محلول سدیم سیلیکات با ۱۶,۵ گرم آب مقطر همزده می شود تا همگن شود. ۰,۸۶ گرم پتاسیم کلرید، ۱,۱ گرم پتاسیم فلوراید و ۳,۵ گرم سدیم کلرید به مخلوط در حالی که به شدت همزده می شود، اضافه می شود تا یک ژل غلیظ شفاف به دست آید. در نهایت ۰,۸ گرم تیتانیوم دی اکسید به آن اضافه و همزده می شود. سپس محصول به اتوکلاو منتقل و در دمای ۲۳۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. بعد از این مدت، اتوکلاو از آن خارج و به طور ناگهانی سرد می شود. محصول به دست آمده با آب مقطر چندین بار شسته شده و در دمای اتاق خشک می گردد.

۲,۳. تهیه PAN

یافته است که علت اصلی این امر، افزایش ویسکوزیته محلول پایه، افزایش کشش سطحی محلول و افزایش چگالی محلول می باشد که همه این عوامل در زمان انجام فرایند الکترورسی بر روی مورفولوژی نانوالیاف اثر گذاشته و افزایش قطر آن ها را در برخواهد داشت.



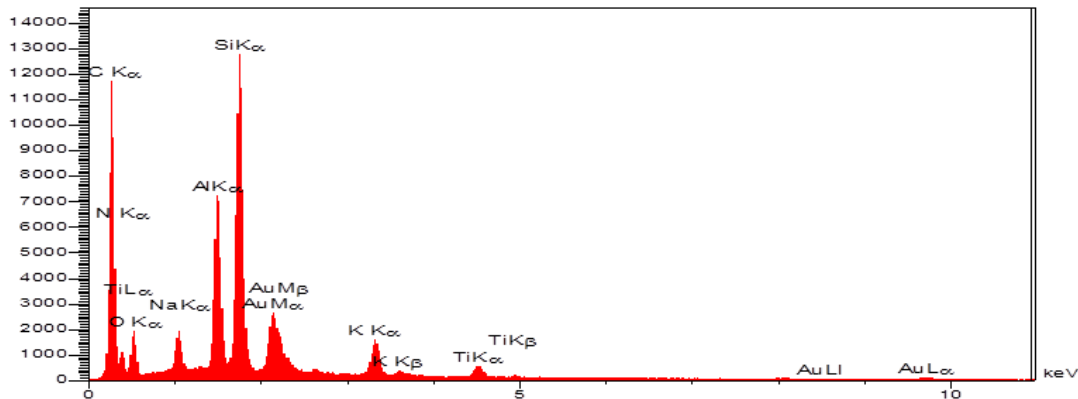
شکل ۱. تصویر SEM برای نانوالیاف ETS-10/PAN 5%



شکل ۲. تصویر SEM برای نانوالیاف ETS-10/PAN 10%

تجزیه عنصری نانوالیاف نشان داد که درصد عناصر کربن، نیتروژن، سیلیس، تیتانیوم به عنوان عناصر اصلی سازنده جاذب به ترتیب ۶،۶۹، ۵۱،۲۰، ۴،۳ و ۲۵،۰ می باشد (شکل ۳).

با استفاده از آنالیز BET می توان سطح اندازه منافذ و حجم حفره های نانوالیاف را به دست آورد. برای نانوالیاف تهیه شده، سطح الیاف به روش محاسباتی BJH، ۱۳۲،۰۳ متر مربع در هر گرم جاذب به دست آمده است. حجم حفره ها نیز ۰،۳۶ میلی لیتر در هر گرم جاذب بدست آمده است. نتایج



شکل ۳. ترکیب تشکیل دهنده نانو الیاف ETS-10/PAN

۴. نتیجه گیری

ETS-10 به طور مناسب در محلول پایه پخش گردیده اند و این باعث می شود تا دسترسی یون های فلزی به سایت های فعال جذب افزایش یابد. از طرفی تخلخل بالا در الیاف سنتز شده، باعث می شود که مقاومت در برابر انتقال جرم کاهش یابد. آنالیز BET نشان می دهد که ساختار این جاذب میکرومتخلخل می باشد. مطابق نتایج این آنالیز، اندازه منافذ، حجم منافذ و سطح ویژه جاذب به ترتیب برابر با ۱،۰۱ نانومتر، ۰،۳۶ میلی لیتر بر گرم و ۱۳۲،۰۳ متر مربع بر گرم به دست آمده است.

سنتر نانو الیاف ETS-10/PAN به پارامترهای مختلفی از جمله وزن مولکولی پلیمر، ویسکوزیته محلول، ولتاژ اعمالی، قطر سوزن و فاصله ریسندگی بستگی دارد. تغییر در هر یک از این شرایط منجر به تولید الیافی با اندازه های مختلف می شود. کوچکترین اندازه الیاف در حدود ۷۵ نانومتر، زمانی که درصد وزنی جاذب ۵٪، ولتاژ اعمالی ۲۰ کیلوولت، فاصله سوزن تا صفحه جمع کننده در حدود ۸ سانتی متر و دبی خروجی از سوزن ۱،۵ میلی لیتر بر ساعت بود، بدست آمد. همچنین با توجه به آنالیز SEM مشخص گردید که نانو ذرات

مراجع

- [4] D. Chen, A. K. Ray, Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor. *Chem. Eng. Sci.* 56, 1561-1570, 2001.
- [5] P. Yin, Q. Xu, R. Qu, G. Zhao, Y. Sun, Adsorption of transition metal ions from aqueous solutions onto a novel silica gel matrix inorganic-organic composite material, *Hazard Mater*, 173, 710-716, 2010.
- [6] V. I. Ajiwe, I. E. Anyadiegwu, Recovery of silver from industrial wastes, cassava solution effects. *Sep Purif Technol*, 89-92, 2000.
- [1] H. G. Seiler, A. Sigel, H. Sigel, Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds. New York, *Marcel Dekker*, 1998.
- [2] M. H. Yu, Environmental Toxicology, Biological and Health Effects of Pollutants. Boca Raton, *CRC Press*, 2005.
- [3] E. Browning, Toxicity of Industrial Metals, *Butterworths*, London, 1961.

- Na⁺/Cu²⁺, Na⁺/Cd²⁺ and Na⁺/Pb²⁺. *Micropor. Mesopor Mater.* 61, 137–146, 2003.
- [12] C. Song, T. Wang, Y. Qiu, H. Chang, Effect of carbonization atmosphere on the structure changes of PAN carbon membranes. *J Porous Mater.* 16, 197-203, 2009.
- [13] Y. Liang, L. Ji, B. Guo, Z. Lin, Y. Yao, Preparation and electrochemical characterization of ionic-conducting lithium /polyacrylonitrile submicron fiber-based lithium-ion battery separators. *Power Sources*, 196, 436-41, 2001.
- [14] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S.P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, Structure of the microporous titanosilicate ETS-10, *Nature*, 367, 347–367, 1994.
- [7] J. R. Liu, K. T. Valsaraj, I. Devani, R. D. Delaune, Immobilization of Hg(II) by Mackinawite (FeS). *Hazard Mater.* 157, 432-440, 2008.
- [8] M. M. Matlock, B. S. Howerton, J. D. Robertson, D. A. Atwood, (). Gold Ore Column Studies with a New Mercury Precipitant, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5278-5282, 2002.
- [9] J. Barron-Zambrano, S. Laborie, P. Viers, M. Rakib, G. Durandj, Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation-ultrafiltration and electrolysis, *Memb Sci.* 229, 179-186, 2004.
- [10] B. R. Reddy, D. N. Priya, Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272, *Power Sources*, 161, 1428-1432, 2006.
- [11] R. Petrus, J. Warchol, Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of

Journal of Radiation and Nuclear Technology / Vol. 2 / No. 2 / summer 2015

Synthesis and characterization of Nano-fibers ETS-10 / PAN

G. Zarei¹, A. Maleki Farsiani^{2,*}, A. Heidary², M. Nasiri⁴

1. *M.Sc. Student, School of Chemical engineering, Semnan University, Semnan, Iran*
2. *Assistant Professor, Iran Radioactive Waste Management Company, Atomic Organization of Iran, Tehran, Tehran, Iran*
3. *M.Sc., Iran Radioactive Waste Management Company, Atomic Organization of Iran, Tehran, Tehran, Iran*
4. *Assistant Professor, School of Chemical engineering, Semnan University, Semnan, Iran*

** Corresponding author's Email: amirheydari110@gmail.com*

(Received: 18/6/2015 - Accepted: 14/4/2015)

ABSTRACT

In this paper, Nano fibers (Engelhard Corporation titanasilicate number 10 / polyacrylonitrile) ETS-10 / PAN, as a composite exchanger to absorb heavy metals, were synthesized and optimized. Several parameters were affected on this absorption. Results show that the optimization sizes of the Nano fibers are about 75 nanometers. Structures were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDAX). Furthermore, identification and measurement of the pore and absorbent surface to volume ratio was performed with BET analysis.

Keywords: *Nanofibers, Polyacrylonitrile, ETS-10, Ion Exchange*