

## بازیابی کبالت (II) به وسیله غشای درون پلیمری حاوی دی نونیل نفتالن سولفونیک اسید

سعید علمدار میلانی<sup>۱\*</sup>، حسین ابوالقاسمی<sup>۲</sup>، محمد شیرزاد<sup>۳</sup>

۱- پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

(milani.said@gmail.com)

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران (hoab@ut.ac.ir)

۳- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران (mshirzad@ut.ac.ir)

### مشخصات مقاله

### چکیده

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۰ بهمن ۱۳۹۲

دریافت پس از اصلاح: ۱۱ اردیبهشت ۱۳۹۳

پذیرش نهایی: ۲۰ اردیبهشت ۱۳۹۳

#### کلمات کلیدی:

بازیابی

کبالت (II)

غشای درون پلیمری

دی نونیل نفتالن سولفونیک اسید

سینتیک

بازیابی کبالت (II) از محلول‌های آبی با استفاده از غشای درون پلیمری حاوی دی-نونیل نفتالن سولفونیک اسید (DNNSA) به عنوان حامل، و نرم‌سازهای مختلف بررسی شد. مقدار حامل در غشا به عنوان یک پارامتر مهم در بازیابی یون کبالت مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت و مقدار بهینه‌ی آن ۱۵٪ وزنی به دست آمد. پس از بررسی میزان بازیابی کبالت (II) با غشاهای مختلف ساخته شده با ۴ نرم‌ساز دی‌اکتیل آدیپات، دی‌اکتیل فتالات، تری‌اتیل فسفات، تری‌بوتیل فسفات، در مدت ۸ ساعت، دی‌اکتیل آدیپات به عنوان مؤثرترین نرم‌ساز انتخاب شد. ساختار غشا با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) بررسی و نشان داده شد که اجزای غشا از طریق برهم-کنش‌های غیرکووالانسی به هم می‌پیوندند. میزان بازیابی یون کبالت با افزایش سرعت هم‌زدن فازها تا ۲۰۰ دور بر دقیقه، افزایش یافته و سپس به یک مقدار تقریباً ثابتی رسید. نتایج آزمایش‌های بررسی اثر pH در بازه‌ی ۳ تا ۷/۵، مقدار بهینه‌ی pH فاز دهنده را برابر ۵ به دست داد. هم‌چنین داده‌های سینتیکی با معادله‌ی سینتیکی درجه‌ی اول به خوبی برازش شدند.

## ۱- مقدمه

کبالت جزو فلزات سنگین، و سمی است. عنصر کبالت تنها یک ایزوتوپ پایدار دارد ( $^{60}\text{Co}$ ). از این عنصر ۲۸ ایزوتوپ پرتوزا نیز شناسایی شده است که پایدارترین آن‌ها  $^{60}\text{Co}$  با نیم-عمر ۵,۲۷۱۴ سال است.  $^{60}\text{Co}$  یک محصول فعال‌سازی مؤلفه‌های ساختاری رآکتور است [۱-۲] که از طریق واکنش‌های  $^{60}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$  و  $^{60}\text{Ni}(p, n)^{60}\text{Co}$  تولید و در نتیجه در نیروگاه‌های هسته‌ای و در پس‌آب‌های آن یافت می‌شود. این ایزوتوپ در خاک‌های اسیدی به سرعت پخش و به راحتی از طریق آب و خاک در زنجیره‌ی غذایی موجودات زنده وارد شده و با توجه به نیم-عمر نسبتاً طولانی-اش آثار مخربی بر روی محیط زیست دارد [۳] و قبل از دفع نهایی یا رهاسازی پس‌مانده‌های مایع در طبیعت، باید از آن‌ها حذف شود. جداسازی رادیونوکلیدهای خطرناک علاوه بر فراهم کردن شرایط عملیاتی مطمئن و مناسب، در صورت نیاز می‌تواند امکان استفاده‌ی مجدد از این رادیونوکلیدها را فراهم نماید؛ از  $^{60}\text{Co}$  در دستگاه‌های رادیوتراپی در بیمارستان‌ها، رادیوگرافی، ابزارهای ضخامت‌سنجی، استریلیزه کردن بعضی از مواد غذایی (پاستوریزه کردن سرد) و ... استفاده می‌شود [۴].

غشاهای درون‌پلمیری<sup>۱</sup> فیلمی نازک و انعطاف‌پذیراند که از سه مؤلفه‌ی پلیمر، حامل (استخراج‌کننده) و یک نرم‌ساز تهیه می‌شوند [۵]. در غشاهای درون‌پلمیری، حامل در ساختاری پلیمری قرار می‌گیرد که بدین‌گونه نیاز به حلال‌های آتش‌زا و سمی به عنوان رقیق‌کننده از بین می‌رود؛ علاوه بر این، قرارگیری حامل در ساختار پلیمری سبب کاهش تراوش آن به فاز میدا یا مقصد خواهد شد و در نتیجه، اتلاف عامل استخراج‌کننده که معمولاً سمی و خورنده هستند، کاهش می‌یابد [۶]. نقش نرم‌ساز، نفوذ بین مولکول‌های پلیمر و «خنثی‌سازی» گروه‌های قطبی پلیمر با گروه‌های قطبی خود یا صرفاً افزایش فاصله بین مولکول‌های پلیمر و در نتیجه کاهش قدرت نیروهای بین مولکولی است [۷]. نیروهای بین مولکولی مختلفی که بین مولکول‌های غشا کنش دارند، مسئول خواص سیستم غشا، مانند نفوذ پذیری، پایداری مکانیکی و گرمایی و رسانایی الکتریکی هستند [۸].

کوزلولوسکی و همکاران (۲۰۰۵) کاربرد پلیمر آب‌گریز بتا-سیکلودکسترین ( $\beta\text{-CD}$ )<sup>۲</sup> به عنوان حامل درشت‌حلقه‌ای در جداسازی یون‌های فلزی ( $\text{Co(II)}$ ،  $\text{Ni(II)}$ ،  $\text{Cu(II)}$ ) و

$\text{Zn(II)}$  با استفاده از غشای درون‌پلمیری  $\text{ONPPE}^{\text{F}} + \text{CTA}^{\text{T}}$  را بررسی و گزارش نمودند که انتقال تسهیل شده از طریق غشاهای درون‌پلمیری بر پایه‌ی پلیمر ( $\beta\text{-CD}$ ) روش مؤثری برای جداسازی و بازیابی یون‌های فلزی ( $\text{Co(II)}$ ،  $\text{Ni(II)}$ ،  $\text{Cu(II)}$ ) و  $\text{Zn(II)}$  از پس‌آب‌های صنعتی و فاضلاب‌ها است (ضریب بازیابی  $\text{Cu(II)}$  بیش از ۸۰٪ و ترتیب‌پذیری  $\text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)}$  بود). آن‌ها در این مطالعه، تنها اثر غلظت حامل بر فرایند جداسازی یون‌های فلزی را بررسی و مقدار بهینه‌ی آن را ۰/۰۱ مول برلیتر گزارش نمودند، و نشان دادند که افزایش ۳، ۷-دی‌نونیل‌نفتالین-۱-سولفونیک اسید<sup>۵</sup> (DNNSA) به غشا حاوی پلیمر ( $\beta\text{-CD}$ )، در فرایند غشایی نقش عامل سینرژتیکی را ایفا می‌کند [۹].

کوزلولوسکی و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه‌ی دیگری [۱۰]، جداسازی رادیوایزوتوپ‌های کبالت-۶۰، سزیم-۱۳۷ و استرانسیم-۹۰ با استفاده از انتقال رقابتی آن‌ها از طریق غشای درون‌پلمیری حاوی اسیدهای آلی فسفردار را مورد مطالعه و بررسی قرار داده، ضریب بازیابی  $\text{Sr(II)}$  و  $\text{Cs(I)}$  را، به ترتیب، برابر با ۲/۱٪ و ۵/۵٪ به دست آوردند در حالی که ضریب بازیابی کبالت ۸۶/۱٪ بود. آن‌ها در این مطالعه، تنها اثر پارامتر زمان بر فرایند جداسازی یون‌های فلزی را مورد بررسی قرار داده و گزارش نمودند که ضریب تغلیظ برای  $\text{Co(II)}$  به طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر و برای زمان‌های آزمایش ۴۸ و ۷۲ ساعت، به ترتیب، برابر ۶/۵۱ و ۸/۴۳ بود.

در دو مقاله‌ی دیگر [۱۱، ۵]، کوزلولوسکی و همکاران (۲۰۰۷، ۲۰۰۹)، انتقال رقابتی رادیوایزوتوپ‌های کبالت-۶۰، سزیم-۱۳۷ و استرانسیم-۹۰ از طریق غشاهای درون‌پلمیری  $\text{ONPPE}^{\text{F}} + \text{CTA}^{\text{T}}$  و  $\text{NPPE}^{\text{F}}$  حاوی دی‌نونیل‌نفتالین-سولفونیک اسید را بررسی و ترتیب‌پذیری آن‌ها را  $\text{Co(II)} > \text{Cs(I)} > \text{Sr(II)}$  گزارش نمودند؛ آن‌ها در این مطالعه تنها به بررسی اثر متغیرهای غلظت حامل و زمان انتقال پرداخته و ضریب بازیابی  $\text{Co(II)}$ ،  $\text{Cs(I)}$  و  $\text{Sr(I)}$  برای غلظت بهینه‌ی ۰/۵ مول بر لیتر حامل و زمان انتقال ۷۲ ساعت را، به ترتیب، ۹۸، ۹۱ و ۵۱٪ گزارش نمودند.

با وجود بررسی‌های انجام شده به ویژه به وسیله‌ی کوزلولوسکی و همکاران در خصوص جداسازی کبالت (II)، به ویژه، جداسازی و انتقال رقابتی رادیونوکلیدهای کبالت-۶۰،

<sup>3</sup> Cellulose Triacetate

<sup>4</sup> o-NitroPhenyl Pentyl Ether

<sup>5</sup> Dinonyl-naphthalenesulfonic Acid

<sup>6</sup> 2-NitroPhenyl Pentyl Ether

<sup>1</sup> Polymer Inclusion Membrane (PIM)

<sup>2</sup>  $\beta$ -cyclodextrin

## ۲-۲-۱- مشخصه‌یابی غشاهای تهیه شده

برخی ویژگی‌های ساختاری غشاهای تهیه شده، با استفاده از طیف سنج تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FTIR) مدل وکتور ۲۲ ساخت شرکت بروکر توصیف شدند. طیف‌ها در بازه-ی عدد موج ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  به دست آورده شدند.

## ۲-۲-۳- آزمایش‌های بازیابی کبالت (II)

آزمایش‌های بازیابی با استفاده از یک سلول دو محفظه‌ای تفکیک شده به وسیله‌ی غشا به دو فاز مبدا (فاز دهنده) و مقصد (فاز پذیرنده) انجام شد. مساحت سطح مؤثر غشا  $7/54$  سانتی‌متر مربع بود. سلول (نشان داده شده در شکل ۱) دست‌ساز و از استیل بود. یکی از محفظه‌ها (فاز مبدا) با ۸۰ میلی‌لیتر محلول کبالت (II)، و دیگری (فاز مقصد) با ۸۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید با قدرت اسیدی متفاوت از فاز مبدا (معادل ۱ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید) پر می‌شد. آزمایش‌ها در دمای محیط، با درصدهای وزنی حامل ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵، نرم سازه‌های دی‌اکتیل آدیپات، دی‌اکتیل فتالات، تری‌اتیل فسفات، تری‌بوتیل فسفات، در pHهای ۳، ۴، ۵، ۵/۸ و ۶/۵ فاز دهنده، انجام و فازهای مبدا و مقصد با استفاده از هم‌زن‌های مکانیکی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه (به جز مواردی که غیر از این ذکر شده است) هم زده شدند.

تغییرات غلظت کبالت (II) در فاز مبدا در فاصله‌های زمانی مختلف با استفاده از طیف سنج نشر نوری- پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری شد. درصد بازیابی کبالت (II) از فاز مبدا چنین محاسبه شد:

$$\text{Recovery}\% = \left[ \frac{C_t - C_i}{C_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $C_t$  و  $C_i$  به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت در زمان  $t$  یون کبالت (II) در فاز مبدا برحسب میلی‌گرم بر لیتر است. سینتیک انتقال در غشاهای درون پلیمری به صورت یک واکنش درجه‌ی اول نسبت به یون فلزی توصیف می‌شود [۱۲]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i}\right) = -kt \quad (2)$$

که در آن  $k$ ، ثابت سرعت واکنش ( $\text{s}^{-1}$ ) و  $t$  زمان انتقال (S) است. برای به دست آوردن ثابت سرعت واکنش، نمودار  $\ln(C_t/C_i)$  بر حسب  $t$  رسم شد.

سزیم-۱۳۷ و استرانسیم-۹۰ از طریق غشاهای درون پلیمری، تا کنون پارامترهای مؤثر بر بازیابی و انتقال کبالت (II) به طور جامع و کامل مورد مطالعه و بررسی قرار نگرفته‌اند و نیاز به پژوهش‌های گسترده‌تر بیش از پیش احساس می‌شود.

هدف این مطالعه، ارزیابی توانایی غشاهای مایع پلیمری تهیه شده با چهار نرم ساز متفاوت از نرم‌سازهای استفاده شده در مراجع، برای بازیابی یون‌های کبالت (II) از محلول‌های اسیدی و انتقال آن‌ها به محلول‌های دیگری با قدرت اسیدی متفاوت و بررسی اثر متغیرهای فرایندی و ساختاری مؤثر بر فرایند بازیابی و انتقال در سیستم‌های تک جزیی بود.

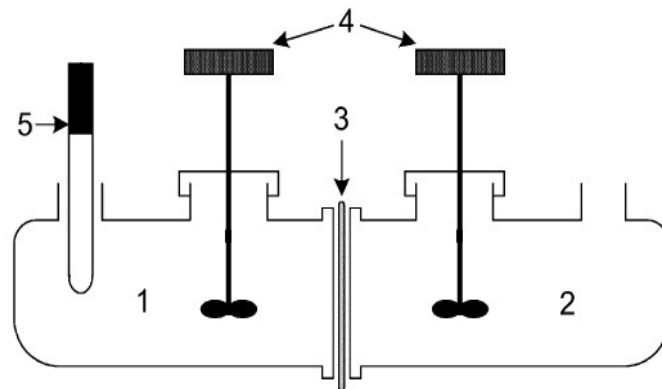
## ۲- مواد و روش کار

### ۲-۱- مواد

از نمک کبالت کلرید شش آبه ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، ساخت شرکت مرک، به عنوان ماده‌ی اولیه‌ی کبالت برای آماده سازی محلول‌ها استفاده شد. دی‌کلرومتان، هیدروکلریک اسید، بیس (۲- اتیل‌هگزیل) آدیپات، بیس (۲- اتیل‌هگزیل) فتالات، تری‌بوتیل فسفات از شرکت مرک تهیه شدند. پلیمر سلولز تری‌استات از شرکت فلوکا و نرم‌ساز تری‌اتیل فسفات محصول شرکت آلد ریچ بود. تمامی معرف‌ها دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و همه‌ی محلول‌ها با آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند.

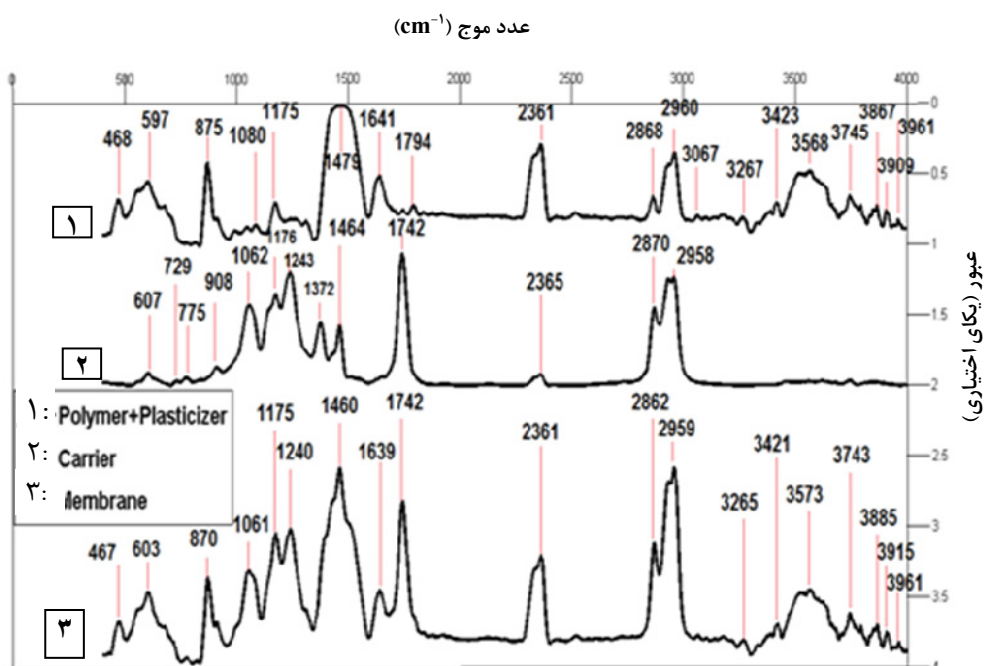
### ۲-۲- ساخت غشا

ابتدا مقدار معینی از پلیمر سلولز تری استات در حدود ۲۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان حل شد. در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری جداگانه مقدار مشخصی از حامل در ۱۵ میلی‌لیتر حلال حل و با هم‌زن مغناطیسی حدود ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس نرم‌ساز به این محلول اضافه شد. برای اطمینان از همگن شدن، محلول پس از حدود ۱۰ دقیقه هم‌زدن، به مدت ۲ دقیقه در دستگاه فراآوایی قرار داده شد. سرانجام این محلول به محلول پلیمر اضافه و به مدت ۶۰ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا کاملاً همگن شود. آن‌گاه محلول نهایی در یک کریستالیزاتور به قطر ۹ سانتی‌متر وارد و اجازه داده شد تمام حلال تبخیر شود. غشای باقی مانده، از کف کریستالیزاتور با دقت جدا و در هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار ذخیره شد.



شکل ۱: سیستم بازیابی و انتقال یون فلزی؛

۱- فاز مبدأ، ۲- فاز مقصد، ۳- غشا، ۴- پرهی همزن، ۵- دماسنج و حفره‌ی نمونه‌گیری



شکل ۲. طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز غشا و مؤلفه‌های ساختاری آن.

تنها برهم‌کنش‌های ضعیف، یعنی، واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی بین مؤلفه‌های سازنده‌ی غشا وجود دارد [۱۳-۱۵].

### ۳-۲- تأثیر پارامترهای مؤثر بر بازیابی یون‌های کبالت (II)

#### ۳-۲-۱- تأثیر غلظت حامل

نتایج آزمایش‌های بررسی اثر غلظت حامل بر فرایند بازیابی یون‌های کبالت (II) در شکل ۳ نشان داده شده است. در این شکل به وضوح دیده می‌شود که یک غلظت بهینه برای حامل وجود دارد که در آن میزان انتقال یون فلزی بیشینه است. بالاتر از این غلظت، میزان انتقال کاهش می‌یابد.

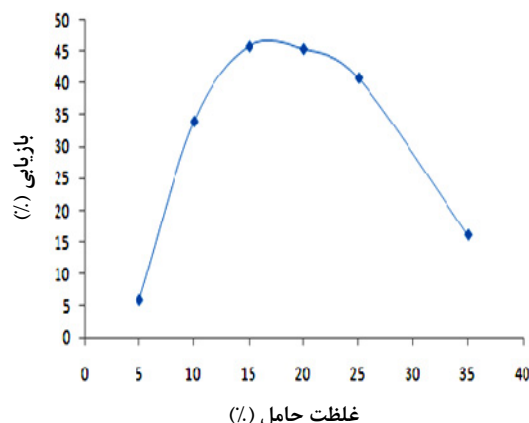
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصات غشاها

طیف‌های تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز ترکیب (پلیمر+ نرم-ساز)، حامل تنها، و غشای کامل (پلیمر+ نرم‌ساز+ حامل) در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. به وضوح دیده می‌شود که قله‌های واقع در  $1742\text{cm}^{-1}$  و  $1641\text{cm}^{-1}$ ، و در ورای  $3000\text{cm}^{-1}$  طیف (پلیمر+ پلاستیک‌ساز)، و قله‌های با عدد موج  $1062\text{cm}^{-1}$  و  $1061\text{cm}^{-1}$  در طیف غشای کامل (پلیمر+ نرم‌ساز+ حامل) موجود بوده و تقریباً تغییر نیافته‌اند. لذا نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز تشکیل پیوند کووالانسی بین مؤلفه‌های غشا را تأیید نمی‌کند و



شکل ۴. تغییر درصد بازیابی کبالت با سرعت هم‌زدن فازها.



شکل ۳. تغییر درصد بازیابی کبالت بر حسب غلظت حامل در غشا

جدول ۱. تاثیر نرم‌سازهای مختلف بر بازیابی کبالت (II)

بازیابی (%)	ثابت دی‌الکتریک	گران‌روی (cp)	نرم‌ساز
۳۶٫۳۶	۴٫۰	۱۳٫۷	دی‌اکتیل آدیپات (DOA)
۸٫۹۸	۵٫۱	۷۸	دی‌اکتیل فتالات (DOP)
۱۲٫۵۹	۱۳٫۲۰	۱٫۶	تری‌اتیل فسفات (TEP)
۲۹٫۵۱	۷٫۹۵	۳٫۸۰	تری‌بوتیل فسفات (TEP)

کاتیون تاثیر می‌گذارد. نرم‌سازهایی که قطبیت بسیار بالایی دارند ممکن است پروتونه شده و خود با کاتیون وارد واکنش شوند. ثابت دی‌الکتریک بالای نرم‌ساز تشکیل کمپلکس یون فلزی-نرم‌ساز را امکان‌پذیر می‌سازد که از نفوذ کاتیون در غشا می‌کاهد. لذا، گران‌روی نسبتاً بالا و ثابت دی‌الکتریک نسبتاً پایین نرم‌ساز دی‌اکتیل آدیپات در غشا درون پلیمری انتقال کاتیون را متمایز می‌سازد. در واقع، بالاترین کارایی برای دی‌اکتیل آدیپات، که دارای پایین‌ترین ثابت دی‌الکتریک است، فراهم شده است.

### ۳-۲-۳- تاثیر سرعت هم‌زدن فازها

نتایج حاصل از آزمایش‌های بررسی اثر سرعت هم‌زدن فازها در گستره‌ی ۱۰۰ تا ۳۰۰ دور بر دقیقه در شکل ۴ نشان داده شده است. به وضوح دیده می‌شود که با افزایش سرعت هم‌زدن فازها تا ۲۰۰ دور بر دقیقه، میزان بازیابی کبالت به صورت تقریباً خطی افزایش یافته و سپس تقریباً ثابت مانده است.

با افزایش سرعت هم‌زدن فازها، مقاومت انتقال جرم کاهش یافته و فرایند انتقال یون تسهیل می‌شود [۶، ۱۸]. با افزایش سرعت هم‌زدن فازها از ۲۰۰ به ۳۰۰ دور بر دقیقه،

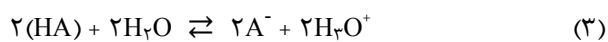
واضح است که با افزایش مقدار حامل، تعداد جای‌گاه‌های فعال در سطح غشا افزایش می‌یابد و این امر انتقال یون‌های کبالت را تسهیل و میزان انتقال را بیش‌تر می‌کند. کاهش درصد بازیابی یون کبالت، با افزایش بیش‌تر درصد حامل احتمالاً به دلیل افزایش گران‌روی در غشا است که نفوذپذیری کمپلکس یون فلزی-حامل را محدود می‌سازد. در غلظت‌های بالای حامل در غشا، مولکول‌ها به تدریج در غشای گران‌رو نامتحرک می‌شوند. فاصله‌ی بین مولکول‌های مجاور کاهش می‌یابد و تنها حرکت نوسانی امکان‌پذیر می‌شود. راوت و همکاران به نتایج کاملاً مشابهی در بازیابی سزیم از محلول‌های اسیدی دست یافتند [۱۶]. نتایج مشابهی را نیز کبیچه-سانهاجی و همکاران برای انتقال یون‌های کادمیم (II) گزارش نموده‌اند [۱۳]. در آزمایش‌های بعدی، غلظت حامل در مقدار ۱۵٪ ثابت نگه داشته شد.

### ۳-۲-۲- اثر نرم‌ساز

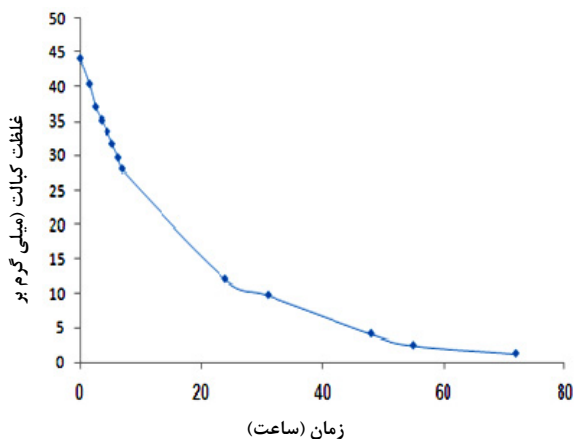
نتایج حاصل از آزمایش‌های بررسی اثر نرم‌سازهای مختلف دی‌اکتیل آدیپات، دی‌اکتیل فتالات، تری‌اتیل فسفات، تری‌بوتیل فسفات، بر فرایند بازیابی کبالت (II) در جدول ۱ نشان داده شده است. تفاوت‌های مشاهده شده در بازیابی می‌تواند به وسیله‌ی خواص فیزیکی، به ویژه گران‌روی و ثابت دی‌الکتریک توصیف شود. ثابت دی‌الکتریک نرم‌ساز پتانسیل شیمیایی تقسیم یون فلزی در درون غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۷]. ثابت دی‌الکتریک نرم‌ساز بر نیروی جفت‌شدگی کاتیون-حامل در سطح غشا و هم‌چنین بر واجذب

رابطه‌ی (۲) انتظار می‌رود، خطی است که با مقدار بالای ضریب هم‌بستگی ( $R^2 > 0.99$ ) تأیید شد.

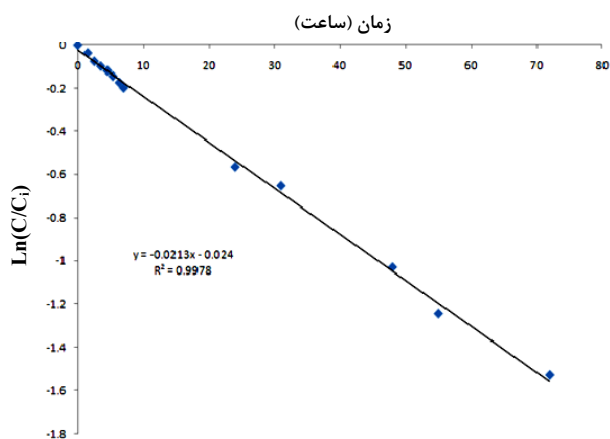
بنابراین می‌توان واکنش‌های استخراج را چنین نوشت:



در نتیجه واکنش کلی این است



شکل ۵. تغییرات غلظت کاتیون در فاز مبدا با زمان.



شکل ۶. نمودار تغییرات  $\ln(C/C_i)$  با زمان.

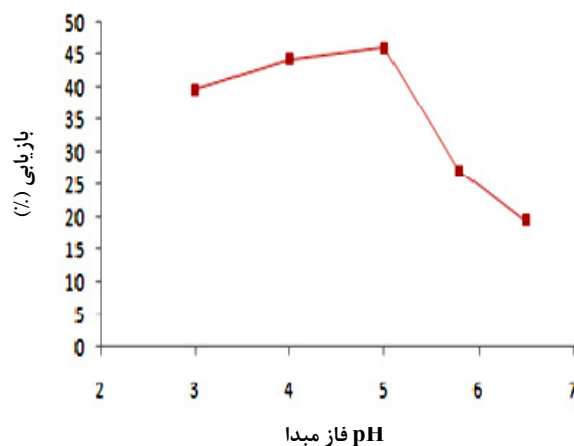
### ۴-۳- پایداری غشا

تکرارپذیری فرایند بازیابی یون کبالت (II) با غشا درون پلیمری حاوی دی‌نونیل‌نفتالین‌سولفونیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. در یک رشته آزمایش بازیابی، همان غشا در ۱۰ اندازه‌گیری تکراری، هرکدام به مدت ۸ ساعت و هر ۲۴ ساعت مورد استفاده قرار گرفت. نتایج پایداری غشا در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس اطلاعات این جدول، میزان بازیابی

میزان بازیابی کبالت در عمل تنها حدود ۱٪ افزایش یافت. این پدیده به این صورت تفسیر می‌شود که در غشا، دیگر جای‌گاه خالی برای واکنش با کاتیون‌ها وجود ندارد. در حقیقت مقدار حامل در غشا محدود است. وقتی نرخ هم‌زدن فازها افزایش می‌یابد، تمام جای‌گاه‌های موجود در سطح غشا با کاتیون واکنش می‌دهند و دیگر جای‌گاهی برای واکنش دادن با کاتیون‌های حاضر در سطح غشا باقی نمی‌ماند و به همین دلیل، مقدار بازیابی کاتیون ثابت می‌ماند. در آزمایش‌های بعدی، سرعت هم‌زدن فازها، ۲۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد.

### ۳-۲-۴- اثر pH فاز مبدا

نتایج آزمایش‌های بررسی اثر pH در شکل ۵ نشان داده شده است. در این شکل به وضوح دیده می‌شود که درصد بازیابی کبالت تا pH برابر با ۵ افزایش و سپس به شدت کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند به تشکیل شکل‌های هیدروکسیدی کمتر قابل استخراج فلز با DNNSA نسبت داده شود.



شکل ۷. درصد بازیابی کبالت به صورت تابعی از pH فاز مبدا.

### ۳-۳- سینتیک استخراج کبالت (II)

آزمایش‌های انتقال در شرایط بهینه‌ی به‌دست آمده انجام، تغییرات غلظت یون کبالت در فاز مبدا و تغییرات  $\ln(C_t/C_i)$  با زمان، به ترتیب، در شکل‌های ۶ و ۷ رسم، و مقدار  $k$  از نمودار  $\ln(C_t/C_i)$  برحسب زمان (شکل ۷) برابر  $h^{-1}$  ۰.۲۸ محاسبه شد.

رابطه‌ی تغییرات  $\ln(C_t/C_i)$  با زمان، استفاده شده برای ترسیم داده‌های به دست آمده در این مقاله، همان‌طور که از

- [2] McMillan, J. W., (1964) The analysis of stainless-steel neutron-activation products by combined group separation and  $\gamma$ -ray spectrometry, *Analyst*, 89, 594-598.
- [3] Chandra Sekhar, K., Kamala, C. T., Chary N. S., Anjaneyulu, Y., (2003) Removal of Heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, *International Journal of Mineral Process*, 68, 37-45.
- [4] Nikfar, S., A. Milani S., Mirkhani S., (2009) Removal of Sr(II) from aqueous solutions by using Bentonite as a natural adsorbent, *Spring Meeting & 5th Global Congress on Process Safety*.
- [5] C.A. Kozłowski, W. Walkowiak, W. Pellowski, (2009) Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes, *Desalination*, 242, 29-37.
- [6] S.D. Kolev, M.S.J. Alexander, W.C. Robert, (2013) Mathematical modeling of the extraction of uranium(VI) into a polymer inclusion membrane composed of PVC and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of membrane science*, 425-426 169-175.
- [7] Sears J. K., Darby J. R., (1982) *The Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1174.
- [8] Rodríguez de San Miguel E., Hernández-Andaluz A.M., Bañuelos J.G., Saniger J.M., Aguilar J.C., de Gyves J., (2006) LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. 1. Composition-performance relationships through membrane characterization and solubility diagrams, *Material Science Engineering, A*, 434, 30.
- [9] Cezary A. Kozłowski, Tomasz Girek, Władysław Walkowiak, Jacek J. Koziol, (2005) Application of hydrophobic  $\beta$ -cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes, *Separation and Purification Technology*, 46, 136-144.
- [10] Cezary A. Kozłowski, Jolanta Kozłowska, Witalis Pellowski, Władysław Walkowiak, (2006) Separation of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids, *Desalination*, 198, 141-148.
- [11] Cezary A. Kozłowski, Władysław Walkowiak, (2007) Competitive transport of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes across polymer inclusion membranes with DNNS, *Journal of Membrane Science*, 297, 181-189.
- [12] Danesi P.R., (1984-85) Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Separation Science and Technology*, 19, 857.
- [13] Kebiche-Senhadjji O., Mansouri L., Tingry S., Seta P., Benamora M., (2008) Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *Journal of membrane science*, 310, 438-445.
- [14] Arous O., Kerdjoudj H., Seta P., (2004) Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *Journal of membrane science*, 241, 177-185.
- [15] Gherrou A., Kerdjoudj H., Molinari R., Seta P., Dirlioli E., (2004) Fixed site plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *Journal of membrane science*, 228, 149

کبالت تغییر چندانی نکرد و در طیف تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FTIR) نشانه‌ای که حاکی از تضعیف یا تغییر ساختار غشا باشد، مشاهده نشد.

جدول ۲. رابطه بین بازیابی کبالت (II) و اندازه‌گیری‌های تکراری

شماره‌ی چرخه	بازیابی (%)
۱	۴۵٫۹
۲	۴۵٫۵
۳	۴۳٫۸
۴	۴۴٫۰
۵	۴۴٫۲
۶	۴۴٫۰
۷	۴۳٫۹
۸	۴۴٫۲
۹	۴۳٫۶
۱۰	۴۳٫۵

#### ۴. نتیجه‌گیری

آزمایش‌های بازیابی کبالت (II)، توانایی غشای درون پلیمری تهیه شده بر پایه‌ی دی‌نونیل نفتالن سولفونیک اسید (DNNS)، نرم ساز دی اکتیل امین (DOA) و پلیمر سلولز تری استات (CTA)، و کاربردپذیری فرایند غشایی به عنوان یک گزینه‌ی موفقیت آمیز برای حذف یون‌های کبالت (II) از محلول‌های آبی را تأیید نمود. از نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FTIR) مشخص شد که مؤلفه‌های ساختاری غشا از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی یکی می‌شوند. آزمایش‌ها، غلظت بهینه‌ی حامل دی‌نونیل نفتالن-سولفونیک اسید (DNNS) را ۱۵٪ وزنی، دی اکتیل آدیپات را به عنوان کارآترین نرم‌ساز از میان چهار نرم ساز متفاوت بررسی شده، pH بهینه‌ی فاز مبدا برای انتقال مؤثر یون‌های کبالت (II) را برابر ۵ و سرعت بهینه‌ی هم‌زدن فازها را ۲۰۰ دور بر دقیقه به دست داد. تحت این شرایط میزان بازیابی و انتقال یون‌های کبالت (II) در مدت زمان ۸ و ۷۲ ساعت، به ترتیب، ۴۵٫۸٪ و ۹۷٪ به دست آمد. هم‌چنین، داده‌های سینتیکی بازیابی و انتقال یون‌های کبالت (II) با معادله‌ی سینتیکی درجه‌ی اول به خوبی برازش شدند.

#### مراجع

- [1] Kyo-Youn Kim, Ha-Young Kim, Gyu-Hong Rho, Dong-Seong Sohn, (2011) Preliminary Estimation of Long-lived Activation Products in the Reactor Structures of SMART, *Progress in nuclear science and technology*, 1, 24-27.

- solvents. *Bull. Chemical Society of Japan*, 64, 3059–3062.
- [18] Alexander M., John St., Robert W., Kolev S. D., (2012) Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of membrane science*, Vol. 409-410, pp. 242-250.
- [16] D.R. Raut, P. Kandwal, G. Rebello, P.K. Mohapatra, (2012) Evaluation of polymer inclusion membranes containing calyx[4]-bis-2,3-naphto-crown-6 for Cs recovery from acidic feeds: Transport behavior, morphology and modeling studies, *Journal of membrane science*, 17-26, 407-408.
- [17] Huang Y.H., Chen C.H., Kuo J.K., (1991) Chromium (VI) complexation with tri-iso-octylamine in organic



## Recovery of Cobalt (II) through a Polymer Inclusion Membrane Based on Di Nonyl Naphthalene Sulfonic Acid

Saeid milani<sup>1,\*</sup>, Hossein Abolghassemi<sup>2</sup>, Mohammad Shirzad<sup>3</sup>

1- Institute of Nuclear Science and Technology, Nuclear Energy Organization of Iran  
(milani.said@gmail.com)

2- Faculty of Chemical Engineering, University of Tehran (hoab@ut.ac.ir)

3- Faculty of Chemical Engineering, University of Tehran (mshirzad@ut.ac.ir)

---

### ABSTRACT

Recovery of cobalt(II) from aqueous solution by polymer inclusion membrane with dinonyl-naphthalenesulfonic acid (DNNSA) as the ion carrier and plasticized with 4 different plasticizer was investigated. Carrier concentration as an important parameter in recovery efficiency was studied and the membrane composed of 15% (wt/wt) of carrier was found to be the most efficient. The studies included effects of nature of plasticizers. Transport across membranes plasticized with dioctyl adipate, dioctyl phthalate, triethyl phosphate, tributyl phosphate in 8 hours were investigated and dioctyl adipate was selected as the best. The FTIR characterization showed that the membrane constituents remains as pure substance after synthesis. Recovery of cobalt(II) ions increased with increasing of rate of mixing up to 200 rpm and after that became constant. The effect of pH on recovery was investigated between 3-7.5 and the most efficient pH was 5. Finally, the kinetics was studied with optimized parameters by investigation of cobalt concentration of source phase as a function of time and were found to follow first-order kinetics.

---

### ARTICLE INFO

Article history

Received: January 30, 2014

Revised: May 01, 2014

Accepted: May 10, 2014

---

Key words:

Recovery

Cobalt(II)

Polymer Inclusion Membrane

Di nonyl naphthalene sulfonic  
Acid (DNNSA)

Kinetics

---

All right reserved.

---

\* Corresponding author