

جامدسازی آلاینده فلز سنگین سرب توسط نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی

وحیدرضا اوحدی^{۱*}، پارسا مهاجری^۲ و محمد امیری^۳

^۱ استاد گروه مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا و عضو هیئت علمی وابسته گروه عمران، دانشکده فنی دانشگاه تهران

^۲ دانشجوی کارشناسی مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

^۳ استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان، دانشکده مهندسی، گروه عمران، بندرعباس

(دریافت: ۹۶/۴/۱۲، پذیرش: ۹۶/۱۲/۸، نشر آنلاین: ۹۶/۱۲/۹)

چکیده

جامدسازی آلاینده‌های فلز سنگین به عنوان یکی از روش‌های دفن آلاینده‌های زیست‌محیطی و ممانعت از انتقال آن‌ها شناخته شده است. در سال‌های اخیر در موضوع اندرکنش نانومواد و آلاینده‌های زیست‌محیطی تحقیقات محدودی صورت گرفته است، اما در زمینه فرایند اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین و نانوکپسول‌ها تحقیقات قابل توجهی انجام نشده است. هدف این تحقیق ارائه و توسعه روشی برای تولید نانوکپسول چند منظوره و تعیین قابلیت این نانومواد در جذب و نگهداری آلاینده‌های زیست‌محیطی است. برای دستیابی به این هدف، ابتدا به تولید دو نوع نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول‌های باردار پرداخته شد. سپس قابلیت جذب آلاینده فلز سنگین توسط نانوکپسول‌های فوق مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفته است. در این پژوهش دو جاذب رسی کائولینیت و نانورس کلوزایت Na^+ به عنوان نمونه شاهد انتخاب شده است. با انجام آزمایش‌های زیست‌محیطی شامل جذب اتمی، pH و تهیه تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، فرایند اندرکنش نانوکپسول‌های فراوری شده، نانورس کلوزایت Na^+ و نمونه کائولینیت با آلاینده فلز سرب مطالعه شده است. بر اساس نتایج پژوهش حاضر نانوکپسول‌های پلیمری و نانوکپسول پلیمری باردار از طریق فرایند تبادل کاتیونی و کپسوله کردن آلاینده، به ترتیب قابلیت نگهداری بیش از ۶۵٪ و ۷۸٪ آلاینده فلز سنگین سرب را در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil داشته‌اند. در حقیقت قابلیت نگهداری آلاینده در نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی و پلیمری باردار به ترتیب بیش از ۲ برابر و ۲/۶ برابر جاذب رسی کائولینیت کربنات‌دار بوده است. نتایج تحقیق حاضر حاکی از آن است که نانو مواد فوق قابلیت مناسبی در کاربرد به عنوان جاذب و جامدسازی آلاینده‌های فلز سنگین سرب را دارا می‌باشند.

کلیدواژه‌ها: نانوکپسول‌های پلیمری، جامدسازی، نانورس، فلز سنگین سرب، SEM.

۱- مقدمه

Amiri و Ouhadi و ۲۰۱۱، Gupta و Krishna و ۲۰۰۸، Lines و ۲۰۰۸، Guozhong و Glen و ۲۰۰۷، Sevim و همکاران، ۲۰۰۵).

به کارگیری مواد با ساختارهای بر پایه ابعاد نانومتری، پژوهشگران را به سمت توسعه و ارائه راه‌حل‌های نویدبخش برای تولید محصولات برتر در آینده، رهنمون ساخته است (Lines، ۲۰۰۸). لایه‌های نازک و ساختارهای چند لایه، نمونه‌هایی از دستاوردهای نانو تکنولوژی است. ساخت و کنترل نانوساختار برای اجزاء تشکیل دهنده ساختاری و کاربردهای چند منظوره، عامل کلیدی برای توسعه مواد پیشرفته به شمار می‌رود (Lines، ۲۰۰۸). کاربرد فناوری نانو از کاربرد عناصر پایه نشأت می‌گیرد. هر کدام

وجود شیرابه‌های حاوی آلاینده‌های فلز سنگین در بسیاری از پروژه‌های صنعتی، نیاز واقعی به راه‌حل‌های اجرایی و اقتصادی برای حفظ ایمنی و پاکیزگی محیط زیست را ایجاد کرده است. در واقع با توجه به افزایش میزان آلاینده‌های فلز سنگین در سال‌های اخیر، نیاز به ارائه روش‌های مناسب و بهینه برای دفن مهندسی زباله‌های مختلف وجود دارد. اما شاید، مهم‌ترین چالش، تعیین مبانی نظری و مکانیزم عملکرد این روش‌ها است. از سوی دیگر با درک دقیق و گسترده فرایند رفتاری از سیستم و ارزیابی سیستم از دیدگاه نانو و میکروساختار می‌توان به مکانیزم دقیق کنترل تحرک آلاینده‌ها در محیط دست یافت (Ouhadi و همکاران،

* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۹۱۲-۱۰۷-۲۰۴۲

در سه دهه گذشته فرایند جامدسازی و تثبیت به عنوان فن-آوری ممانعت از انتقال آلاینده‌ها به لایه‌های زیرین خاک و آب‌های زیرزمینی به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است. فرایند تثبیت و جامدسازی با محصور کردن آلاینده فلز سنگین در مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی، جذب آلاینده و جداسازی ترکیبات مشخصی از ماده آلاینده، ترکیبات پایدارتری از ماده زائد می‌سازد (Ouhadi و همکاران، ۲۰۰۹؛ Chen و همکاران، ۲۰۰۹؛ Park، ۱۹۹۹).

از سوی دیگر، تحقیقات محققین نشان داده است که مکانیزم pH یکی از مکانیزم‌های رسوب و نگهداری آلاینده در خاک است (Ouhadi و همکاران، ۲۰۰۶).

نتایج تحقیقات صورت گرفته حاکی از آن است که رسوب آلاینده‌های فلزی تابعی از pH و غلظت آلاینده در سیال حفره‌ای است. به طوری که به عنوان مثال در مورد آلاینده فلز سنگین سرب در غلظت ۳۰۰ meq/l آلاینده در یک الکترولیت مورد مطالعه، رسوب سرب از pH برابر ۲/۳ آغاز می‌شود. در pH قلیایی برابر ۷، مقدار رسوب به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. یون-های سرب در pH بزرگتر از ۱۰ و حدود pH برابر با ۱۲ به طور کامل رسوب می‌کنند (Ouhadi و همکاران، ۲۰۰۶).

با وجود تحقیقات وسیعی که در زمینه پایدارسازی نگهداری آلاینده‌ها به کمک مواد جامدکننده صورت گرفته است در خصوص استفاده از نانوکپسول‌های پلیمری برای کپسوله کردن آلاینده‌های فلز سنگین مطالعات محدودی صورت گرفته است. بر این اساس هدف این پژوهش ارائه و توسعه روشی برای تولید نانوکپسول‌های پلیمری برای جامدسازی آلاینده فلز سنگین و مطالعه نحوه فرایند اندرکنش نانوکپسول‌های پلیمری-آلاینده فلز سنگین است. همچنین در این تحقیق با استفاده از میکرو و نانوذرات رسی، قابلیت نانوکپسول‌های پلیمری در نگهداری آلاینده فلز سنگین در مقایسه با جاذب‌های طبیعی (کائولینیت) و نانورس صنعتی کلوزایت Na⁺ مورد مقایسه و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر ضمن تولید و استفاده از نانوکپسول پلیمری و نانوکپسول پلیمری باردار، از نمونه رس کائولینیت و نانورس صنعتی نیز به عنوان نمونه‌های شاهد استفاده شده است. هدف از این انتخاب امکان مقایسه خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی و قابلیت جذب و نگهداری آلاینده در نانوکپسول‌های پلیمری با رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی کائولینیت و نانوذرات رسی بوده است. نحوه ساخت نانو کپسول پلیمری باردار متعاقباً تشریح خواهد شد. نانورس مورد استفاده با نام تجاری «کلوزایت Na⁺» شناخته شده و از شرکت «تولید رس جنوب آمریکا» تهیه شده است. نمونه

از این عناصر پایه، ویژگی‌های خاصی دارند که استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف، موجب ایجاد خواص جالبی می‌شود. از جمله کاربردهای نانوذرات می‌توان به تجزیه و جذب آلاینده‌های محیط‌زیست اشاره کرد (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۲؛ Ouhadi و Amiri، ۲۰۱۱؛ Guozhong و همکاران، ۲۰۰۷).

نانومواد، پودرها و موادی با اندازه در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در مقیاس نانو هستند. در مقیاس نانو، تئوری کلاسیک و مکانیک کوانتوم به صورت قطع معتبر نیستند و همین امر موجب یک تنوع بسیار زیاد و غیر منتظره در خواص مواد و ایجاد کاربردهای جدیدی برای مواد با فراهم کردن خواص جدید و مفید می‌شود (Lines، ۲۰۰۸؛ Guozhong و Glen، ۲۰۰۷؛ Sevim و همکاران، ۲۰۰۵؛ Kónyal و همکاران، ۲۰۰۵).

از سوی دیگر، نانوکپسول، کپسول‌هایی با قطر نانومتری هستند که می‌توان مواد مورد نظر را درون آن‌ها قرار داده و کپسوله کرد. سال‌ها از تولید نانوکپسول در طبیعت می‌گذرد (Bhushan، ۲۰۰۴).

فرایندهای اصلی ساخت کپسول‌ها شکل عمومی یکسانی دارند. در این راستا می‌توان به تولید نانو کپسول‌های روغنی و آبی با استفاده از اختلاط امولسیون روغن در آب یا آب در روغن اشاره نمود. زمینه کاربرد کپسول‌ها به نوع امولسیون مورد استفاده بستگی دارد؛ به طوری که به عنوان مثال برخی از مواد کپسوله شده آب دوست یا آب گریز می‌باشند که استفاده از آن‌ها بسته به هدف، کاربرد آنها را محدود می‌کند (Sahoo و همکاران، ۲۰۰۷؛ Ouhadi و همکاران، ۲۰۰۶؛ Bhushan، ۲۰۰۴؛ Wilson و همکاران، ۲۰۰۲).

روکش‌دهی کپسول‌ها با لایه‌های دیگر ممکن است این مغایرت را رفع نماید. برای روکش دهی می‌توان از پروتئین‌ها، پلیمرها و دیگر مواد طبیعی و مصنوعی استفاده نمود. یکی از کاربردهای اصلی نانوکپسول‌ها در دهه گذشته در درمان بیماری-های خاص بوده است (Sahoo و همکاران، ۲۰۰۷؛ Uskokovic، ۲۰۰۷؛ Ouhadi و همکاران، ۲۰۰۶). اما از این فناوری در محیط‌زیست نیز می‌توان برای جلوگیری از انتقال آلاینده‌های فلز سنگین استفاده کرد.

اخیراً از پلیمرها در ساخت نانوکپسول‌ها استفاده شده است. فرایند اصلی ساخت این نانوکپسول‌ها «پلیمریزاسیون امولسیون» است. هم اکنون می‌توان نانوکپسول‌های پلیمری را در اندازه‌ها و شکل‌های گوناگون و در مقادیر مناسب تولید کرد، سپس با جای-دهی مولکول خاصی در دیواره این نانوکپسول‌ها آن‌ها را کاربردی نمود. همچنین نانوکپسول‌ها می‌توانند برای کپسوله کردن (جامدسازی) مواد نیز مورد استفاده قرار گیرند (Ouhadi و همکاران، ۲۰۰۹؛ Sahoo و همکاران، ۲۰۰۷؛ Uskokovic، ۲۰۰۷؛ Bhushan، ۲۰۰۴).

از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت سه ساعت هم زده شد. نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، شرایط تعادل در سیستم خاک-الکترولیت کاملاً صورت گیرد. پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع نمونه از فاز جامد جدا شده و سپس غلظت یون سرب در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus) آنالیز شده است. همچنین در پایان تمام مراحل، مقادیر pH کلیه نمونه‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شد. برای تهیه نمونه‌های تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، نمونه خشک با روکش طلا پوشش داده شد و توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل (TESCAN-510) (SEM-01) مورد آنالیز قرار گرفت. در جدول (۱) برخی از خصوصیات زیست‌محیطی نمونه رسی کائولینیت، نانورس کلوزایت Na^+ ، نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول‌های باردار ارائه شده است.

۲-۱- روش تولید نانوکپسول‌های پلیمری و نانوکپسول-های پلیمری باردار

در روند سنتز نانوکپسول‌ها، ماده خود ترمیمی استایرن که ماده‌ای پلیمری است در داخل یک کره با روکش سیلیسی جا داده می‌شود. به منظور سنتز نانوکپسول‌های پلیمری چهار مرحله اصلی، و برای سنتز نانوکپسول‌های پلیمری باردار پنج مرحله اصلی به شرح ذیل انجام شده است (Yuan و همکاران، ۲۰۱۰).

۱) در ابتدا ماده خود ترمیمی استایرن ($Styren-C_8H_8$) به نانوپلی استایرن تبدیل شد. به این منظور ابتدا مقدار معینی پی وی پی ($(Poly(vinylpyrrolidone)(pvp))$) و ای بی آی ($(AIBA-)$) ($\{=NC(CH_3)_2C(=NH)NH_2\}_2 \cdot 2HCl$) را به ترکیب استون ($Acetone-CH_3COCH_3$) و آب دیونیزه که حلال واکنش است اضافه کرده و با استفاده از همزن مغناطیسی اختلاط به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد تا سوسپانسیون کاملاً همگن شود. سپس دو گرم استایرن را به محلول اضافه کرده و به مدت یک ساعت در دمای ۲۴ درجه سیلیسیوس نگهداری شد. محلول به دست آمده تحت گاز نیتروژن، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۵ درجه سیلیسیوس قرار داده شد. در این مرحله هسته نانوپلی استایرن تشکیل می‌شود. نحوه تشکیل هسته نانوپلی استایرن در شکل (۱) نشان داده شده است (Gilford، ۲۰۱۲؛ Patent US20110060074، ۲۰۱۱؛ Brown و همکاران، ۲۰۰۳؛ Flinna و Nack، ۱۹۶۷).

کائولینیت نیز از منطقه زنوس تبریز تهیه شده و تحت عنوان کائولینیت سوپر زنوس تبریز شناخته شده است. بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک‌گیل کانادا صورت گرفته است (ASTM، ۱۹۹۴؛ EPA، ۲۰۰۰).

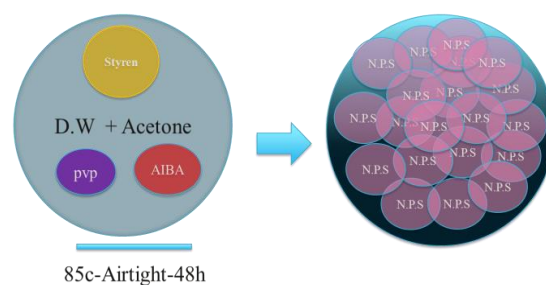
برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است (Hesse، ۱۹۷۱). اندازه‌گیری سطح مخصوص خاک^۱ (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد (Eltantawy و Arnold، ۱۹۷۳). برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی^۲ (CEC)، از محلول کلرید باریوم استفاده شد (Hendershot و Duquette، ۱۹۸۶). به این منظور ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، با افزودن محلول کلرید باریوم ۰/۱ مولار تعیین شده است. سوسپانسیون ۱ به ۱۰ (۴ گرم خاک خشک به ۴۰ میلی‌لیتر محلول کلرید باریوم)، توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شده است. پس از ۷۲ ساعت نگهداری نمونه و اطمینان از حصول تعادل، توسط سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع و جامد از هم جدا شده است. مقادیر کاتیون‌های سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم موجود در فاز مایع، به وسیله دستگاه جذب اتمی^۳ (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus)، در آزمایشگاه تحقیقاتی ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا، اندازه‌گیری شده است. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی از روش ارائه شده در مرجع (Hendershot و Duquette، ۱۹۸۶) از جمع مقادیر کاتیون‌های اندازه‌گیری شده در فاز مایع به وسیله نرم‌افزار (GBC-Avental Ver. 1.33) به دست آمده است.

همچنین به منظور مطالعه فرایند اندرکنش آلاینده فلز سنگین با نانوکپسول‌های پلیمری و نانوکپسول‌های پلیمری باردار، و مقایسه رفتار جذب و نگهداری آن‌ها با نمونه رسی کائولینیت و نانو رس کلوزایت Na^+ ، یک سری آزمایش جذب به روش تعادل سوسپانسیون خاک-الکترولیت، انجام گرفت. به این منظور با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین، قابلیت نگهداری فلز سنگین در نمونه‌ها مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت (EPA، ۲۰۰۰).

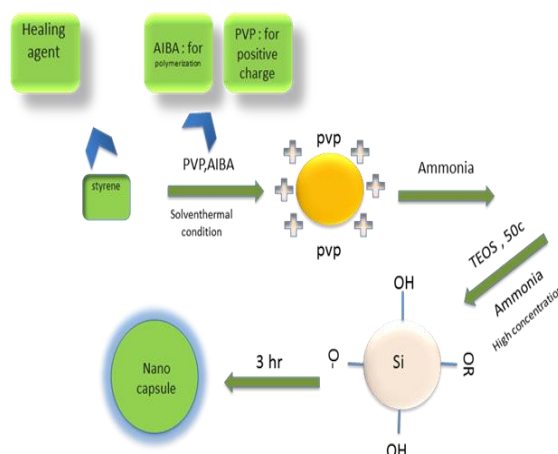
به منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ و در غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم جاذب خشک (نانورس، نانوکپسول یا کائولینیت) با دقت ۰/۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر به جاذب اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت-جاذب به مدت سه ساعت توسط لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس

(Cellulose Membrane) است. غشاهای سلولزی دارای حفراتی با اندازه‌های معین (۵nm) است که تحت تأثیر اتانول خالص (Ethanol- C₂H₅OH) حلال‌هایی را که تحت تأثیر واکنش قرار نگرفته‌اند را از ذرات نانوپلی‌استایرن که در درون کیسه قرار گرفته جدا می‌سازد (Gilford, ۲۰۱۲؛ Patent US20110060074، ۲۰۱۱؛ Blaiszik و همکاران، ۲۰۰۸؛ Brown و همکاران، ۲۰۰۳). مرحله سوم که مهم‌ترین مرحله در روند سنتز نانوموادها محسوب می‌شود انتخاب روکشی مناسب برای نانو هسته تولید شده در جهت ایجاد ویژگی‌های مورد نظر در نانوکپسول‌ها است. در این مرحله، روکش کردن به وسیله تترا اتیل اورتوسیلان (TEOS- C₈H₂₀O₄Si) انجام شده است (Gilford, ۲۰۱۲؛ Patent US20110060074، ۲۰۱۱؛ Brown و همکاران، ۲۰۰۳؛ Flinna و Nack, ۱۹۶۷).

د) در مرحله چهارم محلول آمونیاک (Ammonia-NH₃) به محلول اضافه شده و در ادامه تترا اتیل اورتوسیلان را به تدریج به محلول اضافه کرده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلیسیوس نگهداری شد. رسوب به دست آمده را با سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰rpm جدا کرده و به منظور حذف موادی که تحت واکنش قرار نگرفته‌اند ۵ مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شدند. سپس رسوب حاصله به مدت ۲۵۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سلیسیوس در داخل گرمخانه قرار داده شد تا خشک شود. سپس ماده حاصله برای تولید نانوکپسول پلیمری به وسیله آسیاب ساچمه‌ای با نسبت ۱ به ۱۰ آسیاب شد. در شکل (۲) مراحل سنتز نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی به صورت خلاصه ارائه شده است.



شکل ۱- شکل‌گیری هسته نانوپلی‌استایرن



شکل ۲- مراحل سنتز نانوکپسول‌ها

(۲) در مرحله دوم، نانوپلی‌استایرن تشکیل شده با استفاده از روشی مناسب از حلال‌های آب و استون جدا شد. مناسب‌ترین روش در راستای انجام این مرحله استفاده از غشای سلولزی

جدول ۱- برخی از خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه رسی کائولینیت، نانورس کلوزایت Na⁺، نانوکپسول پلیمری و

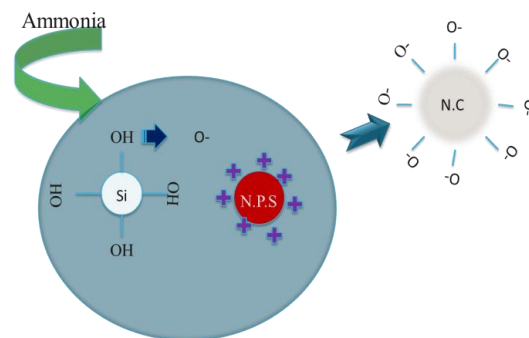
نانوکپسول‌های باردار

خواص ژئوتکنیک زیست‌محیطی	کائولینیت	نانورس کلوزایت Na ⁺	نانوکپسول پلیمری	نانوکپسول‌های باردار	مرجع نحوه اندازه‌گیری
pH (آب: خاک، ۱:۱)	۸/۹	۱۰/۰۳	۷/۵	۷/۵	ASTM, D4972 -
درصد کربنات	۴	۰	۰	۰	(Hesse, ۱۹۷۱)
ماده اصلاح کننده	۰	۰	۰	Ammonia-NH ₃	
متوسط درصد اندازه ذرات (nm)	۲۷*۱۰ ^۳	۹*۱۰ ^۳	۳۰۰	۳۰۰	
مساحت سطح ویژه (m ² /kg*10 ⁻³)	۶۳	۵۲۴	---	---	Arnold و Eltantawy (۱۹۷۳)
ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg-soil)	۱۵/۶۲	۴۷/۰۲	---	۴۵/۵	Hendershot و Duquette (۱۹۸۶)
چگالی ویژه (Gs)	۲/۷۵	۲/۸۶	---	---	ASTM, D854
ترکیب اجزای اصلی تشکیل دهنده نمونه	کائولینیت، کلسیت، کوآرتز	مونتموریلونیت	سیلیکات	سیلیکات	ASTM, D3282

میزان باز بودن یا بسته بودن سطح با استفاده از زمان‌های متفاوت سولفوناته شدن پلی‌استایرن‌ها تنظیم می‌شود. افزایش در مدت زمان سولفوناته شدن، قطبیت و تقارن سطح را افزایش می‌دهد که می‌تواند به نوبه خود سطح برخورد ذرات را با محیط اطراف کاهش دهد.

به منظور مطالعه قابلیت جذب آلاینده توسط نانوکپسول‌های پلیمری، یکسری آزمایشات ارزیابی فرایند اندرکنش آلاینده و نانوکپسول پلیمری انجام شد. در شکل (۵) مقایسه میزان جذب آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی و جاذب طبیعی رسی کائولینیت ارائه و مقایسه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵) نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی، قابلیت نگهداری 48 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب را در غلظت 50 cmol/kg-soil داشته است. این موضوع بیانگر قابلیت مناسب نانوکپسول پلیمری در جذب آلاینده فلز سنگین سرب در غلظت‌های متعارف آلاینده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵)، در بیش‌ترین غلظت آلاینده ورودی (100 cmol/kg-soil)، قابلیت نگهداری آلاینده سرب در نمونه به حدود 65% رسیده است. به بیان دیگر با پرشدن بخش قابل توجهی از سایت‌های نگهداری آلاینده در نانوکپسول پلیمری، نرخ نگهداری آلاینده توسط آن کاهش یافته است. این در حالی است که جاذب رسی کائولینیت در بیش‌ترین غلظت آلاینده ورودی سرب تنها حدود 30% آلاینده را نگهداری کرده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵) ظرفیت قابلیت نگهداری آلاینده سرب در نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی بیش از ۲ برابر جاذب رسی کائولینیت بوده است. عوامل اصلی نگهداری آلاینده فلز سنگین در نمونه رسی کائولینیت، ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح مخصوص و کربنات است (Ouhadi و Amiri، ۲۰۱۱؛ Krishna و Gupta، ۲۰۰۸). به طوری که ظرفیت تبادل کاتیونی cmol/kg-soil ۱۳ و حضور 4% کربنات عامل اصلی نگهداری بیش از 30 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب در جاذب رسی کائولینیت شده است (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۲؛ Ouhadi و Amiri، ۲۰۱۱؛ Krishna و Gupta، ۲۰۰۸).

عدم وجود کربنات در نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی در کنار جذب دو برابری آن در مقایسه با نمونه کائولینیت در غلظت‌های تعادلی حدود 100 cmol/kg-soil بیانگر قابلیت قابل توجه نمونه نانوکپسول با روکش سیلیکاتی در جذب آلاینده‌های فلزی است. این در حالی است که تا حدود غلظت cmol/kg-soil ۲۰ غلظت تبدالی سرب، الگوی جذب نمونه نانوکپسول و کائولینیت نسبتاً یکسان بوده است.

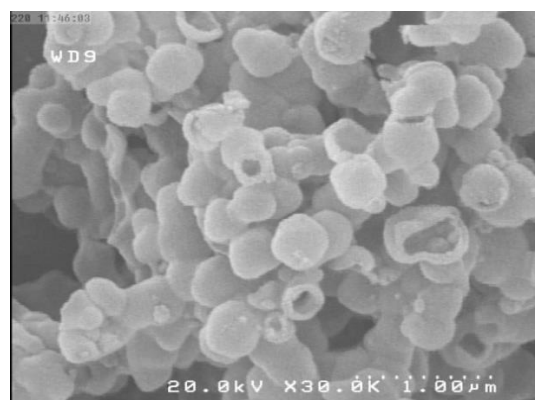


شکل ۳- ایجاد بار بر سطح روکش نانوکپسول پلیمری

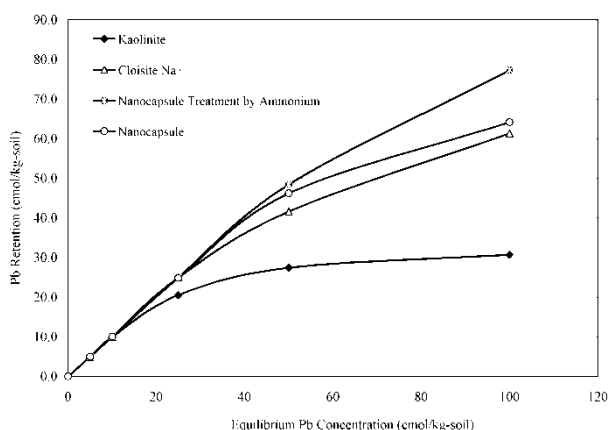
(۵) در مرحله پنجم برای ایجاد بار بر سطح روکش نانوکپسول پلیمری، نانوکپسول‌های تولیدی در محلول آمونیاک رقیق شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای 30°C درجه سیلسیوس بر روی همزن مغناطیسی با سرعت 1100 rpm قرار داده شد. در این فرایند روکش نانوکپسول‌های تولیدی دارای بار منفی شدند. نحوه باردار کردن نانوکپسول‌ها در شکل (۳) نشان داده شده است (Gilford، ۲۰۱۲؛ Patent US20110060074، Brown؛ ۲۰۱۱ و همکاران، ۲۰۰۳؛ Flinna و Nack، ۱۹۶۷).

۳- بحث و بررسی

بهترین روش برای اثبات شکل‌گیری نانوکپسول‌های پلیمری تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) است. تصاویر تهیه شده از نمونه‌های سنتز شده نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی در شکل (۴) نشان داده شده است. تصاویر ارائه شده در شکل (۴)، شکل‌گیری صحیح نانوکپسول‌ها و قرارگیری ذرات خود ترمیمی در داخل نانوکپسول‌هایی با اندازه‌هایی 30 nm تا 50 nm را نشان می‌دهد. بر اساس تصاویر ارائه شده در حالی که بیشتر ذرات دارای سطحی کاملاً کروی و پوسته‌ای کاملاً بسته شده هستند، اما برخی از آن‌ها دارای حفرات و منافذی در روی پوسته می‌باشند.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از تشکیل نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی

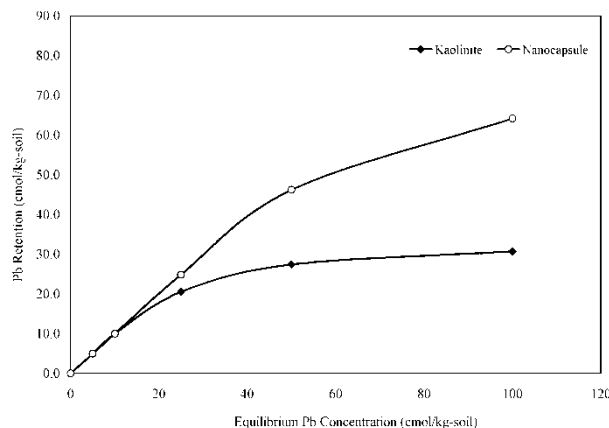


شکل ۵- منحنی قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی، نانوکپسول باردار، نانورس کلوزایت Na^+ و جاذب رسی کائولینیت

در مجموع، میزان قابل توجه قابلیت نگهداری آلاینده توسط نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی را می‌توان به دو مکانیزم جذب آنها در فروچاله‌های باردار نانوکپسول و یا به مکانیزم کپسوله شدن یون‌های فلز سنگین در هسته‌های پلیمری نسبت داد. در خصوص مکانیزم اول، بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) در شکل (۵) نشان می‌دهد، در هنگام فرایند روکش دادن نانوکپسول‌ها، در بعضی از نانوکپسول‌ها فرایند دیالیز به صورت کامل انجام نمی‌شود. از این رو در نمونه‌های تولیدی یک سری فروچاله‌های (گودال‌های) بار منفی ایجاد می‌شود. این نتیجه‌گیری با نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتای نانوکپسول‌ها انطباق مناسبی دارد (Noel و همکاران، ۲۰۱۵؛ Blaiszik و همکاران، ۲۰۰۸).

بر اساس شکل (۷) در نقاط مشخصه (A)، نمونه‌های نانوکپسول به طور کامل دیالیز نشده و سطح داخل پوسته غنی از بار منفی است که همانند یک فروچاله بار منفی عمل می‌کند. بر این اساس نتایج آزمایش ظرفیت تبادل کاتیونی میزان بار منفی نانوکپسول‌های پلیمری را حدود 40 cmol/kg-soil نشان داده است، بخش قابل توجهی از این مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی احتمالاً به دلیل وجود بار منفی درون نانوکپسول‌های دیالیز نشده است. در حقیقت آلاینده فلز سنگین سرب با بار مثبت به داخل فروچاله بار منفی کشیده می‌شود.

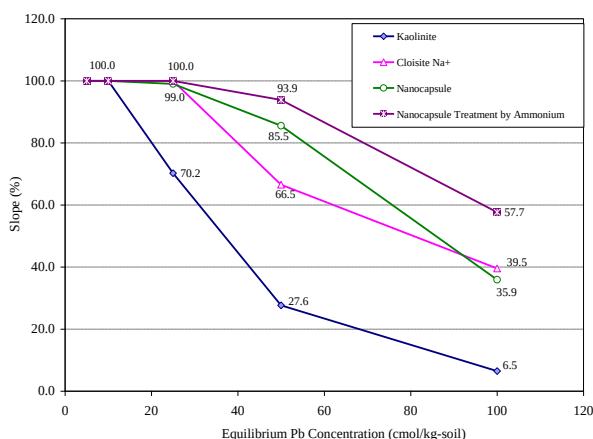
مکانیزم دوم نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نانوکپسول پلیمری، فرایند جامدسازی آلاینده فلز سنگین است. در نمونه‌های نانوکپسول پلیمری که به صورت کامل دیالیز نشده‌اند، هسته مرکزی پلیمری نانوکپسول که به صورت آزاد در سوسپانسیون وجود دارد اطراف آلاینده فلز سنگین سرب را گرفته و این آلاینده را در خود محصور می‌نماید و از حرکت آلاینده فلز سنگین جلوگیری می‌کند.



شکل ۶- منحنی قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی و جاذب رسی کائولینیت

شکل (۶) میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانورس صنعتی کلوزایت Na^+ و نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول باردار در مقایسه با جاذب رسی کائولینیت را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارائه شده قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانورس کلوزایت Na^+ در غلظت 100 cmol/kg-soil بیش از 61 cmol/kg-soil است. افزایش مساحت سطح ویژه قابل توجه در نمونه کلوزایت Na^+ ($524 \text{ m}^2/\text{kg} \times 10^{-3}$) به همراه ظرفیت تبادل کاتیونی مناسب آن (47 cmol/kg-soil)، میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین را به میزان قابل توجهی افزایش داده است. به نحوی که قابلیت نگهداری آلاینده در این نمونه حدود ۲ برابر جاذب طبیعی کائولینیت در غلظت تعادلی 100 cmol/kg-soil است. بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل (۶) قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانورس کلوزایت Na^+ و نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی تقریباً برابر است. ضمن آن که در بیش‌ترین غلظت آلاینده ورودی سرب (100 cmol/kg-soil)، نمونه نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی، 4 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین را بیشتر از نانورس کلوزایت Na^+ نگهداری کرده است.

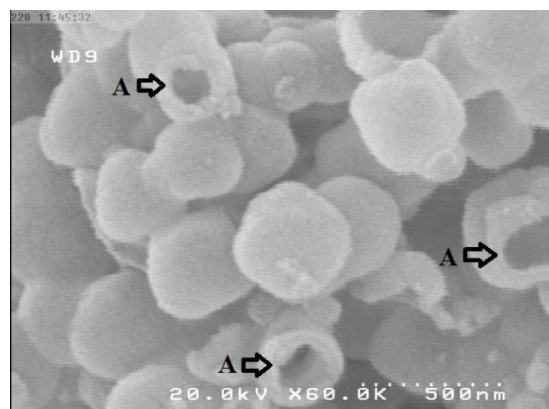
اگرچه در نمونه نانورس کلوزایت Na^+ به دلیل افزایش مساحت سطح ویژه و غنی بودن پولک‌های رسی از بار منفی و به تبع آن ظرفیت قابل توجه کاتیون تبدالی، امکان تبادل کاتیونی و نگهداری آلاینده فلز سنگین قابل توجیه است؛ اما در نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی هرچند که مساحت سطح ویژه آن قابل توجه است، اما سطح روکش سیلیکاتی تقریباً بدون بار است یا در صورت وجود بار منفی، میزان بار منفی بسیار ناچیز است.



شکل ۸- منحنی تغییرات نرخ نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی، نانوکپسول باردار، نانورس کلوزایت Na^+ و جاذب رسی کائولینیت

در این شکل، نقاط دارای ضریب شیب بزرگ‌تر، دارای قابلیت بیشتر در جذب و نگهداری آلاینده بوده‌اند. شیب ۱۰۰٪ بیانگر نگهداری کامل آلاینده توسط خاک می‌باشد. بر اساس نتایج ارائه شده در غلظت‌های 5 cmol/kg-soil تا 10 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب تمام نمونه‌ها قابلیت نگهداری کامل آلاینده فلز سنگین را دارند و شیب منحنی قابلیت نگهداری آلاینده در تمام نمونه‌ها ۱۰۰٪ است. در غلظت 25 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب، نمونه‌های نانورس کلوزایت Na^+ و نانوکپسول پلیمری باردار با روکش سیلیکاتی قابلیت نگهداری کامل آلاینده را داشته‌اند و شیب منحنی قابلیت نگهداری در این نمونه‌ها ۱۰۰٪ است. از سوی دیگر در این حدود غلظت، در کائولینیت شیب منحنی قابلیت نگهداری به ۷۰٪ کاهش یافته است.

با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین به 50 cmol/kg-soil ، شیب تغییرات قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه رسی کائولینیت به ۲۸٪ محدود شده است. از سوی دیگر در این حدود غلظت تعادلی، شیب منحنی قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی به ۸۵٪ رسیده است. نرخ تغییرات قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه‌های نانوکپسول پلیمری باردار با روکش سیلیکاتی و نانورس کلوزایت Na^+ در غلظت 50 cmol/kg-soil به ترتیب ۹۳/۹٪ و ۵۶/۶٪ بوده است. در حقیقت ارزیابی نرخ کاهش قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در غلظت‌های 25 cmol/kg-soil تا 50 cmol/kg-soil نشان دهنده این واقعیت است که در این حدود غلظت، قابلیت نگهداری در نمونه‌های نانوکپسول پلیمری باردار با روکش سیلیکاتی بیش از ۸/۱ برابر نمونه رسی کائولینیت است. ضمن آن که در همین حدود غلظت، قابلیت نگهداری در نمونه‌های



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی؛ نقاط مشخصه (A) محل تشکیل فروچاله‌های بار منفی

بر این اساس دو عامل فروچاله‌های بار منفی و کپسوله کردن (جامدسازی) آلاینده فلز سنگین موجب شده که قابلیت نگهداری آلاینده در نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی به شدت افزایش یابد. در شکل (۶) نتایج قابلیت نگهداری آلاینده توسط نانوکپسول باردار نیز در غلظت‌های تعادلی مختلف، اندازه‌گیری و ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶)، نانوکپسول‌های باردار در غلظت 100 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب بیش از ۷۸٪ آلاینده را نگهداری کرده است. در حقیقت قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نانوکپسول باردار بیش از ۲/۶ برابر جاذب رسی کائولینیت بوده است. در واقع، باردار کردن نانوکپسول‌ها موجب شده است که قابلیت نگهداری آلاینده در این نمونه‌ها بیش از ۲۰٪ افزایش یابد. این افزایش قابلیت نگهداری آلاینده را می‌توان به مقادیر پتانسیل زتای نانوکپسول نسبت داد (Noel و همکاران، ۲۰۱۵؛ Blaiszik و همکاران، ۲۰۰۸). این در حالی است که قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب نانوکپسول‌های باردار نسبت به نمونه نانورس کلوزایت Na^+ در بیشترین غلظت آلاینده ورودی بیش از ۲۷٪ افزایش یافته است. به نظر می‌رسد در نانوکپسول‌های باردار سه عامل به شرح ذیل در نگهداری آلاینده نقش دارند:

(۱) فروچاله‌های بار منفی،

(۲) کپسوله‌کردن (جامدسازی) آلاینده فلز سنگین توسط هسته مرکزی پلیمری،

(۳) تبادل کاتیونی حاصل از بار منفی پوسته بیرونی نانوکپسول‌ها.

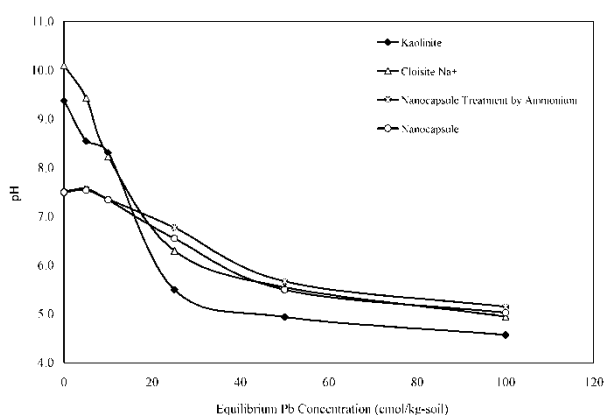
به منظور امکان بهتر مقایسه قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه، در شکل (۸) تغییرات شیب منحنی جذب آلاینده از نقاط نظیر در شکل (۶) استخراج و به صورت تابعی از غلظت تعادلی آلاینده ترسیم شده است.

جذب یون‌های فلزی به پولک‌های رسی، و آزاد شدن یون‌های H^+ ، زمینه کاهش pH محیط را فراهم کرده است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۹)، pH اولیه نانوکپسول‌ها حدود ۷/۵ بوده است. بررسی منحنی‌های تغییرات pH نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول‌های باردار در حضور آلایند فلز سنگین سرب در شکل (۹) نشان می‌دهد که با حضور 5 cmol/kg-soil و 10 cmol/kg-soil آلایند فلز سنگین سرب، pH محیط واکنش تغییر محسوسی نکرده است.

از آنجا که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶) در این محدوده غلظت آلایند، همه نمونه‌های مورد مطالعه از قابلیت نگهداری آلایند نسبتاً مشابهی برخوردار بوده‌اند ثبات pH در نمونه‌های نانو کپسول را می‌توان به تفاوت اصلی مکانیزم جذب نمونه‌های نانو کپسول و نمونه‌های رسی نسبت داد. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد اصلی‌ترین تفاوت مکانیزم قابلیت نگهداری آلایند در نمونه‌های نانو کپسول پلیمری در مقایسه با نمونه‌های رسی، کپسوله‌کردن (جامدسازی) آلایند فلز سنگین توسط هسته مرکزی پلیمری می‌باشد. این مکانیزم در سال‌های اخیر توسط محققین دیگر نیز مورد اشاره و تأکید قرار گرفته است (Noel و همکاران، ۲۰۱۵؛ Blaiszik و همکاران، ۲۰۰۸).

بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در غلظت‌های کم از آنجا که آلایند فلز سنگین سرب توسط هسته پلیمری جامدسازی شده است، کاهش pH محیط مشاهده نشده است. اما با افزایش غلظت آلایند فلز سنگین سرب و ورود آلایند به فروچاله‌های بار منفی و متعاقب آن هیدرولیز یون‌های فلزی و آزادسازی یون H^+ ، pH محیط کاهش یافته است. از سوی دیگر بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۹)، حضور آلایند فلز سنگین در بیش‌ترین غلظت نیز، بیشینه افت ۲ واحدی pH محیط سوسپانسیون را نشان می‌دهد.

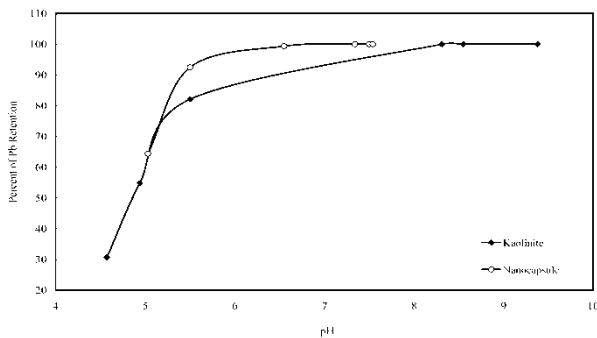


شکل ۹- منحنی تغییرات pH نمونه‌های مورد مطالعه در حضور آلایند فلز سنگین سرب

نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی و باردار شده حدوداً ۲۵٪ بیشتر از قابلیت نگهداری آلایند در نمونه نانورس کلوزایت Na^+ بوده است. نرخ ارزیابی شیب منحنی قابلیت نگهداری آلایند فلز سنگین سرب در غلظت‌های 5 cmol/kg-soil تا 10 cmol/kg-soil نشان دهنده کاهش شدید نرخ رشد قابلیت نگهداری آلایند فلز سنگین سرب در نمونه رسی کائولینیت است به نحوی که شیب منحنی تنها به حدود ۶/۵٪ رسیده است. در همین غلظت نرخ رشد قابلیت نگهداری آلایند در نمونه‌های نانوکپسول پلیمری باردار با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی به ترتیب ۳۵/۹٪ و ۵۷/۷٪ بوده است، که نسبت به نمونه رسی کائولینیت به ترتیب ۵/۵ و ۸/۹ برابر است. یکی دیگر از عوامل کنترل‌کننده در فرایند اندرکنش جاذب آلودگی، تغییرات ایجاد شده در pH محیط سوسپانسیون است (Amiri و Ouhadi، ۲۰۰۹). حضور آلایند فلز سنگین به دو دلیل موجب کاهش pH محیط می‌شود:

(۱) به هنگامی که آلودگی فلزی در آب حل می‌شود، یون هیدراته فلز تولید می‌شود. در این راستا به علت هیدرولیز آلایند فلزی، یون هیدروژن از مولکول آب جدا شده و محلول اسیدی می‌شود. در نتیجه، pH سیستم آب- خاک کاهش می‌یابد،

(۲) آزادسازی یون H^+ به دلیل جذب یون‌های فلزی، عامل دیگر ایجاد شرایط اسیدی در حضور آلایند فلزی است (Lumsdon و همکاران، ۱۹۹۵؛ Yong و Phadangchewit، ۱۹۹۳). در شکل (۹) تغییرات pH نمونه‌های مورد مطالعه در مقابل افزایش غلظت آلایند سرب نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده با افزایش غلظت آلایند، مقدار pH در کلیه جاذب‌ها کاهش یافته است. اما نکته قابل توجه نحوه تغییرات pH محیط در نمونه‌های مورد مطالعه است. به نحوی که تغییرات pH نمونه‌های نانوکپسول با جاذب طبیعی و کائولینیت کاملاً متفاوت است. بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل (۹) در نمونه کائولینیت تا غلظت ورودی 10 cmol/kg-soil آلایند فلز سنگین، نمونه در مقابل کاهش شدید pH مقاومت می‌کند، علت اصلی این مقاومت حدود ۴٪ کربنات طبیعی در نمونه کائولینیت است. با افزایش غلظت آلایند به بیش از 10 cmol/kg-soil ، pH محیط واکنش دچار افت شدید شده است، به نحوی که در غلظت 25 cmol/kg-soil آلایند فلز سنگین، pH محیط واکنش نسبت به غلظت 10 cmol/kg-soil حدود ۳ واحد کاهش یافته است. در نمونه نانورس کلوزایت Na^+ ، افت pH محیط واکنش با حضور آلایند فلز سنگین تا غلظت 25 cmol/kg-soil تقریباً خطی بوده است، اما حضور آلایند فلز سنگین در نمونه موجب افت شدید pH محیط واکنش شده به نحوی که حضور 25 cmol/kg-soil آلایند فلز سنگین سرب موجب افت ۷/۳ واحدی pH محیط واکنش شده است. در حقیقت وقوع پدیده هیدرولیز فلز سنگین،



شکل ۱۰- منحنی درصد قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در برابر تغییرات pH نمونه‌های نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی و جاذب رسی کائولینیت

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در این مقاله، نتایج ذیل قابل استخراج است:

الف) نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول‌های باردار به ترتیب در غلظت 100 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب قابلیت نگهداری بیش از ۶۵٪ و ۷۸٪ آلاینده فلز سنگین سرب را داشته‌اند. در حقیقت قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نانوکپسول‌های پلیمری و نانوکپسول‌های باردار به ترتیب بیش از ۲ و ۲/۶ برابر جاذب رسی طبیعی کائولینیت بوده است.

ب) در نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول‌های باردار سه عامل به شرح ذیل در نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب نقش مؤثری دارند:

۱) فروچال‌های بار منفی،

۲) تثبیت و جامدسازی آلاینده فلز سنگین توسط هسته مرکزی پلیمری،

۳) تبادل کاتیونی حاصل از بار منفی پوسته بیرونی نانوکپسول‌ها،

ج) میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب توسط نانوکپسول‌های باردار نسبت به نانورس صنعتی کلوزایت Na^+ در بیش‌ترین غلظت آلاینده بیش از ۲۰٪ افزایش داشته است. به بیان دیگر، در حالی که قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین در نمونه نانورس کلوزایت Na^+ به دلیل افزایش مساحت سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی است در نانوکپسول‌های پلیمری جامدسازی آلاینده به وسیله هسته پلیمری موجب افزایش قابلیت نگهداری آلاینده شده است.

د) بر اساس نتایج آزمایش‌های جذب، اندازه‌گیری pH، در نمونه‌های کائولینیت، نانورس کلوزایت Na^+ ، نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی و نانوکپسول‌های باردار، ترتیب قابلیت

از آنجا که پس از غلظت تعادلی 20 cmol/kg-soil الگوی کاهش pH در نمونه‌های نانورس کلوزایت Na^+ و دو نمونه نانوکپسول پلیمری یکسان است می‌توان نتیجه‌گیری نمود که دو مکانیزم نگهداری آلاینده در فروچال‌های بار منفی و کپسوله کردن یون‌های فلزی مکانیزم غالب در تغییر ساختار نانو کپسول پلیمری در شرایط تغییر pH است. در عین حال بالاتر بودن قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه نانوکپسول باردار شده (شکل ۶) و نیز بزرگتر بودن pH آن در مقایسه با نمونه نانوکپسول غیر باردار بیانگر جذب آلاینده بیشتر و تغییر ساختار یکسان در حضور آلاینده برای دو نمونه نانو کپسول پلیمری مورد مطالعه است. به بیان دیگر اگرچه می‌توان نتیجه گرفت که عملکرد بار منفی نانوکپسول پلیمری مشابه بار منفی کانی‌های رسی بوده است لیکن ثبات pH آن در غلظت‌های تا 20 cmol/kg-soil حاکی از تقدم عملکرد مکانیزم‌های نگهداری آلاینده در فروچال‌های بار منفی و کپسوله کردن (جامدسازی) آلاینده فلز سنگین توسط هسته مرکزی پلیمری بر بار منفی نانوکپسول است. این مکانیزم حاکی از عملکرد بسیار مفید نانوکپسول خصوصاً در غلظت‌های تعادلی تا 20 cmol/kg-soil است. به نظر می‌رسد این ویژگی به عنوان مفیدترین ویژگی نانوکپسول پلیمری در مقایسه با نمونه نانورس کلوزایت Na^+ قابل ارجاع بوده که اولویت عملکردی نانوکپسول پلیمری بر نمونه مونت‌موریلونیت را نشان می‌دهد.

در شکل (۱۰)، درصد قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین برای نمونه‌های نانوکپسول و کائولینیت به صورت تابعی از pH محیط واکنش مورد مقایسه قرار گرفته است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱۰)، درحالی‌که در نمونه رسی کائولینیت در pH حدود ۸/۳ قابلیت نگهداری آلاینده به حدود ۱۰۰٪ رسیده است اما در نمونه نانوکپسول پلیمری با روکش سیلیکاتی آستانه قابلیت نگهداری ۱۰۰٪ در $\text{pH}=6/5$ مشاهده شده است. این در حالی است که تا $\text{pH}=5$ نیز قابلیت نگهداری در نانوکپسول‌های پلیمر با روکش سیلیکاتی بیش از ۸۰٪ بوده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱۰) می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تفاوت فرایند نگهداری آلاینده در نمونه‌ها رسی و نانوکپسول‌ها، سبب تغییر در روند تغییرات درصد نگهداری آلاینده در pH‌های مختلف برای این دو نمونه شده است. بر این اساس می‌توان بیان نمود که در حالی که در نمونه‌های رسی سه عامل ظرفیت تبادل کاتیونی، مساحت سطح ویژه و کربنات (در صورت وجود) بر روند نگهداری آلاینده و به تبع آن بر روند تغییرات pH تأثیرگذار است، اما در نانوکپسول‌ها فرایند نگهداری آلاینده و تغییرات pH به فرایند جامدسازی پلیمری و تعداد فروچاله‌های بار منفی وابسته است و همین امر نیز موجب شده نانوکپسول‌ها در محیط‌های اسیدی نیز قابلیت نگهداری آلاینده قابل توجه‌ای داشته باشند.

- under Environmental-Like Conditions", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 79, 537-543.
- Krishna BG, Gupta SS, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140, 114-131.
- Lines MG, "Nanomaterials for practical functional uses", *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449, 242-245.
- Lumsdon DG, Evans LJ, Bolton KA, "The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury and zinc by soils", *Journal of Soil Contamination*, 1995, 4, 137-150.
- Noel TBT, Lok HK, Wing C, Wai CL, Hei NL, "Silica-based self-healing microcapsules for self-repair in concrete", *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 133, 30-43.
- Ouhadi VR, Amiri M, Goodarzi AR, "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects", *Journal of Civil and Surveying Engineering*, 2012, 45, 631-642.
- Ouhadi VR, Amiri M, "Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in Geo-Environmental Projects", 6th Conference Engineering Geology, Tarbiat Modares University, Tehran, 2009.
- Ouhadi VR, Amiri M, "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", *Amirkabir J, Civil*, 2011, 42, 3, 29-36.
- Ouhadi VR, Yong RN, Sedighi M, "Influence of heavy metal contaminants at variable pH regimes on rheological behaviour of bentonite", *Applied Clay Science*, 2006, 32, 217-231.
- Park C, "Hydration and Solidification of Hazardous Wastes Containing Heavy Metals Using Modified Cementitious Materials", *Cement and Concrete Research*, 1999, 30, 429-435.
- Patent EP2239242B1, 2014, "A self repairing concrete containing microcapsules of urea formaldehyde resin and producing method thereof", 2014, EP20080874352.
- Patent US20110060074, "Self-Repairing Concrete Used Urea-Formaldehyde Resin Polymer Micro-Capsules and Method for Fabricating Same", 2011, US20110060074 A1.
- Sahoo SK, Parveen S, Panda JJ, "The present and future of nanotechnology in human health care Nano-medicine", *Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007, 3 (1), 20-31.
- Sevim I, Seniha FG, "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", *Progress in Organic Coatings*. 2005, 54 (1), 28-33.
- Uskokovic V, "Nanotechnologies: What we do not know", *Technology in Society*, 2007, 29, 43-61.
- Wilson M, Kannangara K, Smith G, Simmons M, "Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies", First published in Australia by University of New South Wales Press Ltd, 2002.
- Yong RN, Phadangchewit Y, "pH Influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils", *Can. Geotech. Journal*, 1993, 30, 821-833.
- نگهداری آلاینده فلز سنگین سرب در نمونه‌های مورد آزمایش این تحقیق به صورت ذیل بوده است:
- Nanocapsule > Cloisite®Na+ > Kaolinite > Nanocapsule Treatment by Ammonium
- ### ۵- تقدیر و تشکر
- مؤلفین این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه بوعلی سینا برای تهیه بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر نمایند. همچنین مؤلفین این مقاله از حمایت «ستاد ویژه توسعه فناوری نانو» که با حمایت مالی امکان انجام مناسب‌تر و عمیق‌تر این تحقیق را فراهم آورد تشکر می‌نمایند.
- ### ۶- مراجع
- American Society for Testing and Materials. "ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of ASTM Standards", 1992, P.A., Philadelphia 4, 08.
- Bhushan B, "Springer Handbook of Nanotechnology", Springer, 2004.
- Blaizik BJ, Sottos NR, White SR, "Nano- capsules for self- healing materials", *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 978-986.
- Brown EN, Kessler MR, Sottos NR, White SR, "In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *Journal of Microencapsulation*, 2003, 20 (6), 719-730.
- Chen QY, Tyrer M, Hills CD, Yang XM, "Immobilization of heavy metal in cement- based solidification/ stabilization: a review", *Waste Manage.*, 2009, 29, 390-403
- Eltantawy and Arnold IN, "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays", *Soil Science*, 1973, 24, 232-238.
- EPA, "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory", 2000, EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York.
- Flinna JE, Nack H, "Advances in microencapsulation techniques", *Battelle Technical Review*, 1967, 16, 2-8.
- Gilford J, "Microencapsulation of Self-Healing Concrete Properties", Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science, 2012.
- Guozhong C, Glen E, "Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis, Sorbents and Sensors", Imperial College Press, 2007.
- Handershot WH, Duquette M, "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, 1986, 50, 605-608.
- Hesse, PR, "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, 1971.
- Kónyal J, Nagy NM, Földvári M, "The Formation and Production of Nano and Micro Particles on Clays

Yuan J, Zhou T, Pu H, "Nano-sized silica hollow spheres: preparation, mechanism analysis and its water retention property", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71 (7), 1013-1019.

EXTENDED ABSTRACT

Solidification of Heavy Metal Contaminant by the Use of Silicate-Coating Polymeric Nano-Capsules

Vahid Reza Ouhadi ^{a,*}, Parsa Mohajeri ^b, Mohammad Amiri ^c

^a Faculty of Civil Eng., Bu-Ali Sina University, Iran; Adjunct Professor, University of Tehran, School of Civil Eng.

^b Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Iran

^c Faculty of Engineering, Hormozgan University, Iran

Received: 03 July 2017; **Accepted:** 27 February 2018

Keywords:

Polymeric Nano-capsules, Solidification, NanoClay, Lead Heavy Metal, SEM.

1. Introduction

Solidification of heavy metal contaminants is known as one of the applicable methods for prevention of contaminant transport in soils. In recent years there have been some studies about the interaction of contaminant and nano-materials absorbent; however, it seems that there is a lack of research on interaction process of heavy metal contaminants and nano-capsules. Based on this, the present research attempts to develop the appropriate process for producing nano-capsules materials and investigate the capability of this material for contaminant retention.

2. Methodology

To do so, two types of polymeric nano-capsules with silicate coating and charged nano-capsules were produced. Then, the contaminant retention of these two samples was measured and compared with contaminant retention capability of kaolinite and nanoclay cloisite Na⁺ as control samples. By carrying out environmental microstructure experiments including atomic absorption, pH and SEM image, the interaction process of produced nano-capsules, nanoclay cloisite Na⁺ and kaolinite samples with lead nitrate was studied.

After the preparation of polymeric nano-capsules, to produce negative charge on polymeric nano-capsules, they were kept on diluted ammonia electrolyte for 24 hours at 30 degrees centigrade while they were mixing at 11000 rpm. This process causes the formation of negative charge on polymeric nano-capsules. Fig. 1. shows this process.

* Corresponding Author

E-mail addresses: vahidouhadi@yahoo.ca (Vahid Reza Ouhadi), parsa.mohajeri@yahoo.com (Parsa Mohajeri), amirii@chmail.ir (Mohammad Amiri).

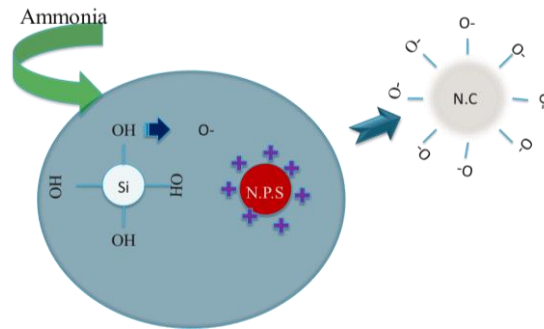


Fig. 1. The production of negative charge on polymeric Nano-capsules

3. Results and discussion

In order to study the contaminant retention by polymeric nano-capsules, a series of batch equilibrium experiments was performed. Fig. 2. compares the lead retention capability of polymeric nano-capsules with the retention capability of kaolinite. As the results of Fig. 2. show, the polymeric nano-capsules have retained 48 cmol/kg-soil of lead nitrate at its initial concentration of 50 cmol/kg-soil. This approves the noticeable contaminant retention by polymeric nano-capsules at moderate contaminant concentration.

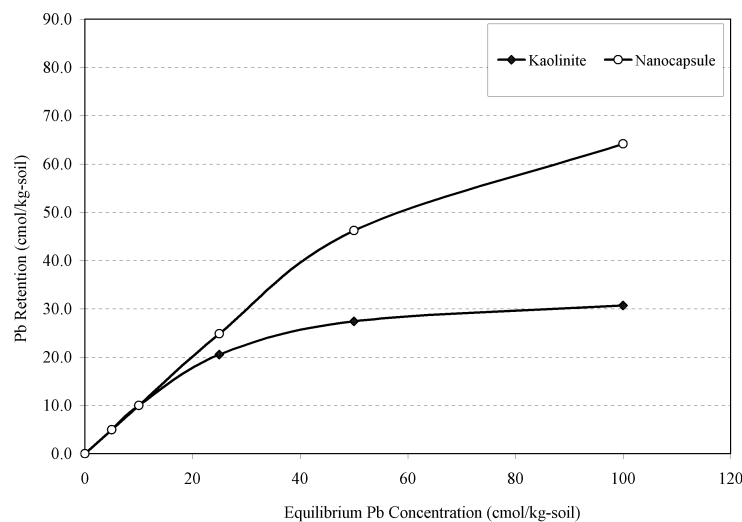


Fig. 2. Contaminant retention capability of polymeric nano-capsules in comparison with kaolinite retention

4. Conclusions

The achieved results indicate that the polymeric nano-capsules and the negatively charged polymeric nano-capsules are capable of retaining more than 65% and 78% of heavy metal contaminant at concentration of 100 cmol/kg-soil; this is retained through cation exchange process and contaminant encapsulation. In fact, the contaminant retention of polymeric nano-capsules with silicate coated and negatively charged polymeric nano-capsules is 2.0 times and 2.60 times greater than that of kaolinite, respectively.

5. References

- Gilford J, "Microencapsulation of Self-Healing Concrete Properties", Submitted to the Graduate Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College in partial fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science, 2012.
- Patent US20110060074, "Self-Repairing Concrete Used Urea-Formaldehyde Resin Polymer Micro-Capsules and Method for Fabricating Same", 2011, US20110060074 A1.

- Patent EP2239242B1, "A self-repairing concrete containing microcapsules of urea formaldehyde resin and producing method thereof", 2014, EP20080874352.
- Brown EN, Kessler MR, Sottos NR, White SR, "In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *Journal of Microencapsulation*, 2003, 20 (6), 719-730.
- Flinna JE, Nack H, "Advances in microencapsulation techniques", *Battelle Technical Review*, 1967, 16, 2-8.
- Blaiszik BJ, Sottos NR, White SR, "Nano-capsules for self-healing materials", *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 978-986.