



دانشگاه علوم و فناوری های طبیعی ایران

مجله شیمی فلزات



سال اول،
شماره اول
تابستان ۱۳۹۸

Study of the solvent extraction of copper(II) by the Salen-type Schiff base extractant bis(2-hydroxybenzaldehyde)1,1'-diaminobiphenyl

Abstract:

In this paper the preparation of an N_2O_2 -type Schiff base ligand, called bis(2-hydroxybenzaldehyde)1,1'-diaminobiphenyl and its application in a solvent extraction process of copper ion from sodium nitrate and ammonium chloride solutions are reported. The synthesized ligand has been characterized by conventional spectroscopic methods. The extraction of copper ions from sodium nitrate media at high pH values was failed due to the precipitation formation of copper hydroxide. However, the possibility of ammonia-copper complexes allowed extracting copper ions at higher pH values. The parameters affecting the extraction process efficiency such as: aqueous phase pH, electrolyte concentration, extractant concentration, and time dependency of the process, have been studied. The analysis of the extraction data revealed that the extracted species have a 1:1 (metal:ligand) stoichiometry. The selectivity of the proposed extraction process towards Cu(II) ions with respect to nickel and cobalt have been evaluated as a function of aqueous phase pH and the extraction time.

Keywords: Copper, Solvent extraction, Salen-type Schiff base, Selectivity



مطالعه استخراج حلالی مس (II) توسط استخراج کننده باز شیف از نوع سالن بیس (۲-هیدروکسی بنزآلدهید) ۱، ۱'-دی آمینو بی فنیل

مریم مصطفوی، مهدیه کوره پزان، مفتخر، محمد رضا یافتیان*

دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، کدپستی ۳۸۱۷۹۱-۴۵۳۷۱۱ زنجان^۱

چکیده:

در این مقاله تهیه یک باز شیف نوع N_2O_2 از خانواده سالن ها با نام بیس (۲-هیدروکسی بنزآلدهید) ۱، ۱'-دی آمینو بی فنیل و بکارگیری آن در فرآیند استخراج حلالی یون مس از محلول های سدیم نیترات و آمونیم کلراید گزارش شده است. استخراج از محیط های سدیم نیترات در pH های بالا به دلیل تشکیل رسوب امکان پذیر نبود، در حالی که احتمال تشکیل کمپلکس آمونیاکی مس، امکان استخراج این یون در pH های بالاتر را فراهم می کرد. پارامترهای موثر بر کارایی فرآیند استخراج، از جمله pH فاز آبی، غلظت الکترولیت، غلظت استخراج کننده در فاز آلی و وابستگی فرآیند استخراج به زمان، مطالعه شدند. تحلیل داده های استخراج نشان داد که استوکیومتری گونه استخراج شده ۱:۱ (فلز به لیگاند) است. گزینش پذیری سیستم استخراجی مطالعه شده نسبت به یون مس، در مقایسه با دو یون فلزی کبالت و نیکل بر حسب pH فاز آبی و زمان استخراج، گزارش شده است. بالاترین یون گزینی نسبت به یون مس، در مقایسه با دو یون دیگر در pH برابر ۸ قابل دستیابی بود. این در حالی بود که بالاترین انتخاب پذیری می توانست با انتخاب زمان کمتر برای تعادل استخراج، به دست آید.

واژه های کلیدی: مس، استخراج حلالی، باز شیف سالنی، گزینش پذیری

* محمد رضا یافتیان، مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: yaftian@znu.ac.ir؛ تلفن: ۰۲۴-۳۳۰۵۲۵۸۱

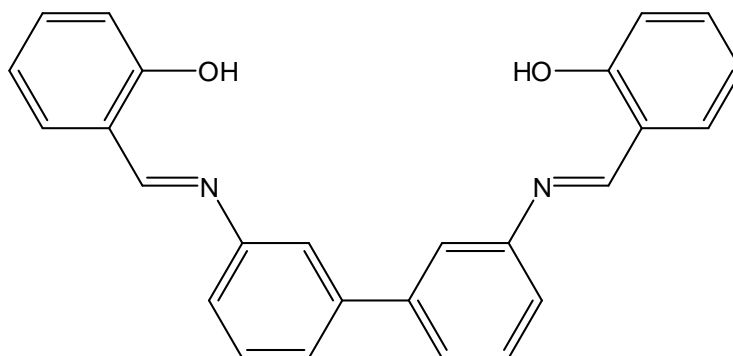


مقدمه

مس یکی از مهم‌ترین فلزاتی است که به صورت گسترده در صنایع مختلف به‌ویژه در صنایع الکترونیکی و الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فلز در پوسته زمین بیشتر در قالب ماد معدنی مالاکیت $(\text{Cu}_2\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ، آزوریت $(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$ ، کالکوپیریت (CuFeS_2) و کالکوسیت (Cu_2S) یافت می‌شود [۱،۲]. اگر چه در گذشته، روش‌های پیرومتالورژی برای استحصال مس از مواد معدنی آن بکار گرفته شده‌اند، اما روش‌های هیدرومتالورژی به دلیل دارا بودن تکنیک‌های قابل توسعه، موجب شده‌اند تا این روش‌ها بیشتر در کانون مطالعه‌های مرتبط با استخراج مس قرار گیرند [۳]. بدون شک یکی از کاراترین روش‌های هیدرومتالورژی در تهیه فلزات از منابع مختلف (منابع اولیه یا ثانویه)، روش‌های استخراج حلالی هستند [۴،۵]. روش‌های استخراج حلالی مختلف با تنوعی از استخراج‌کننده‌ها، برای استخراج مس مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. ترکیب‌هایی از خانواده اکسیم‌ها [۶،۷]، ترکیب‌های آلی فسفره [۸،۹]، مایع‌های یونی [۱۰]، سولفونیک اسیدها و کربوکسیلیک استرها [۱۱]، و کربوکسی‌آمیدها [۱۲]، از جمله استخراج‌کننده‌هایی هستند که برای مطالعه استخراج یون مس، به کار گرفته شده‌اند.

بازهای شیف ترکیباتی هستند که در ساختار آنها، گروه‌های آزومتین $(\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}-)$ وجود دارد و حاصل تراکم یک آمین نوع اول با یک مولکول حاوی گروه کربونیل هستند [۱۳]. بازهای شیف به دلیل وجود اتم‌های دهنده مانند اکسیژن، نیتروژن و سولفور در ساختار خود، می‌توانند به عنوان پذیرنده یون‌های فلزی در فرآیندهای مختلف استخراج، انتقال و یا به‌عنوان مولکول حس‌گر در حس‌گرهای شیمیایی بکار گرفته شوند [۱۴-۱۸].

بر اساس مطالعات انجام شده در گروه تحقیقاتی حاضر، دریافتیم که برای جداسازی گونه‌های فلزی به روش‌های استخراج حلالی [۱۹-۲۲]، انتقال از درون غشاهای مایع [۲۳] و استخراج فاز جامد [۲۴-۲۹]، بکارگیری برای پیش تغلیظ [۳۰-۳۲] و همچنین ساخت حسگرهای یون‌گزین [۳۳] از بازهای شیف استفاده شده است، لذا در مقاله حاضر به بررسی پتانسیل یک باز شیف از نوع سالن با نام بیس (۲)- هیدروکسی‌بنزآلدهید (۱)، ۱-دی‌آمینو بی‌فنیل (شکل ۱) در استخراج یون مس پرداخته شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی بیس (۲)-هیدروکسی‌بنزآلدهید (۱)، ۱-دی‌آمینو بی‌فنیل (L)



مواد شیمیایی مورد استفاده

برای سنتز لیگاند بیس (۲-هیدروکسی بنزآلدهید) ۱، ۱-دی آمینوبی فنیل از ۲-هیدروکسی بنزآلدهید (مرک)، ۱، ۱-دی آمینوبی فنیل (مرک) و اتانول (مرک) استفاده شد. حلال دی کلرومتان (دکتر مجللی)، مس نیترات ۳ آبه (مرک)، کبالت نیترات ۶ آبه (مرک)، نیکل نیترات ۶ آبه (مرک)، سدیم نیترات (مرک)، آمونیم کلراید (فلوکا)، نمک دی سدیک اتیلن دی آمین تتراستیک اسید (مرک)، سدیم هیدروکسید (مرک)، هیدروکلریک اسید (دکتر مجللی)، نیتریک اسید (مرک) در انجام آزمایش های استخراج بکار گرفته شدند. ابتدا استخراج کننده مورد مطالعه، مطابق روشی که در بخش نتایج و بحث آورده شده است تهیه و سپس با تکنیک های طیفسنجی، مورد شناسایی قرار گرفت.

دستگاه های بکار گرفته شده

همزن مغناطیسی هایدولف (Heidolph) مدل MR3001K، ترازوی دیجیتال اوهاوس (Ohaus) مدل D200 GA، pH متر مترام (Metrohm) مدل 620، سانتریفوژ هراثوس (Heraeus) مدل Labofuge 300، دما پای با پمپ آب گردان از شرکت جولابو (Julabo) مدل MP، دستگاه طیفسنج تبدیل فوریه-مادون قرمز یونیکم (Unicam) مدل Matson 1000، دستگاه طیفسنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) از شرکت بروکر (Bruker) مدل AVC 250 MHz، طیفسنج فرابنفش-مرئی شیمادزو (Shimadzu) مدل 240، دستگاه جذب اتمی وریان (Varian) مدل AA 220 و دستگاه تعیین نقطه ذوب ترموسایننتیفیک (Thermo Scientific) در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند.

روش انجام آزمایش های استخراج

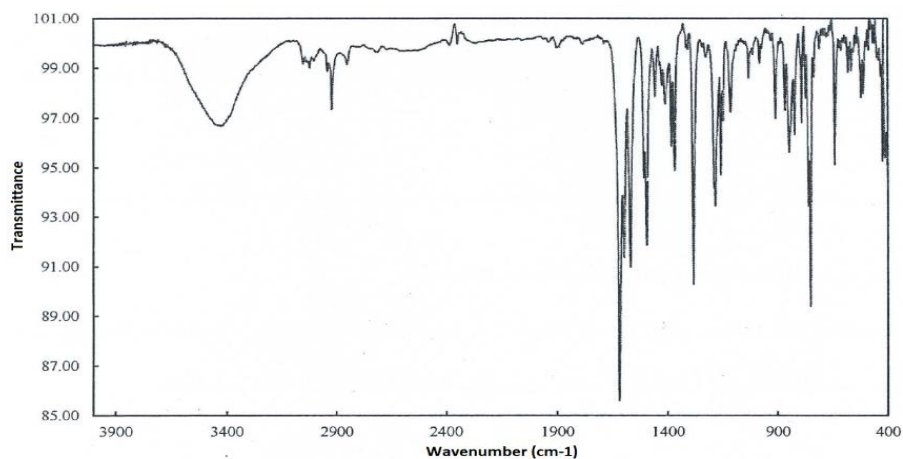
به منظور انجام آزمایش های استخراج، حجم های یکسان (۵ میلی لیتر) از فاز آلی (استخراج کننده در حلال دی کلرومتان) و فاز آبی با قدرت یونی معین و تنظیم شده در pH مورد نظر، در یک ظرف ته گرد دربار ریخته شده و این ظرف به درون یک ظرف دوجداره که با چرخش آب در جداره بیرونی آن به دمای مورد نظر (۲۲ درجه سانتی گراد) رسیده بود قرار می گرفت. pH فاز آبی، با افزایش محلولی از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید تنظیم می شد. فازهای آبی و آلی با استفاده از مگنت-همزن، برای مدت زمانی که تعادل برقرار می شود در تماس با یکدیگر قرار می گیرند. سپس همزدن قطع می شد. پس از جدایش فازها، بخشی از فاز آبی به درون لوله سانتریفوژ وارد کرده، به مدت ۵ دقیقه لوله مورد اشاره در دستگاه سانتریفوژ روی سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه قرار می گرفت. با استفاده از پی پت پاستور فاز آبی جدا شده و pH تعادلی تعیین می شد. در نهایت غلظت یون فلزی موجود در این محلول با رقیق سازی مناسب و با بکارگیری دستگاه جذب اتمی تعیین می گردید.

نتایج و بحث

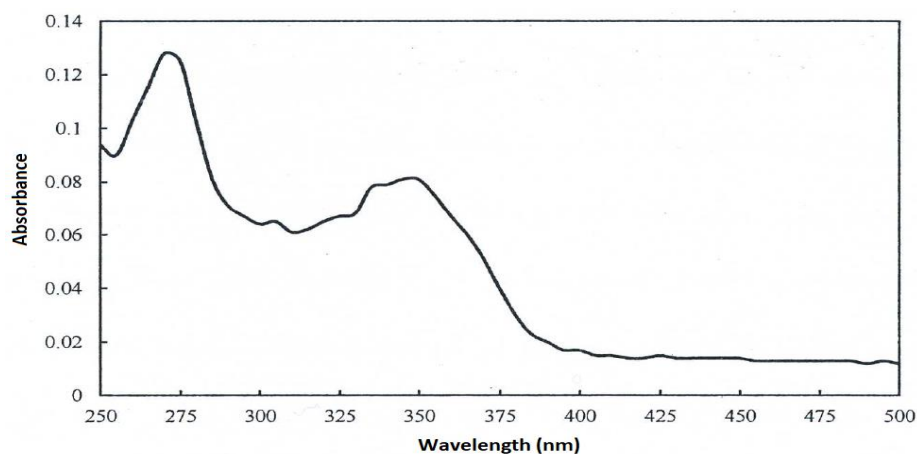
تهیه و شناسایی لیگاند باز شیف L

از رفلاکس ۲-هیدروکسی بنزآلدهید (۰/۲۴۴ گرم، ۲ میلی مول) با دی آمینوبی فنیل (۰/۱۸۴ گرم، ۱ میلی مول) در حلال متانول پس از ۱۲۰ دقیقه، رسوبی زرد رنگ به مقدار ۰/۳۳ گرم (بازده ۸۴ درصد) حاصل شد. نقطه ذوب این رسوب 209 ± 2 درجه سانتی گراد تعیین شد. طیف

FT-IR و UV-Vis محصول به دست آمده در شکل ۲ و شکل ۳ ارائه شده‌اند. داده‌های طیفی شاخص باز شیف سنتز شده که تایید کننده ساختار ارائه شده در شکل ۱ (L) می‌باشد در جدول ۱ آورده شده است. این ساختار با داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ تهیه شده در حلال CDCl_3 که در جدول ۲ آورده شده سازگاری دارد.



شکل ۲: طیف FT-IR لیگاند باز شیف بیس (۲-هیدروکسی بنزالدهید) و ۱'-دی‌آمینوبی‌فنیل (L) در قرص KBr



شکل ۳: طیف UV-Vis لیگاند باز شیف بیس (۲-هیدروکسی بنزالدهید) و ۱'-دی‌آمینوبی‌فنیل (L) در حلال دی‌کلرومتان.

جدول ۱: پیک‌های اصلی در طیف FT-IR لیگاند L.

نوع ارتعاش	نوع پیوند	عدد موجی (cm^{-1})
کششی متقارن	C-H	۳۰۴۴/۶۹



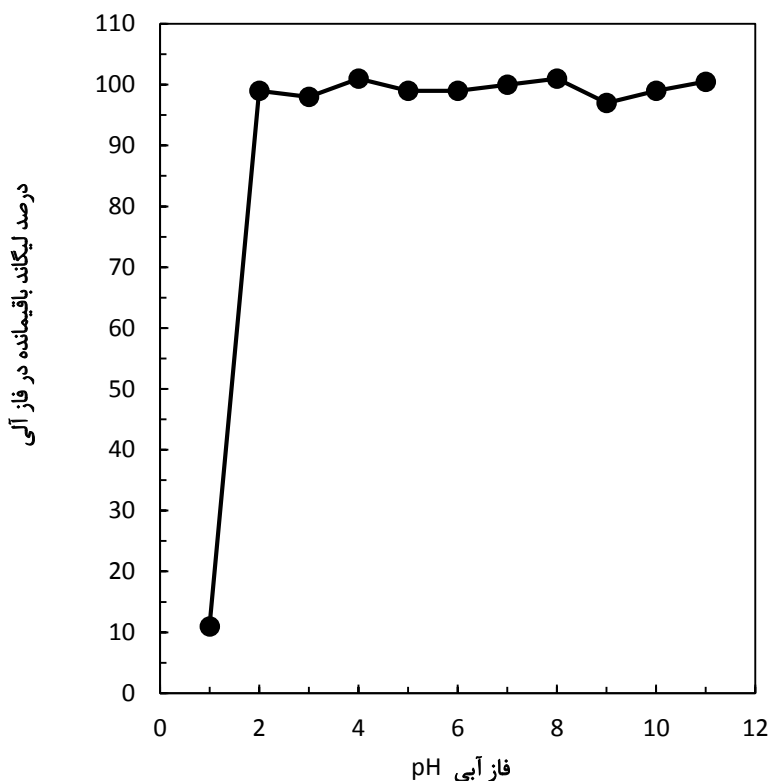
کششی متقارن	C=N	۱۶۷۴
کششی متقارن آروماتیک	C=C	۱۶۰۶
کششی	C-O	۱۰۹۵

جدول ۲: پیک‌های طیف $^1\text{H NMR}$ تهیه شده در حلال CDCl_3 لیگاند L.

مشخصه‌ها	جابجایی شیمیایی مشاهده شده (δ) بر حسب ppm
HAr, ۱,۶H	۶/۹۱ – ۷/۴۰
N=CH, ۲H, s	۸/۶۲
OH, ۲H, s	۱۳/۳۱

توزیع لیگاند L بین فاز آلی دی‌کلرومتان و فاز آبی

در فرآیندهای استخراج، غلظت استخراج‌کننده در فاز آلی یکی از عوامل تعیین‌کننده در کارایی این فرآیند است، لذا ضروری است که توزیع استخراج‌کننده بین دو فاز تعیین شود. برای تعیین این ویژگی لیگاند مورد مطالعه، حجم‌های یکسانی از فاز آبی (۱/۰۱ مولار تنظیم شده در محدوده pH های ۱ تا ۱۲) و فاز آلی (۱/۰۰۱ مولار لیگاند در حلال دی‌کلرومتان) با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده می‌شد. سپس دو فاز جدا شد و جذب محلول آلی در طول موج ۲۷۰ نانومتر اندازه‌گیری و با توجه به جذب محلول آلی در همین طول موج پیش از تعادل با فاز آبی، مقدار لیگاند توزیع شده محاسبه شد. شکل ۱ تغییرات درصد لیگاند باقیمانده در فاز آلی بر حسب pH فاز آبی را نشان می‌دهد. کوچک بودن مقادیر توزیع لیگاند در pH می‌تواند به امکان پروتونه شدن باز شیف مورد مطالعه در این pH مرتبط باشد. این نتایج نشان می‌دهند که باز شیف مورد مطالعه در pH های ۲ تا ۱۱ بطور کامل در فاز آلی باقی می‌ماند و توزیع آن بین فاز آلی و آبی بزرگ است. اگر چه برای توضیح این مشاهده می‌توان پروتون‌زدایی از لیگاند پروتونه شده را مطرح نمود، اما برای pH های خیلی بالاتر و امکان یونیزه شدن گروه‌های هیدروکسیل این توضیح نمی‌تواند قانع‌کننده باشد. این مسئله را می‌توان با تکیه بر این مطلب که در pH های بالاتر تنها یکی از گروه‌های هیدروکسیل با توجه به خاصیت اسیدی ضعیف‌تر هیدروکسیل دوم، پس از یونیزه شدن گروه هیدروکسیل اول، یونیزه می‌شود و تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین پروتون گروه هیدروکسیل و اکسیژن دارای بار منفی، موجب توزیع بار منفی بر روی گروه اکسیژن و پایداری هیدروژن غیر اسیدی در pH های بالاتر شده و در نتیجه تا pH های خیلی قلیایی لیگاند باز شیف مورد مطالعه بطور کامل در فاز آلی باقی می‌ماند.

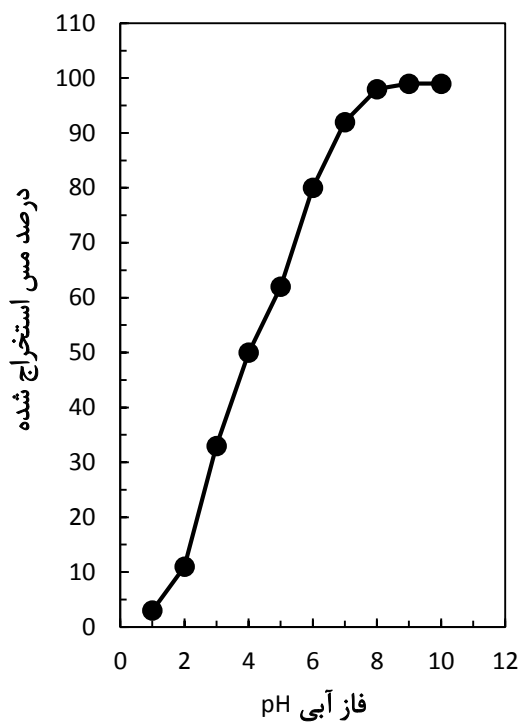
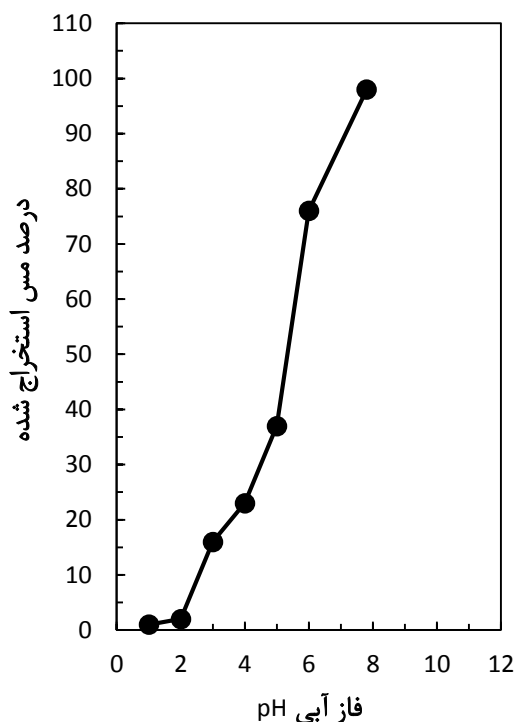
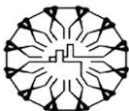


شکل ۴: توزیع لیگاند L (غلظت اولیه ۰/۰۰۱ مولار در حلال دی کلرومتان) بین دو فاز آبی و آبی (سدیم نیترات ۰/۰۱ مولار) به صورت تابعی از pH فاز آبی، در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد. زمان هم خوردن فازها ۳۰ دقیقه انتخاب شده بود.

استخراج یون مس از محلول سدیم نیترات و آمونیم کلراید توسط لیگاند L

تغییرات استخراج یون مس (II) با غلظت اولیه ۰/۰۰۰۱ مولار از محیط سدیم نیترات و سدیم کلراید (با غلظت ۰/۰۱ مولار) بر حسب pH فاز آبی در محدوده ۱۰-۱ اندازه گیری شدند. نتایج در شکل ۵ آورده شده اند.

اگر چه امکان بررسی روند استخراج در محیط آمونیم کلرایدی تا pHهای حدود ۱۰ امکان پذیر بود، برای محیط سدیم نیتراتی به دلیل تشکیل رسوب، بررسی فرآیند استخراج در pHهای بالاتر از ۸ امکان پذیر نبود. پایداری یون مس در pHهای بالاتر در محیط آمونیم کلراید را می توان به تشکیل گونه های پایدار کمپلکس آمونیاکی یون مس نسبت داد. با توجه به این پایداری و استخراج مطلوب مس در pH برابر ۹، این pH و محیط آمونیم کلراید برای ادامه تحقیق انتخاب شد. نتیجه دیگر بدست آمده از این بررسی، تایید ساز و کار تعویض کاتیون برای فرآیند استخراج بود.



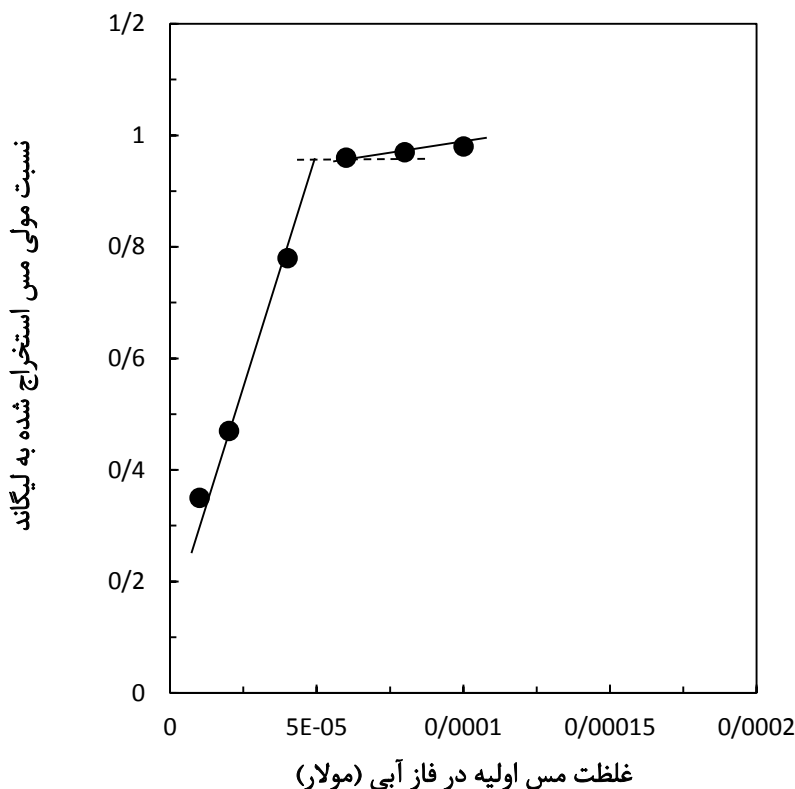
شکل ۵: تغییرات درصد استخراج یون مس (با غلظت اولیه ۰/۰۰۱ مولار) از محلول آبی سدیم نیترات (سمت چپ) و آمونیم کلراید (سمت راست) با غلظت ۰/۰۱ مولار، بر حسب pH فاز آبی توسط محلول باز شیف L (با غلظت ۰/۰۲۵ مولار در حلال دی کلرومتان)، در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد. زمان فرآیند استخراج ۳۰ دقیقه انتخاب شده بود.

تعیین استوکیومتری گونه استخراج شونده

شناخت و تعیین گونه‌ی استخراج شده به فاز آلی می‌تواند در تعیین تعادل استخراج کمک نماید. راهکارها و تکنیک‌های متفاوتی برای تعیین گونه‌های استخراج شونده در فرآیندهای استخراج وجود دارد. یکی از این روش‌ها استفاده از نسبت مولی یون فلزی به لیگاند در فاز آلی است. به این منظور استخراج مس (با غلظت‌های اولیه مختلف) از محلول آمونیم کلراید (۰/۰۱ مولار) تنظیم شده در pH برابر ۹ مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات نسبت مولی مس استخراج شده بر حسب تغییرات غلظت یون مس اولیه در فاز آبی در شکل ۶ ترسیم شده است. همانگونه که از اطلاعات ارایه شده در این شکل ۶ بر می‌آید، تغییرات نسبت مولی در نسبت نزدیک به ۱ (۰/۹۶) از یک شکست مشخص برخوردار است. این مقدار بیان کننده نسبت ۱:۱ فلز به لیگاند در فاز آلی است. بر این اساس و نتایج به دست آمده در بخش ۳-۳، می‌توان معادله توضیح دهنده فرآیند استخراج را با استفاده از معادله ۱ نشان داد.



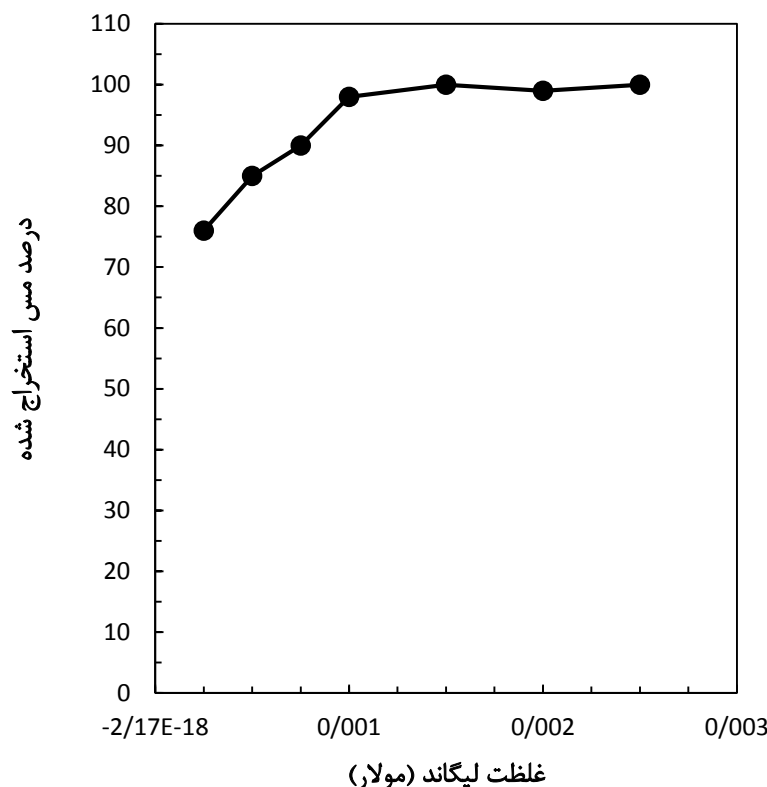
در این معادله H_2L همان لیگاند L است که برای مشخص شدن مشارکت این لیگاند در فرآیند استخراج بر اساس مکانیسم تعویض کاتیون، پروتون‌های آن نیز نشان داده شده‌اند. همچنین زیرنویس‌های aq و org بیان کننده حضور گونه‌های در فازهای آبی یا آلی هستند.



شکل ۶: تغییرات نسبت مولی مس استخراج شده به لیگاند در فاز آلی بر حسب غلظت اولیه مس در فاز آبی (با غلظت اولیه ۰/۰۰۰۰۱ - ۰/۰۰۰۰۱ مولار) از محلول آمونیم کلراید (۰/۰۱ مولار) با pH برابر ۹ در فاز آلی (حاوی لیگاند L با غلظت ۰/۰۰۰۰۵ مولار در حلال دی کلرومتان)، در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد. زمان فرآیند استخراج ۳۰ دقیقه انتخاب شده بود.

تاثیر غلظت لیگاند بر میزان استخراج یون مس

در استخراج تسهیل شده یا همان مکانیسم فرآیند استخراجی که با واسطه یک لیگاند رخ می دهد، مقدار لیگاند نقش تعیین کننده ای در میزان کارایی استخراج دارد. برای نشان دادن این تاثیر فرآیند استخراج یون مس (با غلظت اولیه ۰/۰۰۰۰۱ مولار) از محلول آبی آمونیم کلراید (۰/۰۱ مولار، pH برابر ۹) به فاز آلی متشکل از لیگاند (با غلظت های مختلف در حلال دی کلرومتان) مطالعه شد و نتایج در شکل ۷ ارائه شده اند. این نتایج نشان می دهند که تا غلظت حدود ۰/۰۰۱ مولار از لیگاند، افزایش غلظت لیگاند باعث افزایش استخراج مس شده، پس از آن مقدار استخراج مستقل از غلظت لیگاند می گردد.

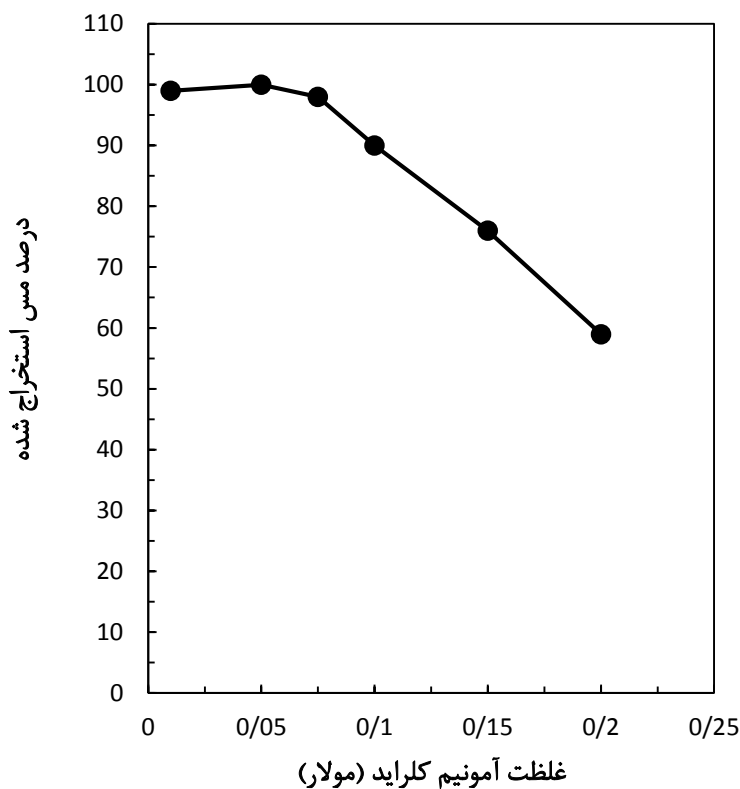


شکل ۷: تغییرات درصد استخراج یون مس (با غلظت اولیه $0/0001$ مولار) از محلول آبی آمونیم کلراید ($0/01$ مولار) با pH برابر ۹، بر حسب غلظت لیگاند در فاز آلی (در حلال دی کلرومتان)، در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد. زمان فرآیند استخراج ۳۰ دقیقه انتخاب شده بود.

تأثیر غلظت آمونیم کلراید بر میزان استخراج یون مس

تغییر در غلظت الکتروولیت فاز آبی در فرآیندهای استخراج می‌تواند از طریق دو اثر بر کارایی فرآیند استخراج اثرگذار باشد. یکی از این دو اثر تغییر در قدرت یونی و در نتیجه تأثیر بر تعادل و جابجایی تعادل است، و دیگری تشکیل کمپلکس‌هایی با گونه استخراج شونده که می‌تواند با تغییر در طبیعت آلی دوستی گونه استخراج شونده بر میزان استخراج اثرگذار باشد. به این اثرات می‌توان رقابت اجزاء الکتروولیت با گونه استخراج شونده را نیز اضافه نمود.

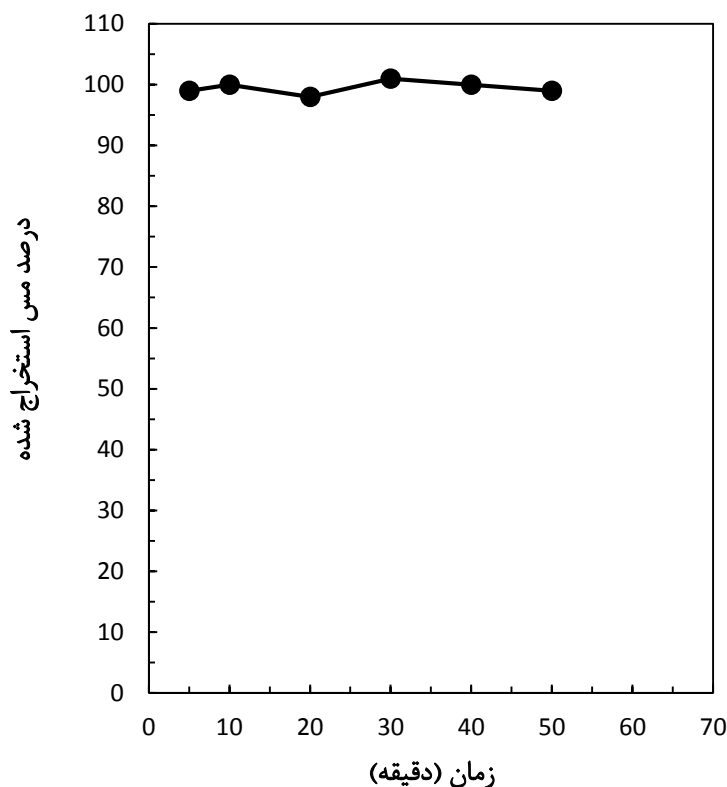
به منظور تعیین میزان اثر این پارامتر، استخراج یون مس توسط لیگاند مورد مطالعه در شرایطی که آزمایش‌های پیشین انجام شدند (به جز غلظت آمونیم کلراید)، مطالعه شد. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. اگر چه تا غلظت‌های حدود $0/075$ مولار از آمونیم کلراید تغییر قابل توجهی در میزان استخراج دیده نمی‌شود، افزایش بیشتر نمک موجب کاهش در میزان استخراج مس شده است. این اثر را شاید بتوان به رقابت یون‌های آمونیم با یون‌های مس در استخراج توسط لیگاند مرتبط دانست.



شکل ۸: تغییرات درصد استخراج یون مس (با غلظت اولیه ۰/۰۰۰۱ مولار) از محلول آبی حاوی غلظت‌های مختلف آمونیم کلراید (۰/۰۱ تا ۰/۲ مولار) با pH برابر ۹ توسط محلول لیگاند با غلظت ۰/۰۰۲۵ مولار در حلال دی‌کلرومتان، در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد. زمان فرآیند استخراج ۳۰ دقیقه انتخاب شده بود.

وابستگی فرآیند استخراج به زمان

وابستگی درصد استخراج مس در شرایطی که در بخش‌های قبلی به آن اشاره شد بر حسب زمان نشان داد (شکل ۹) که فرآیند استخراج از سینتیک سریعی برخوردار است، به گونه‌ای که میزان استخراج پس از ۵ دقیقه هم‌زدن فازهای آبی و آلی برابر ۱۰۰ حاصل شد.



شکل ۹: تغییرات درصد استخراج یون مس (با غلظت اولیه ۰/۰۰۰۱ مولار) از محلول آبی حاوی آمونیم کلراید (۰/۰۱ مولار) با pH برابر ۹ توسط محلول لیگاند با غلظت ۰/۰۰۲۵ مولار در حلال دی کلرومتان، به صورت تابعی از زمان و در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد.

مطالعه استخراج برگشتی مس

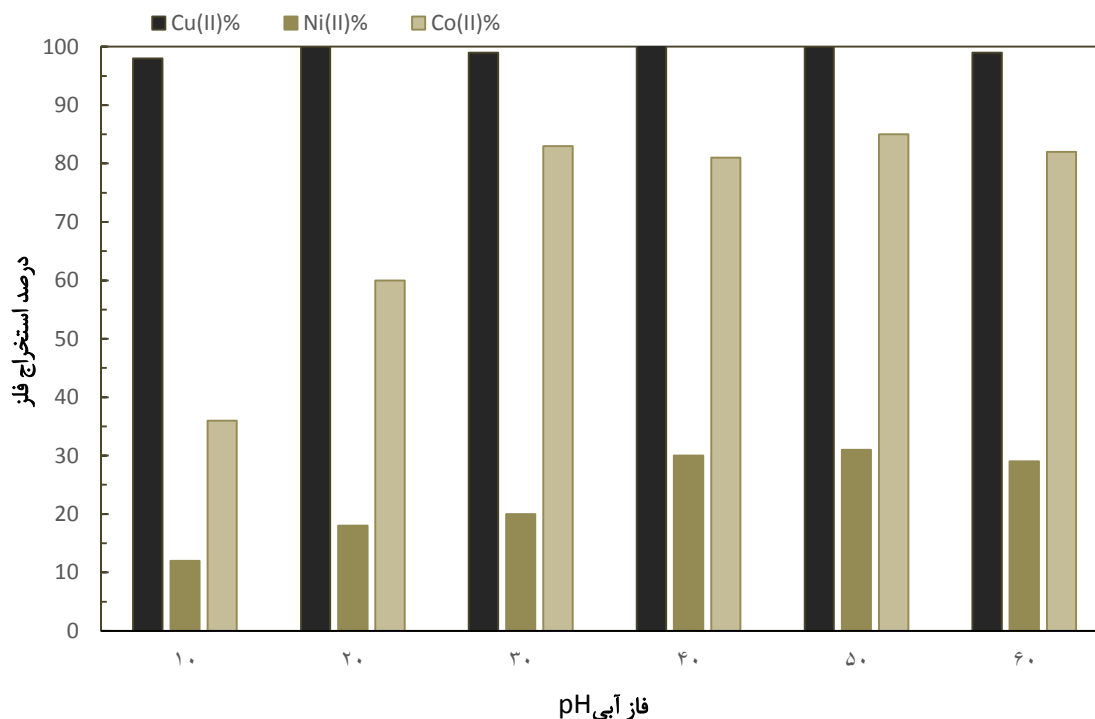
استخراج برگشتی و انتقال گونه فلزی استخراج شده از فاز آلی به فاز آبی از جنبه‌های مختلفی از اهمیت برخوردار است. این اهمیت نخست به لحاظ محدودیت‌های اندازه‌گیری یون‌های فلزی در محیط‌های آلی است. از سوی دیگر در بسیاری از صنایع هیدرومتالورژی، یون فلزی استخراج شده پس از استخراج می‌بایست بصورت شمش فلزی تبدیل شود. با این منظور فرآیندهای آبکافت (الکترولیز) می‌بایست بکار گرفته شوند. این فرآیندها بیشتر در محیط‌های آبی قابل انجام هستند. در نهایت یکی دیگر از علت‌های ضرورت انتقال گونه استخراج شده از فاز آلی به فاز آبی بحث کاهش هزینه‌ها از طریق بازیابی فاز آلی و همچنین مسایل مرتبط با توسعه پایدار و حفاظت از محیط زیست است. برای مطالعه فرآیند استخراج برگشتی و تعیین نوع محلول مناسب، محلول‌های ۱ مولار نیتریک اسید و همچنین محلول‌های EDTA (۰/۰۱ مولار) تنظیم شده با بافرهای ۴/۷ یا ۱۰/۵ مورد آزمون قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با هم‌زدن فاز آلی حاوی مس کمپلکس شده توسط لیگاند باز شیف با محلول هم حجم از هر یک از محلول‌های آبی مورد اشاره یون مس از فاز آلی پس از ۱۲۰ دقیقه بطور کامل به محلول‌های آبی نیتریک اسید ۱ مولار یا محلول EDTA با pH برابر ۴/۷ انتقال می‌یابد.



مطالعه گزینش پذیری سیستم استخراجی معرفی شده

از اهداف اصلی آرایه یک سیستم استخراجی جداسازی و خالص سازی گونه هدف از سایر اجزا موجود در محلول‌هایی است که گونه هدف در آن حضور دارد می‌باشد. این پارامتر می‌تواند با معیارهای مختلفی بیان شود. در این مطالعه جداسازی مس از نیکل و کبالت به عنوان دو فلزی که در بسیاری از منابعی که مس در آنها حضور دارد، یافت می‌شوند بررسی شد. این بررسی بر اساس میزان درصد استخراج این فلزات در شرایط یکسان در شکل ۱۰ و شکل ۱۱ آورده شده‌اند.

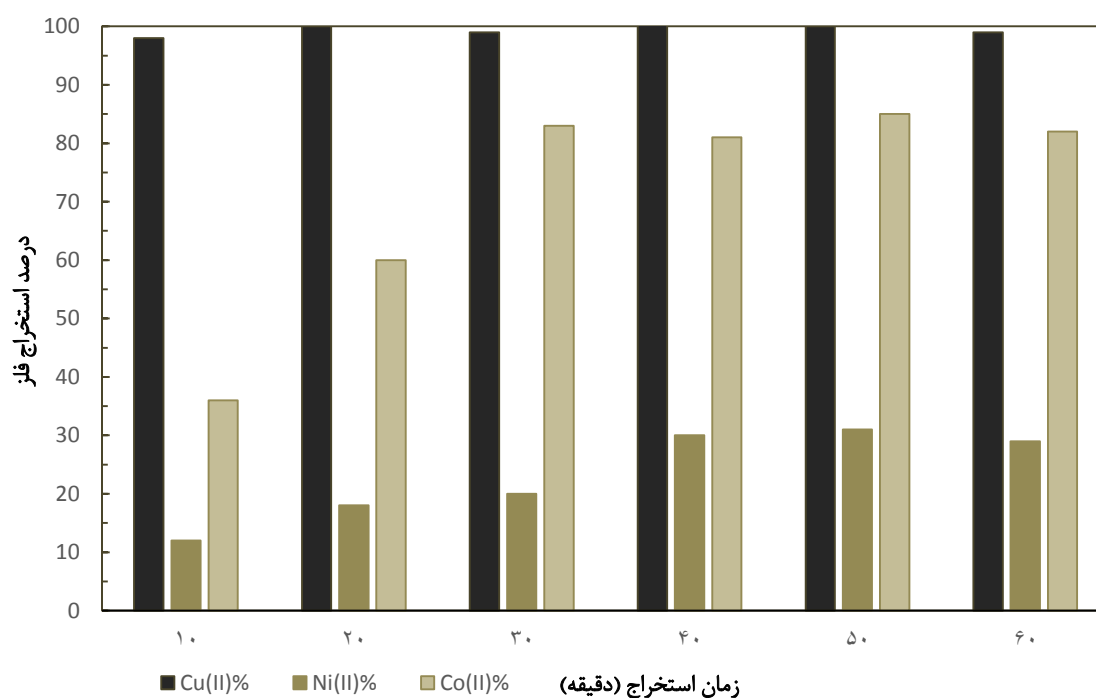
شکل ۱۰ اثر pH فاز آبی بر میزان یون‌گزینی سیستم استخراجی مورد بررسی نسبت به یون مس در مقایسه با یون‌های نیکل و کبالت را نشان می‌دهد. فرآیند استخراج یون‌های مورد مطالعه در شرایط غلظتی یکسان (۰/۰۰۰۱ مولار) در فاز آبی حاوی آمونیم کلراید ۰/۰۱ مولار، زمان استخراج یکسان (۳۰ دقیقه) و تنظیم pH در مقدار ۹، و با بکارگیری فاز آلی حاوی لیگاند L با غلظت ۰/۰۲۵ مولار در حلال دی‌کلرومتان انجام شده است. این جدول تاثیر pH بر گزینش پذیری سیستم آرایه شده را به خوبی بیان می‌کند. به نظر می‌رسد بهترین شرایط برای استخراج انتخابی یون مس در pH برابر ۸ می‌تواند حاصل شود.



شکل ۱۰: مقایسه درصد استخراج یون‌های مس، نیکل و کبالت با استفاده از لیگاند مورد مطالعه در pHهای مختلف فاز آبی.

از آنجا که سینتیک واکنش‌های استخراج نیز می‌تواند بر گزینش پذیری سینتیکی موثر باشد، استخراج یون مس در مقایسه با استخراج دو یون نیکل و کبالت در شرایط یکسان (غلظت اولیه یکسان یون‌های فلزی ۰/۰۰۰۱ مولار) از محیط آمونیم کلراید ۰/۰۱ مولار تنظیم شده در

pH برابر ۹، توسط محلول لیگاند L با غلظت ۰/۰۰۲۵ مولار در حلال دی کلرومتان در زمان های مختلف استخراج تعیین و نتایج در شکل ۱۱ آورده شده اند. این داده ها نشان می دهند که استخراج در زمان های کوتاه تر می تواند منجر به گزینش پذیری بهتر نسبت به یون مس شود.



شکل ۱۱: تاثیر زمان استخراج بر یون گزینی سیستم استخراجی پیشنهادی.

نتیجه گیری

استخراج کننده باز شیف بیس (۲-هیدروکسی بنزالدهید) ۱، ۱-دی آمینوبی فنیل با روشی ساده و یک مرحله ای با بازده بسیار خوب از تراکم ۲-هیدروکسی بنزالدهید و ۱، ۱-دی آمینوبی فنیل در حلال اتانول سنتز و با شیوه های متداول مورد شناسایی قرار گرفت. باز شیف مورد مطالعه از ویژگی آلی دوستی خیلی مناسب برای فرآیندهای استخراج حلالی برخوردار بود، به گونه ای که غلظت آن در محلول فاز آلی در تعادل قرار گرفته با فاز آبی تنظیم شده در pH های ۱۱ تا ۲ تغییر نمی کند و به فاز آبی وارد نمی شود. این لیگاند قادر بود تا یون مس را با یک ساز و کار تعویض کاتیون از محیط های آمونیاکی با تشکیل کمپلکسی با استوکیومتری ۱:۱ (فلز به لیگاند) به درون فاز آلی (دی کلرومتان) استخراج کند. استخراج کامل یون های مس (با غلظت اولیه ۰/۰۰۰۱ مولار) از محلول های آبی آمونیاکی با pH های بالاتر از ۸ توسط محلول ۰/۰۰۱ مولار استخراج کننده مورد مطالعه در حلال دی کلرومتان با سینتیکی سریع و در زمانی کوتاه (۵ دقیقه) امکان پذیر بود. استخراج برگشتی ۱۰۰ درصد یون مس از فاز آلی با تماس و هم زدن حجم های یکسان از دو فاز آلی و محلول ۱ مولار نیتریک اسید و یا محلول ۰/۰۱ مولار EDTA تنظیم شده در pH برابر ۷ پس از ۱۲۰ دقیقه انجام شد. تعادل استخراج در زمانی کوتاه حاصل می شد. بررسی انتخاب پذیری



دانشگاه علم و فناوری شهید بهشتی، تهران، ایران



سیستم استخراجی پیشنهادی برای استخراج انتخابی یون مس نسبت به یون‌های نیکل و کبالت با تغییر pH و همچنین تغییر زمان استخراج قابل تنظیم شدن بود.

مراجع

- [1] J. Freudenberger, H. Warlimont, Copper and Copper Alloys, in H. Warlimont, W. Martienssen (eds), Springer Handbook of Materials Data, Springer, 2018.
- [2] M.E. Schlesinger, M.J. King, K.C. Sole, W.G. Davenport, Extractive Metallurgy of Copper, 5th Ed., Elsevier, 2011.
- [3] B. Hana, B. Altansukh, K. Haga, Z. Stevanović, R. Jonović, L. Avramović, D. Urosević, Y. Takasakib, N. Masuda, D. Ishiyama, A. Shibayama, Development of copper recovery process from flotation tailings by a combined method of high-pressure leaching-solvent extraction, J. Hazard. Mater. 352 (2018) 192-203.
- [4] N.N. Hidayah, S.Z. Abidin, The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review, Miner. Eng. 121 (2018) 146-157.
- [5] T.H. Nguyen, M.S. Lee, A Review on Separation of Gallium and Indium from Leach Liquors by Solvent Extraction and Ion Exchange, Miner. Process. Extr. Metall. Rev. Volume 40 (2019) 278-291.
- [6] S. Panigrahi, P.K. Parhi, K. Sarangi, K.C.Nathsarma, A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N, Sep. Purif. Techn. 70 (2009) 58-62.
- [7] Z. Kaboli Tanha, M. Koorepazan Moftakhar, M.R. Yaftian, N. Noshiranzadeh, Selective and efficient solvent extraction of copper(II) ions from chloride solutions by oxime extractants, Anal. Bioanal. Chem. Res. 3 (2016) 53-63.
- [8] F. Ghebghoub, D. Barkat, The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, J. Coord. Chem. 62 (2009) 1449-1456.
- [9] J. Tang, B.-M. Steenari, Solvent extraction separation of copper and zinc from MSWI fly ash leachates, Waste Manag., 44 (2015) 147-154.
- [10] P. Pirkwieser, J.A. López-López, W. Kandioller, B.K. Keppler, C. Moreno, F. Jirsa, Novel 3-hydroxy-2-naphthoate-based task-specific ionic liquids for an efficient extraction of heavy metals, Front. Chem. 6 (2018) 1-11.
- [11] Y. Luo, H. Hu, Y. Wang, F. Hu, S. Zhu, S. Zhang, Y. Zhang, S. Li, J. Wang, Phase separation in solvent extraction of copper or nickel from acidic solution using a sulfonic acid (HDNNS) and a carboxylate ester (4PC), J. Disper. Sci. Technol. 40 (2019) 819-827.



دانشگاه علوم و فناوری های طبیعی ایران



- [12] A. Borowiak- Resterna, B. Lenarcik, Effect of the Alkyl Chain Length in N, N- Dialkylpyridine-3- carboxamides upon their Extraction of Copper(II) from Aqueous Chloride Solutions, Solvent Ectr. Ion Exch. 22 (2005) 913-931.
- [13] Â. Fátima, C.A.P. Pereira, C.R.S.D. G. Olímpio, B.G. Oliveira L.L. Franco, P.H. da Silva, Schiff bases and their metal complexes as urease inhibitors – A brief review, J. Adv. Res. 13 (2018) 113-126.
- [14] A.H. Orabi, Extraction of uranium from carbonate solution using synthesized Schiff base and its application for spectrophotometric determination, Chem. Pap. 73 (2019) 1713–1730.
- [15] W. Al Zoubi, F. K.Mohamad, K. Chebani, The synthesis of N₂O₂-Schiff base ligand and bulk liquid membrane transport of Cu²⁺, Arab. J. Chem. 9 (2016) 626-632.
- [16] S. Kumar, S.K. Mittal, N. Kaur, Enhanced performance of organic nanoparticles of a Schiff base for voltammetric sensor of Cu(ii) ions in aqueous samples, Anal. Methods 11 (2019) 359-366.
- [17] M.M. Nilash, A. Hashemzadeh, A.R. Fakhari, M.M. Amin, Novel Schiff base-functionalized metal–organic framework nanoparticles for dispersive solid phase extraction of copper ions from vegetable and water samples, Anal. Methods, 11 (2019) 2683-2691.
- [18] M.F. Cheira, A.S. Orabi, B.M. Atia, S.M. Hassan, Solvent Extraction and Separation of Thorium(IV) from Chloride Media by a Schiff Base, J. Soln. Chem. 47 (2018) 611-633.
- [19] S.A.M. Fathi, M. Parinejad, M.R. Yaftian, Multidentate nitrogen/oxygen donor ionophores; their use as selective extracting and mobile-carrier agents for copper(II) ions, Separation and Purification Technology 64 (2008) 1-7.
- [20] D. Emadi, M. R. Yaftian, S. Rayati, N,N'-bis(1'-hydroxy-2'-acetonaphthone)propylenediamine: synthesis, extractive properties, and use as an ionophore in a Cu(II)-selective potentiometric sensor, Turk. J. Chem. 31 (2007) 423-433.
- [21] Z. Shiri-Yekta, A.A. Zamani, M.R. Yaftian, Amelioration of extraction–separation efficiency of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in the presence of a water-soluble N₄-type Schiff base ligand, Sep. Purif. Technol. 66 (2009) 98-103.
- [22] Z. Shiri-Yekta, M.R. Yaftian, Anion control selectivity of neutral N₄-type Schiff base extractants towards transition metal ions, Iran. J. Chem. Chem. Eng. 29 (2010) 11-17.
- [23] M. Parinejad, M.R. Yaftian, Mobile carrier properties of N₂O₂- and N₃O₃-type Schiff base materials towards copper(II) ions, Iran. J. Chem. Chem. Eng. 28 (2009) 85-90.
- [24] M. Koorepazan Moftakhar, Z. Dousti, M.R. Yaftian, M. Ghorbanloo, Investigation of heavy metal ions adsorption behavior of silica-supported Schiff base ligands, Desal. Water Treat. 57 (2016) 27396-27408.
- [25] M. Koorepazan Moftakhar, M.R. Yaftian, M. Ghorbanloo, Adsorption efficiency, thermodynamics and kinetics of Schiff base-modified nanoparticles for removal of heavy metals, Int. J. Environ. Sci. Technol. 13 (2016) 1707-1722.



- [26] L. Dolatyrim M.R. Yaftian, S. Rostamnia, M.S. Seyyed Dorraji, Multivariate optimization of a functionalized SBA-15 mesoporous based solid phase extraction for U(VI) determination in water samples, *Anal. Sci.* 33 (2017) 769-776.
- [27] L. Dolatyrim M.R. Yaftian, S. Rostamnia, Th(IV)/U(VI) Sorption on Modified SBA-15 Mesoporous Materials in Fixed-Bed Column, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 36 (2017) 115-125.
- [28] L. Dolatyari, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, Fixed-bed column dynamic studies and breakthrough curve analysis of Eu(III) ion adsorption onto chemically modified SBA-15 silica materials, *Sep. Sci. Technol.* 52 (2017) 393-403.
- [29] L. Dolatyari, M.R. Yaftian, S. Rostamnia, Adsorption of Th(IV) and U(VI) on functionalized SBA-15 mesoporous silica materials using fixed bed column method; breakthrough curves prediction and modeling, *Sep. Sci. Technol.* 53 (2018) 1282-1294.
- [30] S.A.M. Fathi, S. Rostamkhani, M.R. Yaftian, Determination of trace amounts of copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on octadecyl-bonded silica membranes modified by a di-Schiff base ligand, *J. Anal. Chem.* 65 (2010) 614-619.
- [31] M. Koorepazan Moftakhar, M.R. Yaftian, A. Zamani, Development of a cloud-point extraction method for determination of trace amounts of copper(II) in water samples, *J. Anal. Chem.* 70 (2015) 1085-1091.
- [32] S.A.M. Fathi, M.R. Yaftian, Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 133-137.
- [33] B. Hasani, A. Zamani, M. Koorepazan Moftakhar, M. Mostafavi, M.R. Yaftian, M. Ghorbanloo, Ionophore properties of Schiff base compounds as ion sensing molecules for fabricating Cu(II) ion-selective electrodes, *J. Anal. Chem.* 73 (2018) 82-90.