



حذف یون استرانسیم با استفاده از نانوکامپوزیت نانولوله کربن عاملدار شده/نانوذرات

اکسید روی

سجادی، سوده السادات*

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده:

در این تحقیق به منظور سنتز جاذبی کارآمد برای حذف فلزات سنگین ابتدا عاملدار کردن سطح نانولوله‌های کربنی با آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان انجام شد. سپس با استفاده از نانوذرات اکسید روی، نانوکامپوزیت نانولوله کربن عاملدار شده/نانوذرات اکسید روی سنتز شد. در مرحله بعد کارایی این نانوکامپوزیت در حذف یون استرانسیم از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت و اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان جذب یون استرانسیم بررسی شد. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که فرایند جذب استرانسیم از مدل سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کند. زمان بهینه برای این فرایند در حدود ۴۰ دقیقه می‌باشد. میزان تغییرات جذب کاتیون ها بر روی جاذب با تغییرات دما مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که این فرایند خود به خودی و گرمازا است. همچنین جاذب پس از احیا نیز قدرت جذب کنندگی خوبی از خود نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: یون استرانسیم، اصلاح سطح نانولوله کربن، نانوذرات اکسید روی.

Removal of strontium ions by functionalized carbon nanotube/ZnO nanocomposite

Sodeh Sadjadi*

Material and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

Abstract: A novel adsorbent, functionalized carbon nanotube/ZnO nanocomposite, was developed to remove strontium ions from water. The properties of the adsorbent were characterized. To optimize the adsorption system, the effects of various parameters on the adsorption of strontium ions were studied. The thermodynamic parameters indicate that the adsorption process is exothermic. The dynamic behavior of the strontium ions adsorption was well described by the pseudo-second-order kinetic model. The adsorbent can be regenerated by suitable desorption processes for multiple uses without significant loss of its adsorption capacity.

Keywords: Strontium ion, Carbon nanotube surface functionalization, ZnO nanoparticles.

مقدمه:

پسمانهای رادیواکتیو ناشی از بهره برداری راکتورهای هسته‌ای و تاسیسات باز فرآوری حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای از رادیو ایزوتوپهای گوناگون مانند ^{51}Cr ، ^{54}Mn ، ^{59}Fe ، ^{60}Co ، ^{90}Sr ، ^{137}Cs و ^{124}Sb با نیمه عمرهای



متفاوت می‌باشند که برای کاهش خطرات ناشی از پرتوهای یونیزه کننده رادیوایزوتوپ‌ها، لازم است. روش‌های اصولی برای جمع آوری، حفظ و نگهداری، انجام عملیات تصفیه و نهایتاً دفن و دورریزی پسمانها به کار گرفته شود. روش‌های مختلفی مانند ترسیب، انعقاد، لخته‌سازی، روش‌های الکتروشیمیایی، جذب سطحی، اسمز معکوس و روش‌های بیولوژیکی برای حذف فلزات سنگین وجود دارند. از مزایای روش جذب سطحی می‌توان به حذف سریع، بادوام بودن جاذب‌ها و مقرون به صرفه بودن آن‌ها اشاره کرد. به علاوه مخلوط‌های فلزی غلیظ که از آزادسازی ذرات فلزی از جاذب‌های مربوطه حاصل می‌شوند، قابل استفاده بوده و جاذب‌ها نیز قابل احیا شدن می‌باشند [۱-۳]. یکی از مهمترین جاذب‌های پرکاربرد در حذف فلزات سنگین، نانو مواد کربنی هستند نانو مواد کربنی شامل تعدادی از آلوتروپ‌های کربن مانند نانو لوله‌های کربن است. نانو لوله‌های کربنی (CNTs) دارای خواص مکانیکی، الکترونیکی، گرمایی و نوری قابل توجهی هستند. با وجود خواص بی نظیر ذکر شده برای نانو لوله‌های کربنی، سطح نسبتاً صاف آن‌ها که دچار فقدان پیوند درون سطحی است، استفاده از آن‌ها را برای برخی کاربردهای خاص، محدود کرده است. با عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی می‌توان فرآیند پذیری و حلالیت این مواد را بهبود بخشید و امکان ارتقاء خواص آن‌ها را فراهم نمود.

در این تحقیق به منظور سنتز جاذبی کارآمد برای حذف فلزات سنگین ابتدا نانوذرات اکسید روی سنتز شد. سپس نانو لوله‌های کربنی با گروه عاملی کربوکسیل با آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) عامل‌دار شد تا گروه (-NH₂) بر روی نانو لوله‌ها بنشیند. در مرحله‌ی بعد نانوکامپوزیت نانولوله کربن عامل‌دار/نانوذرات اکسید روی (MCNT/ZnO) تهیه شد. کارایی این ماده به عنوان جاذبی برای حذف فلزات سنگین بررسی شد و برای یون فلزی با بیشترین کارایی جذبی، پارامترهای موثر بر فرایند جذب بهینه شد.

روش کار :

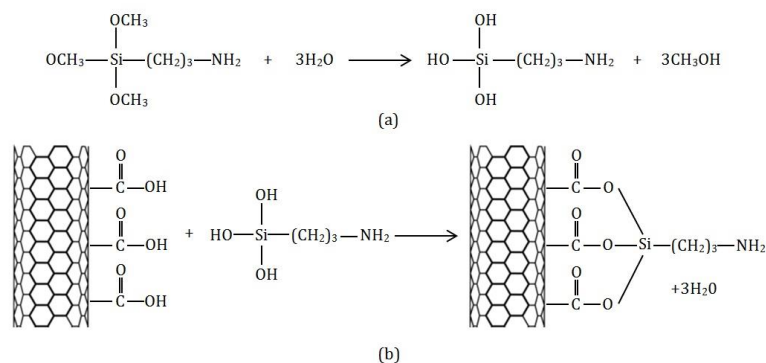
سنتز نانوذرات اکسید روی و اصلاح سطح آن

برای سنتز نانوذرات اکسید روی، ۲۵ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار استات روی چهار آب و ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار تترامتیل آمونیوم هیدروکساید (TMAH) تهیه شده و محلول TMAH در آلتراسونیک قطره قطره به محلول استات روی در دمای محیط اضافه شد. سپس محلول ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در همین وضعیت باقی می‌ماند. بعد از این کار، محلول جدید تهیه شده در سانتیفریوژ قرار داده شده تا جداسازی صورت گیرد. سپس رسوب بدست آمده دو بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت خشک شد و به مدت ۴ ساعت در کوره‌ای با دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در مرحله بعد سطح نانوذرات اکسید روی اصلاح شد تا نانوذرات سنتز شده توانایی پراکنده شدن در حلال‌های قطبی را داشته باشد. برای اصلاح سطح نانوذره از اسیدسیتریک استفاده شد. بدین ترتیب که نیم گرم اسیدسیتریک به ۵۰ میلی لیتر متانول اضافه شده و سپس یک گرم از پودر نانوذره به آن اضافه شد.

محلول به مدت یک ساعت در سیستم بسته، تحت رفلاکس در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. بعد از یک ساعت، محلول سانتریفیوژ شد و رسوب حاصل سه بار با آب شستشو داده شد. سپس رسوب حاصل به مدت یک ساعت درون آون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت.

اصلاح سطح نانولوله‌های کربن

ترکیبی از ۹۵ درصد وزنی متانول و ۵ درصد وزنی آب مقطر تهیه کرده و به ازای ۲۰ درصد وزنی از محلول حاصل، آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) اضافه می‌شود. بعد از افزودن ۱ گرم نانو لوله‌های کربنی چند دیواره به این محلول، به مدت ۲ ساعت در دمای محیط با استفاده از همزن مغناطیسی همزده می‌شود. سپس نانو لوله‌ها را فیلتر کرده و چندین بار با متانول شستشو داده تا سیلان‌های واکنش ندادند از آن خارج شوند. نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار شده را در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا تمامی بخارات آب جذب شده و یا دیگر بخارات آلی از آن خارج شود. شکل ۱ واکنش‌های شماتیک بین APTMS و CNT را نشان می‌دهد.



شکل ۱. واکنش‌های شماتیک بین APTMS و CNT (a) و واکنش هیدرولیز APTMS (b) و واکنش

تراکمی بین نانو لوله‌های کربنی کربوکسیله و گروه سیلان برای تولید نانو لوله‌های کربنی عامل‌دار

تهیه نانوکامپوزیت نانولوله کربن عامل‌دار شده/نانوذرات اکسید روی (MCNT/ZnO)

برای سنتز نانوکامپوزیت نانولوله کربن عامل‌دار شده/نانوذرات اکسید روی ابتدا نانولوله کربن عامل‌دار شده در آب به کمک امواج فراصوت کاملاً به طور یکنواخت پراکنده شد و سپس نانوذرات اکسید روی به آن اضافه شد بطوریکه نسبت وزنی نانولوله کربن عامل‌دار شده و نانوذرات اکسید روی چهار به یک باشد. سپس مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت نانوکامپوزیت بدست آمده با سانتریفیوژ کردن جدا شده و با آب شستشو داده شد.

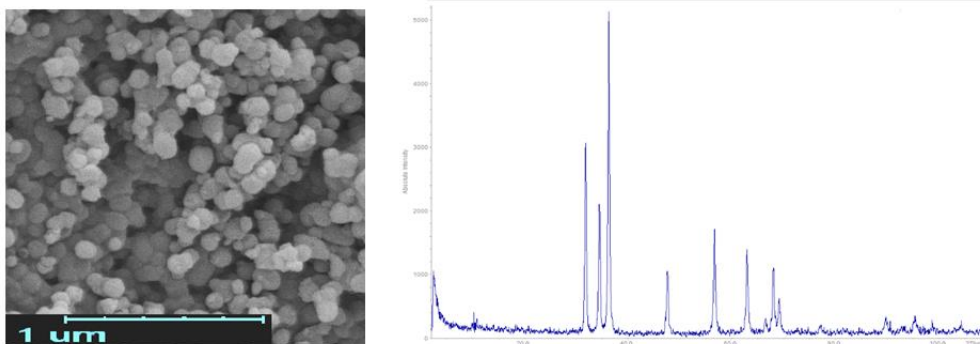
بررسی کارایی نانوکامپوزیت MCNT/ZnO در جداسازی استرانسیم

مقدار جذب به ازای واحد جرم جاذب (qe) برای عناصر نیترات (Co(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Ni(II), Ba(II), La(II), Cd(II) و کلرید Y(III) و Mo(V) در محیط آبی و به روش ناپیوسته تعیین شد.

طبق این روش، ۰/۰۵ گرم از جاذب را پس از توزین به ظروف پلی اتیلنی منتقل کرده و به آن ۵ میلی لیتر محلول $M \times 10^{-4} \times 1/2$ عنصر مورد جذب را اضافه می‌کنیم و به مدت لازم ساعت درون شیکر در دمای $25^{\circ}C$ و با سرعت ۱۵۰rpm قرار می‌دهیم تا به هم زده شود. جاذب به راحتی با سانترفیوژ کردن از فاز مایع جدا شد. پس از جداسازی جاذب، غلظت یون فلزی درون محلول با دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القائی (ICP) اندازه‌گیری شد.

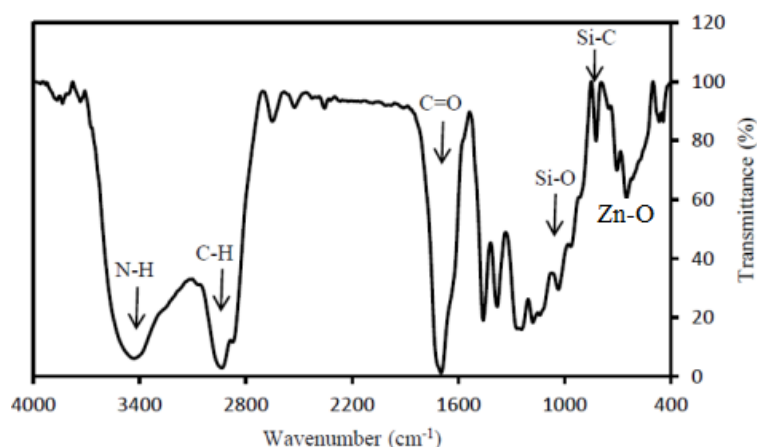
نتایج:

آنالیز طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل ۲ الف نشان داده شده است، که به خوبی با سایر کارهای ارائه شده در این رابطه مطابقت دارد. اندازه ذرات و شکل آن‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد آنالیز قرار گرفت، که در شکل ۲ ب نشان داده شده است.



شکل ۲ الف نمودار XRD نانوذرات اکسید روی شکل ۲ ب تصویر SEM از نانوذرات اکسیدروی

خصوصیات نانولوله‌های کربنی پس از عاملدار شدن با APTMS توسط طیف‌سنجی مادون قرمز بررسی شد (شکل ۳). با توجه به گروه‌های عاملی که در شکل ۳ مشخص شده است می‌توان عاملدار شدن نانولوله‌های کربنی را تایید کرد.



شکل ۳. طیف مادون قرمز نانولوله‌های عاملدار شده با APTMS.



مطالعه ضرایب تقسیم عناصر مختلف بر روی جاذب نانوکامپوزیت سنتز شده (جدول ۱) حاکی از قابلیت بالای آن در جذب استرانسیم است که از نظر مدیریت پسمانداری هسته‌ای حائز اهمیت است. با توجه به نتایج حاصله در آزمایشات بعدی، اثر پارامترهای موثر بر جذب بر روی عنصر استرانسیم مورد بررسی قرار گرفت. به منظور نشان دادن تاثیر افزودن نانوذرات اکسید روی به نانولوله کربنی عاملدار شده، در بهبود عملکرد جذبی، مقایسه‌ای بین نانو ذرات اکسید روی، نانولوله کربنی عاملدار شده و نانوکامپوزیت نانولوله کربنی عاملدار شده/اکسید روی صورت گرفت. طبق نتایج مشخص شد که کارایی جاذب نانوکامپوزیت سنتز شده از دو جاذب دیگر بالاتر است.

تاثیر زمان بر میزان جذب یون‌های استرانسیم توسط نانوکامپوزیت سنتز شده در گستره زمانی ۱۰ تا ۳۵۰ دقیقه بررسی شد. در فرایندهای جذب، با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با اشغال تمامی مکان‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته تا نهایتاً به تعادل می‌رسد. طبق نتایج بدست آمده، حداکثر میزان جذب یون‌های استرانسیم در زمان ۴۰ دقیقه مشاهده شد و پس از آن میزان جذب با زمان دیگر تغییر چندانی نداشت.

جدول ۱. مقادیر K_d و %R عناصر مختلف روی جاذب

عنصر	q_e (mg/g)	عنصر	q_e (mg/g)
Sr	۵۳/۱	Cd	۱۹/۱
Ba	۱۱/۵	Y	۴/۵
La	۷/۳	Ni	۹/۷
Pb	۲۴/۲	Mo	۸/۸
Cu	۱۶/۹	Co	۱۴/۲

میزان جذب یون استرانسیم در حضور مقادیر مختلف از جاذب بررسی شد. با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب نیز به دلیل افزایش سطح تماس بیشتر می‌شود. بر اساس نتایج بدست آمده مقدار جاذب بهینه برای این جاذب در حذف استرانسیم ۰,۰۵ گرم است.

تاثیر دما بر میزان جذب در گستره ۶۰-۱۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. با استفاده از منحنی $\ln(K_d)$ بر حسب معکوس دما بر حسب کلونین، ΔH° و ΔS° طبق معادله وانتروف (معادله ۲) به ترتیب برابر با $-۱۱/۲۰$ kJ/mol و $۰/۰۴$ kJ/molK محاسبه شد. مقدار منفی به دست آمده برای ΔH° نشان دهنده گرمازا بودن فرایند جذب استرانسیم توسط جاذب سنتز شده می‌باشد.

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (۲)$$

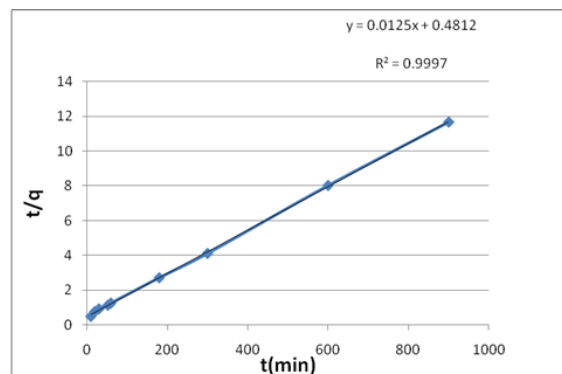


در این رابطه ΔH° و ΔS° به ترتیب تغییرات آنتالپی و آنتروپی استاندارد، R ثابت جهانی گازها برحسب (kJ/mol K) و T دمای مطلق (K) می‌باشد.

طریقه تغییرات غلظت ماده جذب شونده نسبت به زمان، نشان دهنده سینتیک جذب می‌باشد. راه‌های مختلفی برای یافتن مدل سینتیک جذب هر فرایند وجود دارد. یکی از این راه‌ها بررسی انطباق داده‌ها با مدل‌های جذبی ارائه شده می‌باشد. مدل سینتیک شبه درجه دو در سال ۱۹۴۷ ارائه شده و بر اساس واکنش درجه دوم برگشت پذیر، در نظر گرفته می‌شود. فرم خطی حاصل از این مدل به صورت زیر می‌باشد (معادله ۳):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

که در این رابطه K_2 (g/mg.min) ثابت سرعت شبه درجه ۲، q_e و q به مقدار جذب به ازای واحد جرم جاذب بر حسب (mg/g)، به ترتیب در حالت تعادل و در هر زمان می‌باشد. با استفاده از داده‌های تجربی و رسم نمودار t/q بر حسب زمان در شکل ۴ تطبیق داده‌های آزمایش با این مدل بررسی شد. با استفاده از شیب و عرض از مبدا این خط مقادیر q_e (۵۰ mg/g) و K_2 ($3/2 \times 10^{-4}$ g/mg.min) به دست می‌آید و با در دست داشتن این دو مقدار، سرعت اولیه جذب $2/07$ mg/g.min به دست می‌آید. با توجه به شکل و درصد تطبیق، به این نتیجه می‌رسیم که این فرایند از مدل سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کند.



شکل ۴. نمودار سینتیک جذب شبه درجه دوم

به منظور بررسی امکان احیای جاذب، پس از انجام آزمایش جذب جاذب از محلول خارج و به مدت ۲۴ ساعت در تماس با آب مقطر قرار داده شد تا یون‌های استرنسیم از آن خارج شوند. پس از خشک کردن جاذب در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، جاذب برای دومین بار در شرایط یکسان در تماس با محلول استرانسیم قرار گرفت. این عمل سه مرتبه دیگر انجام شد. نتایج نشان داد که جاذب پس از احیا نیز، قابلیت خوبی در استفاده مجدد از خود نشان می‌دهد و خاصیت جذبی آن افت زیادی پیدا نمی‌کند (درصد جذب برای بار اول تا سوم برابر بود با: ۹۳٪، ۸۹٪ و ۸۱٪).



بحث و نتیجه گیری :

با توجه به نتایج به دست آمده، افزودن نانوذرات اکسید روی و عاملدار کردن می‌تواند کارایی جذب نانولوله‌های کربنی را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود بخشد. نانوکامپوزیت سنتز شده توانایی بالایی در جذب یونهای استرنسیم دارد. همچنین با توجه به جذب ضعیف یونهای فلزی دیگر در حضور این جاذب، می‌توان از این جاذب برای جذب و جداسازی انتخابی یونهای استرنسیم در حضور یونهای آلاینده دیگر استفاده کرد.

مراجع :

- [1] D. Liu, Z. Li, W. Li, Z. Zhong, J. Xu, J. Ren, Z. Ma, Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Soy Protein Hollow Microspheres. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (32), 11036, 2013.
- [2] A. Stafiej, K. Pyrzynska, Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.* 58, 49, 2007.
- [3] K. C. Kang, S. S. Kim, J. W. Choi, S. H. Kwon, Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *J. Ind. Eng. Chem.* 14, 131, 2008.