بررسی کارایی نانوفیبر پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی در جداسازی یون های استرانسیم

سجادی، سوده السادات*

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

چکیده:

در این مطالعه ابتدا نانوذرات اکسید روی سنتز و سپس به عنوان اصلاح کننده در پلیمر پلی‌اکریلونیتریل قرار داده شد و با دستگاه الکتروریسندگی از محلول پلیمر حامل نانوذرات، نانوفیبر ساخته شد. سپس کارایی نانوکامپوزیت الیاف پلی‌اکریلونیتریل/ نانوذرات 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 نانوکامپوزیت حاصل جاذب موثری در جذب و جداسازی یونهای استرانسیم از محلولهای آبی است.

کلمات کلیدی: نانوذرات اکسید روی- نانوفیبر پلی‌اکریلونیتریل-حذف یون استرانسیم.

مقدمه :

فلز قلیایی خاکی استرانسیم معمولاً به صورت چهار ایزوتوپ پایدار وجود دارد : (^{88}Sr (٨٢/٥٨٪) و ^{87}Sr (٧/٠٪) و^{86}Sr(٩/٨٦٪) و^{84}Sr (٠/٥٦٪) . تنها رادیوایزوتوپ ^{87}Sr است که محصولی از فلز قلیایی رادیواکتیو ^{87}Rb است که براثر فروپاشی تولید می‌شود و نیمه عمر $٤/٨٨\times١٠^{١٠}$ سال دارد.

یکی دیگر از ایزوتوپهای استرانسیم، ^{90}Sr است که محصولی از شکافت هسته‌ای است. وقتی یک اتم اورانیم ۲۳۵ (یا دیگر هسته های قابل انشقاق) شکافته می‌شود به دو قطعه نابرابر با عدد جرمی حدود ۹۰ و ۱٤۰ و دو یا سه نوترون شکسته می‌شود. استرانسیم ۹۰ محصول چندین شکافتی است و در حدود ٦ ٪ تولید می‌شود، به عبارت دیگر حدود ٦ اتم استرانسیم۹۰ از هر ۱۰۰ شکافت بوجود می‌آید. استرانسیم۹۰ یک رادیونوکلئید اصلی است که در سوخت هسته‌ای مصرف می‌شود.

برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی روش‌های مختلفی از قبیل تبادل یونی، رسوب شیمیایی، استخراج با حلال، اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون، جذب، الکترودیالیز و... به کار می‌رود [۲-۱]. در میان روش‌های ذکر شده، جذب به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری و قابل احیا بودن در ارجحیت است.

اخیرا تلاش‌هایی صورت گرفته تا از مواد جدید مانند نانوساختارها به عنوان جاذب در فرایند جذب سطحی استفاده شود [۳]. چرا که با کاهش اندازه مواد در حد نانو برخی از خواص فیزیکی تغییر می‌یابد که همین امر موجب بهبود عملکرد آن‌ها می‌شود. به عنوان مثال از نانوفیبرهای اصلاح شده به عنوان جاذب استفاده شده است. در این مطالعه از نانوفیبر پلی‌اکریلونیتریل[1](PAN) اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی به عنوان جاذب استفاده شده و اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان جذب یون استرانسیم بررسی شده است. ابتدا نانوذرات اکسید روی به روش سونوشیمی سنتز و سپس به عنوان اصلاح کننده در پلیمر PAN قرار داده شد و با دستگاه الکتروریسندگی از محلول پلیمر حامل نانوذرات، نانوفیبر ساخته شد و طی آزمایشاتی قابلیت و میزان جذب فلزات بررسی گردید.

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 آبه و ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار تترامتیل‌آمونیوم هیدروکساید[2](TMAH) تهیه شده و محلول TMAH در آلتراسونیک قطره قطره به محلول استات روی در دمای محیط اضافه می‌شود. سپس ۳۰ دقیقه در دمای ٤٠ درجه سانتیگراد در همین وضعیت باقی می‌ماند. بعد از این کار، محلول جدید تهیه شده در سانتریفیوژ 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 ٤ ساعت در کوره‌ای با دمای ٤٠٠ درجه سانتیگراد قرار گرفت. بدین ترتیب نانوذرات اکسید روی تهیه می‌شوند.

برای اصلاح سطح نانوذرات از اولئیک اسید استفاده شد. بدین ترتیب که ۱/۵ میلی لیتر اولئیک اسید به ۵۰ میلی لیتر ارتو-زایلن اضافه شده و سپس یک گرم از پودر نانوذرات 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 تولوئن شستشو داده شد. سپس رسوب حاصل به مدت یک ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

سنتز فیبر PAN حاوی نانوذرات اکسید روی

برای سنتز الیاف PAN حاوی نانوذرات اکسید روی، ۰/۰۳ گرم از پودر نانوذرات در ۱۰ میلی لیتر دی‌متیل فرم‌آمید حل شد، سپس ۲ گرم از پودر PAN را به محلول فوق اضافه کرده و به مدت ۲ ساعت روی استیرر قرار داده شد. بعد از پراکندگی کامل پودرPAN در محلول، الیافPAN حاوی نانوذرات اکسید روی به روش

[1] Poly acrylo nitrile
[2] tetra methyl ammonium hydroxide

الکتروریسی ساخته شد. الیاف در شرایط محیط و بر روی یک پایه‌ی نارسانا پلی اتیلن سنتز شدند. پارامترهای دستگاه به صورت ولتاژ: ۱۳ kV، نرخ تغذیه: ۲ ml/h، فاصله بین نازل و جمع کننده : ۱۵ cm، سرعت چرخش جمع کننده: ۱۷۰۰rpm می‌باشد.

بررسی رفتارهای جذبی نانو کامپوزیت:

ضرایب تقسیم (K_d) برای عناصر نیترات Co(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 $۱/۲ \times ۱۰^{-۴}$ عنصر مورد جذب را اضافه می‌کنیم و به مدت ۵ ساعت درون شیکر در دمای ۲۵ °C و با سرعت ۱۵۰rpm قرار می‌دهیم تا به هم زده شود. پس از جداسازی جاذب، غلظت یون فلزی درون محلول با دستگاه اسپکترومتر پلاسمای جفت شده القائی (ICP) اندازه‌گیری شد. K_d از معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$K_d = \left[\frac{C_i - C_f}{C_f}\right]\frac{V}{M} \qquad (۱)$$

و پارامتر درصد جذب به صورت زیر محاسبه می‌گردد (معادله ۲):

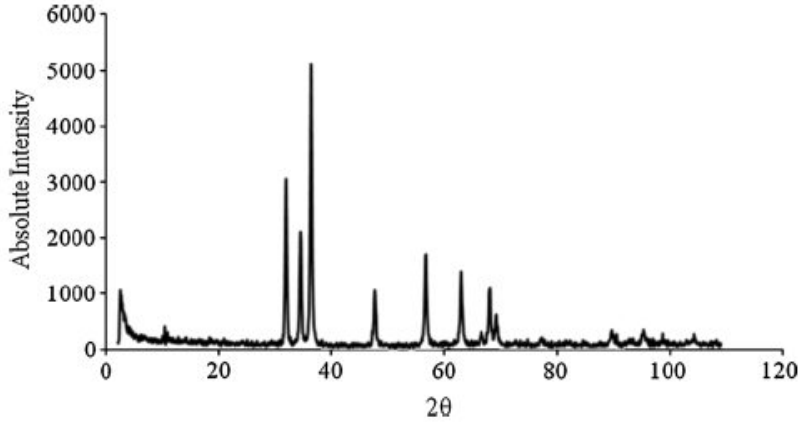
$$\text{Removal efficiency}(R\%) = \frac{(C_i - C_F)}{C_i} \times 100 \qquad (۲)$$

C_i : غلظت اولیه گونه مورد جذب در فاز محلول V : حجم محلول بر حسب میلی لیتر

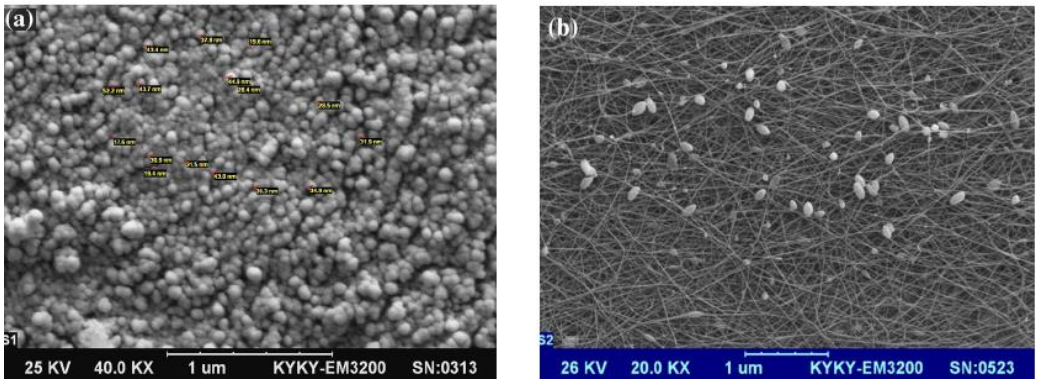
C_f : غلظت گونه مورد جذب بعد از تعادل در فاز محلول M : جرم جاذب بر حسب گرم

نتایج :

آنالیز طیف سنج پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتز شده در شکل ۱ نشان دهنده نانو ذرات اکسید روی خالص می‌باشد. نتایج آنالیز SEM (شکل ۲الف) نشان دهنده تشکیل نانوذرات کروی، با اندازه تقریبی ۳۰nm است. در شکل ۲ ب مورفولوژی الیاف سنتز شده و نانوذرات قرار گرفته شده بر روی سطح آن توسط آنالیز SEM مشخص شده است.

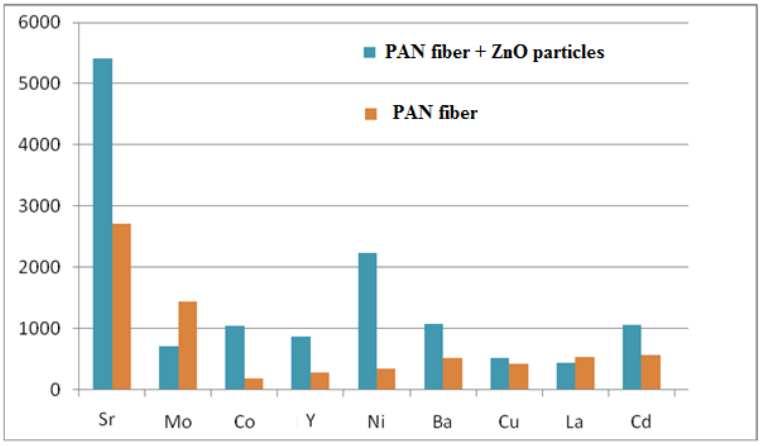


شکل ۱. الگوی پراش اشعه X نانوذرات اکسید روی.



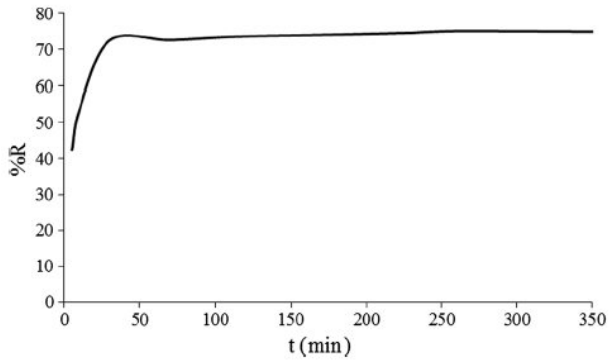
شکل۲. الف) تصویر SEM از نانوذرات اکسید روی. ب) تصاویر SEM از نانوالیاف حاوی ذرات اکسید روی.

به منظور بررسی تاثیر نانوذرات ZnO در بهبود عملکرد جذبی نانوالیاف PAN مقادیر K_d عناصر مختلف برای الیاف PAN بدون نانوذرات و نانوکامپوزیت الیاف PAN/ نانوذرات اکسید روی اندازه‌گیری شد (شکل ۳). همانطور که ملاحظه می‌شود، میزان جذب یون استرانسیم، به طور چشمگیری بیش از سایر عناصر می‌باشد و کارایی جاذب نانوکامپوزیت الیاف/نانوذرات نیز بیشتر از نانوالیاف به تنهایی بود. لذا در آزمایشات بعدی، اثر پارامترهای مختلف مانند دما، زمان و pH روی این عنصر مورد بررسی قرار گرفت.



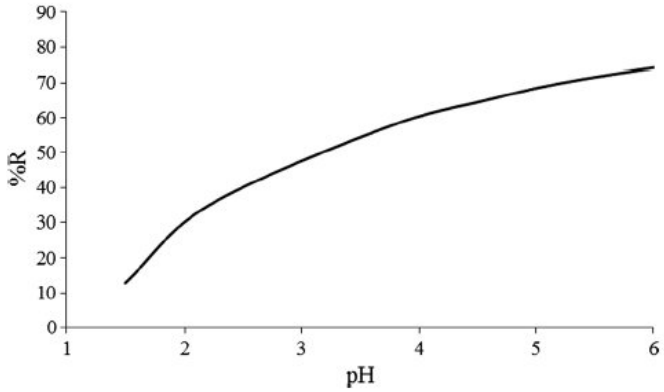
شکل ۳. مقادیر K_d عناصر مختلف روی جاذب.

تاثیر زمان بر میزان جذب یون‌های استرانسیم توسط نانوکامپوزیت PAN/ZnO در گستره زمانی ۱۰ تا ۳۵۰ دقیقه بررسی شد. نتایج این آزمایش در شکل ٤ نشان داده شده است. در فرایندهای جذب، با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با اشغال تمامی سایت‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته تا نهایتا به تعادل می‌رسد. همانطورکه می‌توان در شکل ٤ مشاهده کرد، حداکثر میزان جذب یون‌های استرانسیم در زمان ۳۰ دقیقه اتفاق می‌افتد.



شکل ٤. تاثیر زمان بر میزان جذب یون‌های استرانسیم توسط نانوکامپوزیت PAN/ZnO.

در فرایند جذب فلزات سنگین، pH یکی از پارامترهای مهم است که با آنیونی کردن سطح جاذب باعث تغییر در ظرفیت جذب جاذب در pHهای مختلف می‌شود. برای بررسی اثر pH، جذب یون‌های استرانسیم توسط جاذب نانوکامپوزیت PAN/ZnO در گستره pH ٦- ١/٥ بررسی شد. نتایج این آزمایش در شکل ٥ نشان داده شده است. در pHهای پایین، رقابت بین یون‌های فلزی سنگین و یون‌های H^+ باعث جذب پایین فلزات سنگین توسط جاذب می‌شود. با بالا رفتن pH، درجه آنیونی شدن گروه‌های عاملی روی سطح جاذب کاهش یافته و با افزایش نیروهای جاذبه الکتروستاتیک، میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد.



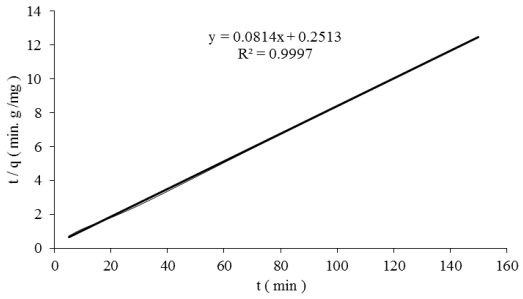
شکل ۵. تاثیر pH بر راندمان جذب.

تاثیر دما بر میزان جذب در گستره ٦٠- ١٠ درجه سانتیگراد تعیین شد. با استفاده از منحنی $Ln(K_d)$ بر حسب معکوس دما بر حسب کلوین، ΔH° و ΔS° طبق معادله وانتهوف به ترتیب برابر با ٢٦/٢٠ kJ/mol و ٠/١٤ kJ/molK محاسبه شد. مقدار مثبت به دست آمده برای ΔH° نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب استرانسیم توسط جاذب سنتز شده می‌باشد.

طریقه تغییرات غلظت ماده جذب شونده نسبت به زمان، نشان دهنده سینتیک جذب می‌باشد. راه‌های مختلفی برای یافتی مدل سینتیک جذب هر فرایند وجود دارد. یکی از این راه‌ها بررسی انطباق داده‌ها با مدل‌های جذبی ارائه شده می‌باشد. در ادامه به بررسی مدل سینتیک شبه درجه دو می‌پردازیم. این مدل در سال ١٩٤٧ ارائه شده و بر اساس واکنش درجه دوم برگشت پذیر، در نظر گرفته می‌شود. فرم خطی حاصل از این مدل به صورت زیر می باشد (معادله ٣):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (٣)$$

که در این رابطه K_2(g/mg.min) ثابت سرعت شبه درجه ٢، 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 می باشد. با استفاده از داده های تجربی و $\frac{t}{q}$ رسم نمودار بر حسب زمان در شکل ٦ تطبیق داده‌های آزمایش با این مدل بررسی شد.



شکل ٦. نمودار سینتیک جذب شبه درجه دوم

با استفاده از شیب و عرض از مبدا این خط مقادیر q_e (۸۰ mg/g) و K_2 (۳/۲۵ ×۱۰$^{-٤}$ g/mg.min) به دست می‌آید و با دردست داشتن این دو مقدار، سرعت اولیه جذب از رابطه $h = K_2 q_e^2$ ، ۲/۰۷۸ mg/g.min به‌دست می‌آید.

با توجه به شکل و درصد تطبیق، به این نتیجه می‌رسیم که این فرایند از مدل سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کند

بحث ونتیجه گیری :

افزودن نانوذرات ZnO به الیاف PAN کارایی آن را در جذب به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد. این جاذب در جذب یون‌های استرانسیم نسبت به سایر یون‌های فلزی از ضریب توزیع بالاتری برخوردار است.

مراجع :

[1] A.S. O¨zcan, O¨, Go¨k and A. O¨zcan, Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, J. Hazard. Mater. 161, 499–509, 2009.
[2] Y. Sang, F. Li, Q. Gu, C. Liang, and J. Chen, Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane, Desalination 223 349–360, 2008.
[3] M. Medina, J. Tapia, S. Pacheco, M. Espinosa and R. Rodriguez, Adsorption of lead ions in aqueous solution using silica–alumina nanoparticles, J. Non-Cryst. Solids. 356, 383-387, 2010.