

تأثیر کپسوله کردن لیگاند باز شیف در ساختار نانو کلینوپتیلولیت طبیعی در بهبود جذب یون استرانسیوم از فاز آبی

فایضی، محیا^(۱) - شیری یکتا، زهرا*^(۲) - سپهریان، حمید^(۲) - ره گشای، محمد^(۱)

۱. دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی هسته ای
۲. سازمان انرژی اتمی تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

چکیده

یکی از محصولات خطرناک رادیواکتیو تولید شده در فعالیتهای هسته‌ای که با توجه به نیمه عمر بالای آن نیاز به مدیریت در پسماند هسته‌ای دارد یون استرانسیوم می باشد. بنابراین در کار حاضر ابتدا خواص جذبی کلینوپتیلولیت طبیعی منطقه سبزوار نسبت به یون استرانسیوم بررسی و با توجه به نتایج حاصل از آن، برای بهبود کارایی جذب جهت جذب کامل یون مورد مطالعه به کپسوله کردن لیگاند باز شیف بیس (۲-هیدروکسی بنزالدهید) ۱ و ۲ - دی آمینو اتان (H_2L) درون حفرات ژئولیت پرداخته شد. بررسی پارامترهای موثر بر جذب نشان داد که میزان جذب وابسته به pH بوده و با به کار بردن لیگاند باز شیف در ساختار ژئولیت در شرایط بهینه تقریباً جذب کاملی حاصل می شود.

کلیدواژه‌ها: نانو کلینوپتیلولیت طبیعی، باز شیف، استرانسیوم

مقدمه

استرانسیوم دارای چندین ایزوتوپ می باشد که یکی از ایزوتوپ‌های مهم آن، ^{90}Sr است که محصولی از شکافت هسته‌ای است. این ایزوتوپ دارای نیمه عمر طولانی حدود ۳۰ سال می باشد. به دلیل شباهت شیمیایی استرانسیوم با کلسیم، بدن استرانسیوم را جایگزین کلسیم می کند. استرانسیم ۹۰ در سطوح و مغز استخوان تغلیظ می شود و با در نظر گرفتن نیمه عمر بیولوژیکی آن برای دفع که در حدود ۳۰ سال است یکی از محصولات خطرناک رادیواکتیو بشمار می رود و نیازمند حذف و جداسازی از پسماندهای هسته ای است [۱].

از جمله روش‌های جداسازی بکار گرفته شده برای دستیابی به این هدف می توان به روش جذب و تبادل یون اشاره داشت. یک رنج وسیعی از این جاذب‌ها که می توانند به کار برده شوند ژئولیت‌ها می باشند. ژئولیت‌ها سیلیکات‌های آلومینیومی هیدراته عناصر گروه IA و IIA مثل سدیم، پتاسیم، باریوم، منیزیم و کلسیم هستند که دارای ساختار بلوری متخلخل هستند. این کاتیون‌ها متحرک بوده و توانایی ژئولیت‌ها برای تبادل کاتیونی را فراهم می کنند [۲]. ژئولیت‌ها ویژگی‌هایی همچون پایایی دمایی و تشعشی بالا، ظرفیت

تبادل بالا و انتخاب پذیری دارند و بنابراین به میزان بالایی به عنوان تبادل کننده یونی غیر آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. کلینوپتیلویت یکی از فراوان ترین زئولیت های طبیعی هستند، که خیلی ارزان و قابل دسترس هستند [۲]. در ایران نیز ذخائر عظیمی از این سنگ معدنی شناسائی شده است و نیز با توجه به طبیعت ایران که پتانسیل مناسبی برای زئولیت زائی داشته، منابع و ذخائر عظیمی در مناطق گوناگون وجود خواهد داشت. از طرفی با توجه به خواص یون دوستی لیگاندهای باز شیف که دارای اتم های دهنده الکترون اکسیژن و نیتروژن می باشد می توان تا حدودی خواص جذبی زئولیت‌ها را با اصلاح سطح آنها با این نوع لیگاندها افزایش داد. این نوع لیگاندها دارای اتم‌های دهنده‌ی نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد در ساختمان مولکولی خود می‌باشند.

با توجه به اینکه کارهای انجام شده با استفاده از زئولیت‌ها برای حذف یون های فلزی بسیار بوده اما برای یون استرانسیوم محدود می باشد و تا به حال کاری بر اساس زئولیت اصلاح شده با استفاده از لیگاند باز شیف انجام نشده است، سعی شد چند نمونه از کارهای انجام شده با استفاده از زئولیت ها برای حذف یون های فلزی در این بخش آورده شود و در این پروژه نیز خواص جذبی زئولیت طبیعی نسبت به یون استرانسیوم بررسی و تاثیر حضور لیگاند باز شیف در ساختار زئولیت جهت افزایش کارایی جذب مورد بررسی قرار گیرد.

در سال ۲۰۱۱ یوسان و همکارش به بررسی خواص جذب Sr در جاذب کامپوزیت زئولیت/PAN پرداختند. در بررسی اثر غلظت اولیه و پس از انجام آزمایشات مختلف نشان داد که میزان بهینه جذب در غلظت $150 \mu\text{g/mL}$ و دمای 25°C و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و در محدوده pH بهینه ۵ الی ۶ می باشد [۴]. در سال ۲۰۰۳ کاظمیان و همکارانش رفتار تبادل یونی کلینوپتیلولیت طبیعی ایران و فرم اصلاح شده آن به عنوان یک زئولیت مصنوعی P به منظور بهبود قابلیت تبادل یونی، برای حذف یون‌های سریم و توریم از فاضلاب‌های هسته‌ای مورد بررسی قرار دادند. مطالعات آن‌ها نشان داد که کلینوپتیلولیت طبیعی برای حذف یون‌های سریم و توریم مناسب نیست در حالی که سنتز زئولیت p از نمونه‌ی طبیعی یک انتخاب مناسبی برای حذف کاتیون‌های مورد نظر می‌باشد [۵]. در سال ۲۰۱۱ یونس خزایی و حسین فقیهیان و دیگر همکارش به مطالعه حذف یون‌های توریم از محلول‌های آبی توسط کلینوپتیلولیت سدیمی پرداختند. اثر pH تحت تاثیر ظرفیت جذبی توریم بود که حداکثر ظرفیت جذب در $\text{pH}=4$ به دست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه کاهش در راندمان حذف مشاهده می‌شود [۶].

روش کار

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها: کلیه واکنشگرهای شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه ای بوده و از شرکت‌های Aldrich یا Merck تهیه شده‌اند. زئولیت طبیعی منطقه سبزوار از شرکت افزندتوسکا تهیه گردید.

برای شناسایی جاذب و تعیین ساختار جاذب اسپکتروسکوپی مادون قرمز مدل Brucker-Vector22، اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه X مدل Oxford ED2000 مورد استفاده قرار گرفت. تعیین غلظت عناصر با روش پلاسمای کوپل شده القائی، اسپکترومتر 5500Perkin-Elmer و تنظیم pH با Metrohm 827 انجام شده است.

آماده‌سازی جاذب: از رفلاکس ۲-هیدروکسی بنزآلدهید (۳/۷۱ گرم، ۳۰ میلی‌مول) با ۱-۲ دی‌آمینو اتان (۱/۲۲ گرم، ۱۵ میلی‌مول) در حلال اتانول پس از مدت ۱۲۰ دقیقه رسوب زرد رنگی به مقدار ۳/۸۴ گرم با بازده ۹۵ درصد حاصل شد. جهت اصلاح سطح زئولیت ابتدا مقدار ۵ گرم از زئولیت مورد نظر را که از یک ساعت قبل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آن قرار گرفته تا کاملاً خشک شود به همراه ۱ گرم لیگاند باز شیف بیس (۲-هیدروکسی بنزآلدهید) ۱-۲ اتیلن‌دی‌آمین و حلال دی‌کلرومتان به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شده و سپس صاف و خشک گردید.

روش انجام آزمایش: ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر از محلول یون فلزی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر که با سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید (هر دو ۰/۱ مولار) pH آن تنظیم شده بود تهیه، سپس ۲۰ میلی‌لیتر از این محلول همراه با مقدار مشخصی از زئولیت در ظروف پلاستیکی درب‌دار مخلوط گردیده و به وسیله شیکر (با سرعت ۱۳۰ دور بر دقیقه) به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شدند. پس از این مدت، دو فاز با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شد. سپس از فاز آبی ۲ میلی‌لیتر نمونه برداری شده و غلظت فلز در فاز آبی با ICP اندازه‌گیری و

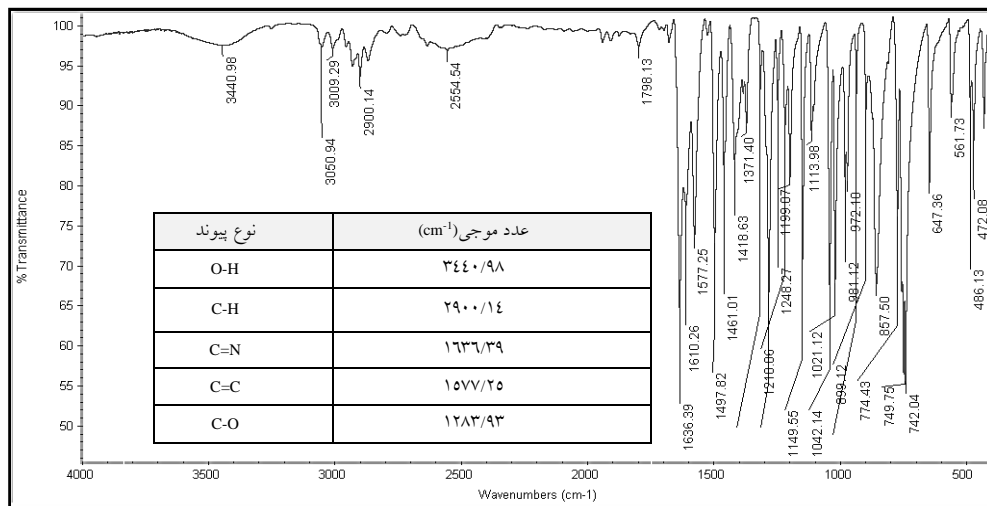
$$\text{درصد جذب از فرمول } U_p = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \text{ محاسبه گردید.}$$

نتایج

شناسایی لیگاند و زئولیت

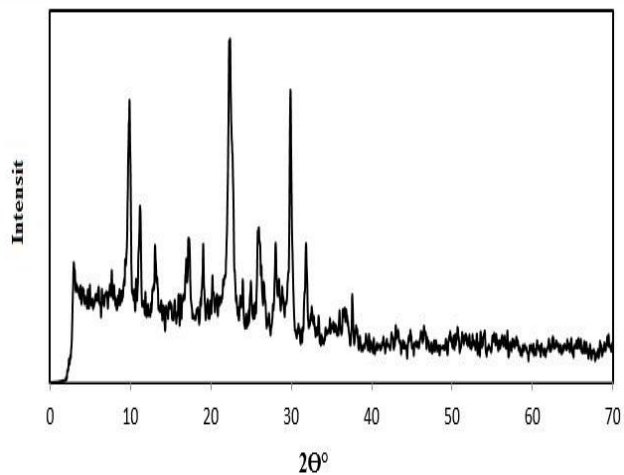
ابتدا لیگاند H_2L با استفاده از اطلاعات طیف IR مربوط به گروه‌های عاملی مهم آن شناسایی شد (شکل ۱). سپس الگو پراش اشعه ایکس زئولیت در محدوده $2\theta = 0-70^\circ$ ، با پیک تیز و بلند در ناحیه $2\theta = 22/36^\circ$ نشان داد که دارای ساختمان بلوری می‌باشد (شکل ۲). اندازه ذرات از رابطه Scherrer $\lambda \cdot \text{nm} = K / \theta W \cos$ با $29/49$ نانومتر محاسبه گردید. در این رابطه $K=0/9$ ، λ طول موج دستگاه پراش اشعه ایکس، W پهنای پیک در نصف ارتفاع آن می‌باشد و 2θ مربوط به پیک با بالاترین شدت می‌باشد. همچنین اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس نشان داد که این نوع زئولیت از نوع کلینوپتیلولیت (Y) می‌باشد (جدول ۱). سپس با توجه به طیف IR زئولیت اصلاح شده با این لیگاند، که دارای پیک جذبی در ناحیه 1600 cm^{-1} (مربوط به

گروه C=N بازشیف) و پیک جذبدر محدوده $3700-3200 \text{ cm}^{-1}$ (مربوط به گروه هیدروکسیل بازشیف) می باشد، تایید کننده حضور لیگاند در ساختار زئولیت می باشد.



شکل ۱. طیف IR ترکیب H_2L

ترکیب شیمیایی	خواص شیمیایی
SiO_2	٪ ۶۸/۴۷
Al_2O_3	٪ ۹/۱۹
CaO	٪ ۰/۶۱
K_2O	٪ ۱/۷۱
Fe_2O_3	٪ ۰/۷۹
Na_2O	٪ ۴/۰۷
TiO_2 and MnO	<۱



جدول ۱. داده های XRF کلینوپتیلولیت طبیعی

شکل ۲. طیف XRD کلینوپتیلولیت طبیعی

بررسی خواص جذبی جاذب برای یون استرانسیوم

بررسی اثر pH: یکی از عوامل تعیین کننده در میزان قابلیت جذب سطحی، pH می باشد. به منظور مطالعه اثر pH، ۲۰ میلی لیتر محلول حاوی غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر از یون فلزی استرانسیوم (II) در گستره pH ۷ تا ۱۰ با ۰/۰۵ گرم از ترکیب های زئولیت اصلاح نشده (Y) و اصلاح شده با لیگاند بازشیف ($\text{Y}/\text{H}_2\text{L}$) مورد بررسی قرار گرفتند و همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، مقایسه فرآیند جذب دو جاذب نشان می دهد که حضور لیگاند بازشیف در ساختار زئولیت در کارایی جذب تاثیر گذار بوده است به طوری که

میزان جذب به طور قابل توجهی افزایش یافته است. در pHهای پایین به دلیل افزایش اسیدیته، غلظت یون H^+ افزایش یافته و با یون فلزی مورد مطالعه رقابت می‌کند. با افزایش pH میزان یون H^+ در محیط کاهش می‌یابد که این باعث افزایش میزان جذب خواهد شد. در $pH=7$ نیز به دلیل تشکیل هیدروکسید فلزی مقدار جذب کاهش یافته است. با توجه به بهبود میزان کارایی جذب با اصلاح ژئولیت با لیگاند بازشیف، مراحل بعدی بر روی جاذب اصلاح شده انجام گرفت. بنابراین براساس نتایج حاصل از این بخش و با توجه به میزان جذب بیشتر در pHهای بالا، برای ادامه کار جاذب Y/H_2L در $pH=6$ به کار برده شد.

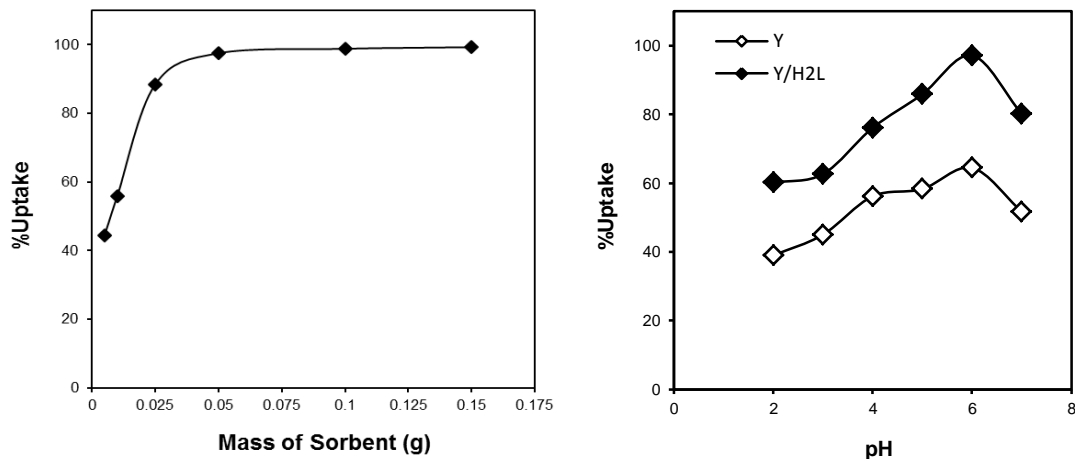
بررسی اثر مقدار جاذب: به منظور مطالعه اثر جاذب، مقادیر $0/05$ ، $0/01$ ، $0/025$ ، $0/05$ ، $0/1$ و $0/15$ گرم از جاذب Y/H_2L به طور مجزاً با 20 میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت اولیه 20 میلی‌گرم بر لیتر از یون فلزی استرانسیوم (II) در $pH=6$ بهینه مورد بررسی قرار گرفتند و همان‌طور که نتایج موجود در شکل ۴ نشان می‌دهد، با افزایش مقدار جاذب، تعداد مکان‌های در دسترس برای جذب افزایش می‌یابد و کارایی جذب بالا می‌رود تا این‌که برای مقادیر بیش از $0/05$ گرم با توجه به تکمیل شدن ظرفیت جاذب، میزان جذب تقریباً ثابت می‌ماند.

اثر زمان تماس: به منظور مطالعه اثر زمان تماس جاذب و یون استرانسیوم، 20 میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت اولیه 20 میلی‌گرم بر لیتر از یون فلزی استرانسیوم (II) با $0/05$ گرم از جاذب در زمان‌های 5 ، 15 ، 30 ، 60 ، 90 ، 120 دقیقه به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفتند. با افزایش زمان به دلیل امکان تماس بیشتر مواد جذب شونده با جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد اما در زمان‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن جاذب از یون استرانسیوم مقداری از یون استرانسیوم به محلول آبی برگشته و میزان جذب کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از شکل ۵ این امر را نشان داد که جاذب Y/H_2L پس از 30 دقیقه به تعادل رسیده است و پس از 90 دقیقه جذب به میزان اندکی کاهش یافته است. بنابراین زمان جذب بهینه برای جاذب Y/H_2L 30 دقیقه می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

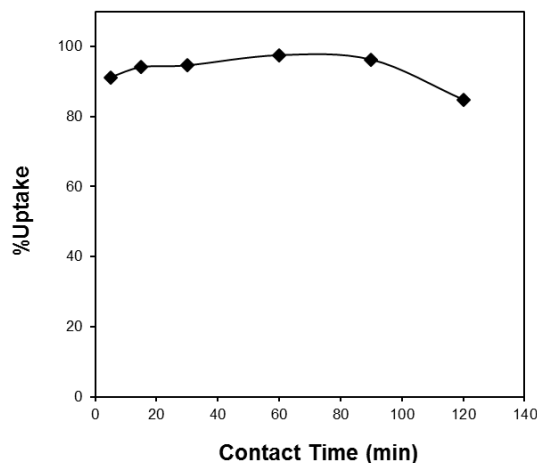
مطالعات انجام شده بر روی ژئولیت طبیعی منطقه سبزوار نشان داد که این نوع ژئولیت از نوع کلینوپتیلولیت دارای ساختار کریستالی بوده و سایز ذرات آن برابر با $29/49$ نانومتر می‌باشد. بررسی خواص تبادل یونی این ژئولیت نشان داد که می‌توان از آن به عنوان مبادله کننده یون استرانسیوم (II) از محلول‌های آبی استفاده نمود. فرآیند جذب سطحی وابسته به pH محیط بوده و در محدوده $6-8$ بهترین کارایی را از خود نشان داد. برای بهبود میزان کارایی جذب ژئولیت از لیگاند باز شیف نوع H_2L سنتز شده جهت کپسوله کردن در حفرات ژئولیت استفاده شد. مقایسه کارایی جذبی ژئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده با لیگاند سنتز شده نسبت به یون استرانسیوم نشان داد که حضور لیگاند در ساختار ژئولیت، میزان جذب یون استرانسیوم را به مقدار قابل

توجهی افزایش می دهد. به طوری که یون استرانسیوم در شرایط بهینه به دست آمده و در زمان ۳۰ دقیقه و با جرم جاذب ۰/۰۵ گرم تقریباً به طور کامل از محیط حذف می شود.



شکل ۴. اثر جرم جاذب

شکل ۳. اثر pH



شکل ۵. تاثیر زمان

مراجع

- [1] M. Sadeghi, S. Yekta, H. Ghaedi, E. Babanezhad, *International Journal of Industrial Chemistry*, 7 (2016) 315.
- [2] S. O. Saheed, S. J. Modise, A. M. Sipalma. *Advanced Materials Research*, 781–784 (2013) 2249.
- [3] H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 66.
- [4] S. Yusan, S. Erenturk, *World Journal of Nuclear Science and Technology*, 1 (2011) 6.
- [5] H. Kazemian, H. Modarres, H. GhasemiMobtaker, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 258 (2003). 551.
- [6] Y. Khazaei, H. Faghihian, M. Kamali, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 289 (2011) 529.