حذف یون استرانسیوم ازمحلول آبی با استفاده از نانو ذرات اصلاح شده با عامل کمپلکس کننده معدنی

شیری یکتا،زهرا *(۱)– حسینی،سید جلال(۲)– فایضی، محیا(۲)– ره گشای، محمد(۲)

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

چکیده

با توجه به گسترش فعالیت های هسته ای در زمینه های مختلف علمی، مقادیر قابل توجهی پسمان تولید می شود که با در نظر گرفتن خطرات زیست محیطی آنها کنترل میزان آلایندگی ناشی از این مواد رادیواکتیو امری ضروری است. در این میان حذف یون استرانسیوم حاصل از فعالیت هسته ای با توجه به نیمه عمر بالا بسیار مهم می باشد. بنابراین در طرح حاضر به بررسی خصوصیات نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده با باز شیف هیدروکسی بنزآلدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان بعنوان جاذب جامد در حذف یون استرانسیوم از محلول آبپرداخته شد و پارامترهایی مانند pH، جرم جاذب و زمان مورد آزمایش قرار گرفت تا شرایط بهینه برای حداکثر میزان جذب تعیین گردد.

کلیدواژه‌ها:*نانو سیلیکا، جذب، لیگاند باز شیف، استرانسیوم*

مقدمه

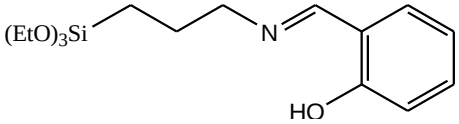
امروزه با توجه به گسترش فعالیت کشورهای مختلف در زمینه علوم هسته‌ای و کاربرد مواد رادیواکتیو، یکی از مهم‌ترین مسائل ایمنی و چالش اصلی کشورهای دخیل در فناوری هسته‌ای یافتن راهی برای جلوگیری از پرتوزایی مواد رادیواکتیو موجود در پسمان‌های هسته‌ای می‌باشد. در این میان کشور ما نیز با توجه به فعالیت‌های هسته‌ای خود از این امر مستثناء نبوده و نیاز به مدیریت و کنترل پسمان‌های هسته‌ای دارد. امروزه می‌توان با استفاده از روش‌های مقرون به صرفه به مدیریت پسمان‌های هسته‌ای که بخش عظیمی از فعالیت‌های هسته‌ای را شامل می‌شود پرداخت.

یکی از مهمترین این عناصر که نیاز به مدیریت آن در پسمان هسته‌ای دارد یون استرانسیوم می‌باشد. استرانسیوم دارای چندین ایزوتوپ می‌باشد که یکی از ایزوتوپ‌های مهم آن، ^{90}Sr است که محصولی از شکافت هسته‌ای استوبه عنوان یک عنصرخطرناکبرای محیط زیستدر نظر گرفته می‌شود. ^{90}Sr نسبتاً محرک بوده و می‌تواند به لایه‌های زیرین خاک و آب‌های زیرزمینی نفوذ کند[۱]. به دلیل شباهت شیمیایی استرانسیوم با کلسیم، بدن استرانسیوم را جایگزین کلسیم می‌کند. استرانسیم۹۰ در سطوح و مغز استخوان

تغلیظ می‌شود و با در نظر گرفتن نیمه عمر بیولوژیکی آن برای دفع که در حدود ۳۰ سال است یکی از محصولات خطرناک رادیواکتیو بشمار می‌رود.بنابراین ^{90}Sr به عنوان یکی از خطرناک‌ترین عناصر در محصولات شکافت می‌باشد. مقدار این ماده در پسمان‌های با سطح پرتوزایی بالا بیشتر بوده و بنابراین از نظر ایمنی از بین بردن این رادیونوکلید قبل از دفن پسمان‌ها یکی از ضروریات می‌باشد[۲و۳].تعدادی فرایند جهت کنترل پسمان‌های تولید شده وجود دارد که یکی از متداول‌ترین آن‌ها استفاده از روش جذب است[٤]. از این رو با توجه به مزیت فرآیند جذب مبنی بر آسان بودن شرایط عملیاتی، کم هزینه بودن این روش و همچنین رسیدن به راندمان بالا توسط جاذب‌های گزینش‌پذیر، پیشنهاد می‌شود که از این روش برای آمایش استرانسیوم موجود در پسمان‌ها استفاده شود.

استفاده از نانو ذرات برای این منظور با توجه به دارا بودن نسبت مساحت سطح به حجم بالا دارای کارایی و سادگی قابل توجهی می‌باشد که با بررسی پارامترهای موثر بر این روش با استفاده از نانو ذرات نیز می‌توان به نتایج ارزشمندی رسید. بنابراین می‌توان مقادیر بسیار ناچیز از این مواد را در مدت زمان کوتاهی از نمونه‌های آلوده به این مواد حذف نمود که حتی در برخی موارد کارایی نانو ذرات با اصلاح سطح آن با استفاده از عوامل کمپلکس‌کننده نیز بهبود می‌یابد[۵]. در این میان نانو ذرات اکسید فلزی از جمله Fe_2O_3،Al_2O_3، TiO_2، SiO_2 و . . . کاربردهای وسیعی در حذف آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو از نمونه‌های آبی پیدا کرده‌اند[٦] که در این میان نانو ذرات SiO_2 به دلیل غیر سمی بودن کاربرد بیشتری داشته است که با اصلاح سطح آن با عوامل کمپلکس‌کننده گوناگون از جمله لیگاندهای باز شیف می‌توان حتی کارایی آن را بهبود بخشید[۷-۱۰]. بازهای شیف ترکیباتی هستند که به علت وجود اتم‌های دهنده الکترون در ساختارشان و توانایی در پذیرش یون‌های فلزی، به شکل گسترده‌ای در مطالعات مرتبط با کمپلکس شدن یون‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این طرح امکان به کارگیری برخی از بازهای شیف به عنوان عامل کمپلکس کننده در سطح نانو ذرات سیلیکا و بهینه سازی شرایط جذب نسبت به یون‌استرانسیوم مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

از این رو در این پروژه سعی خواهد شد با استفاده از سنتز نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با هیدروکسی بنزآلدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان (شکل۱)، بعنوان جاذب جامد به حذف یون استرانسیوم از محلول آبی پرداخته شود. برای تعیین مشخصات نانو ذرات برای این یون‌ها، پارامترهایی مانند pH، زمان و جرم جاذب مورد آزمایش قرار خواهد گرفت تا شرایط بهینه برای حداکثر میزان جذب تعیین گردد.



شکل ۱. ساختار هیدروکسی بنزآلدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان (HL)

روش کار

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها: کلیه واکنشگرهای شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه ای بوده و از شرکت-های Aldrichیا Merckتهیه شده‌اند. ازاسترانسیوم‌نیترات ٤ آبه (مرک) با خلوص تجزیه‌ای جهت تهیه محلول فلزی استفاده شد.جهت انجام آزمایش علاوه بر وسایل شیشه‌ای متداول، ترازوی تجزیه‌ای Ohausمدل GA۲۰۰D، کوره Exitonمدل Atash-۱۲۰۰، دستگاه pHمتر Metrohmمدل ۷۸۰، هم‌زن مغناطیسی Heidolfمدل MR۳۰۰۱ k، سانتریفیوژ Sigma، ترموستات Julaboوطیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP)،Varianمدل Liberty ۱۵۰TurboAXاستفاده گردید.

آماده‌سازی جاذب:ابتدا باز شیف HL از واکنش ۲-هیدروکسی بنزآلدهید با آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در حلال متانول مطابق با روش گزارش شده [٤] با بازده ۸۰٪ تهیه و شناسایی شد. سپس مقداری از نانوسیلیکا به مدت ٢٤ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. سپس ۵ گرم ازنانوسیلیکا با ۱/۲ گرم (۳/۷ میلی مول) از باز شیف سنتز شده در ۵۰ میلی‌لیتر حلال تولوئن به مدت ٢٤ ساعت رفلاکس شد.بعد از صاف کردن محلول، محصولحاصل در دمای اتاق خشک گردید.

روش انجام آزمایش:ابتدا ۵۰ میلی لیتر از محلول یون استرانسیوم با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر تنظیم pHو جهت انجام آزمایش‌های جذب آماده شد. ۲۰ میلی لیتر از محلول آبی شامل یون فلزی تهیه شده با ۰/۰۵ گرم از نانو ذرات سیلیکا در ظرف شیشه‌ای درب دار به وسیله شیکر (با سرعت ۱۳۰ دور بر دقیقه) به مدت ٦٠ دقیقه و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به هم زده شد. بعد از آزمایش با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ نانو ذرات سیلیکا از محلول آبی جدا و محلول شفاف برای اندازه‌گیری با ICPمورد استفاده قرار گرفت.درصد جذب (U_p)توسط جاذب از رابطه زیر محاسبه گردید. C_t غلظتتعادلی فلزبرحسب میلی‌گرمبرلیتر، C_0غلظتاولیه‌ی آن برحسبمیلی‌گرمبرلیتر می باشند.

$$Up = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

نتایج

شناسایی باز شیف تهیه شده و نانو سیلیکای اصلاح‌شده

باز شیف HLو نانو سیلیکای اصلاح‌شده با استفاده از روش‌های FT-IR وSEMمورد شناسایی قرار گرفتند. با توجه به تصویر SEM گرفته شده از نانوسیلیکای اصلاح شده نشان داده شد که اندازه ذرات نانوسیلیکا پس از اصلاح سطح با لیگاند باز شیف تغییر چندانی نکرده است.طیف‌های حاصل از FT-IR لیگاند در

جدول ۱. پیک‌های مهم طیف IRباز شیف سنتز شده

نوع ارتعاش	نوع پیوند	عدد موجی(cm^{-1})
		HL
کششی	O-H	۳۰۶۹/۱
کششی	C=N	۱۶۳٤/۳
کششی نامتقارن	Si-O-Si	۱۱۰۷/٦
خمشی	Si-O-Si	٤٦٥/۷

جدول ۱ آورده شده‌اند. همچنین طیف-FT IRسیلیکای عامل‌دار شده با HLنشان داد که نوارهای۱٦٤۷ و ۲۹۳۵ cm^{-1} به ترتیب متعلق به ارتعاشات کششی ارگانوسیلان وگروه ایمین می‌باشد که تایید کننده اتصال کووالانسی گروه سالسیل آلدیمین به سطح سیلیکا می‌باشد [۱۱].

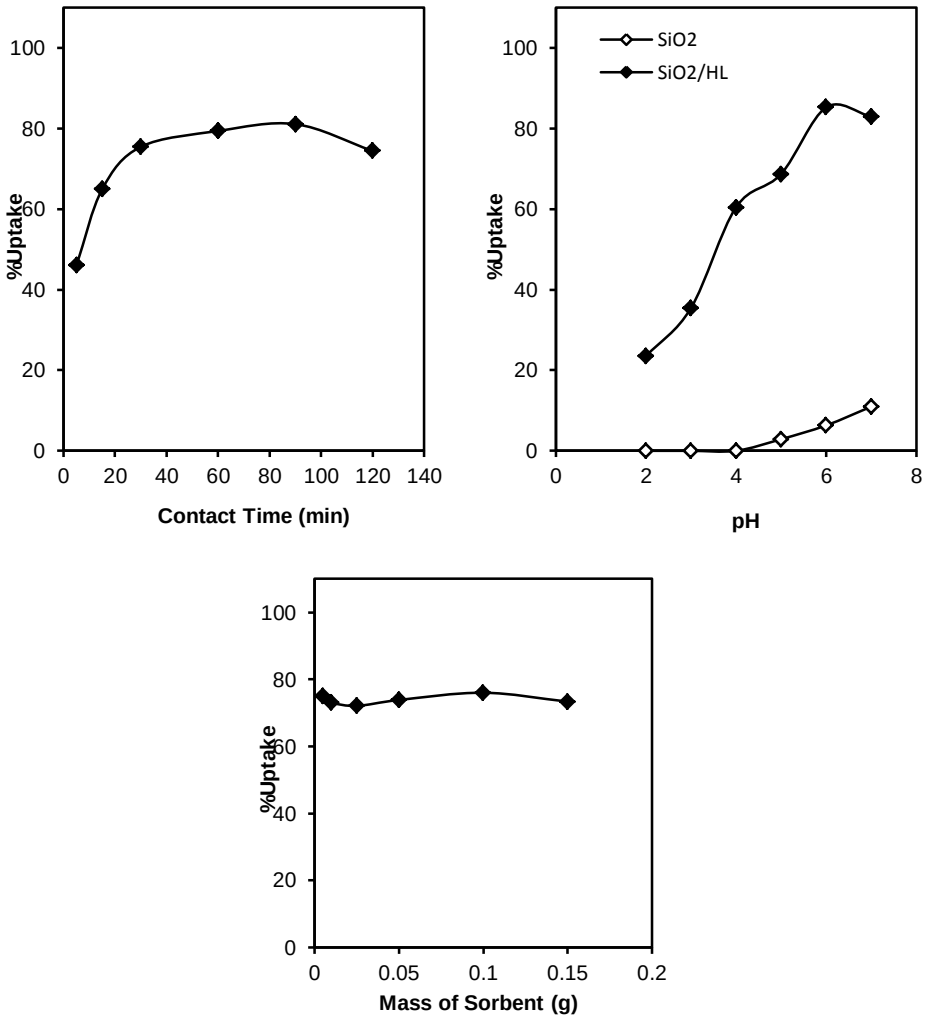
بررسی خواص جذبی جاذب برای یون استرانسیوم

بررسی اثر pH: یک عامل مهم در قابلیت جذب سطحی pHمی‌باشد. وابستگی جذب سطحی به pH، به دلیل تاثیر این عامل در میزان یونش گروه عاملی OHموجود در ساختار لیگاند می‌باشد. به منظور بررسی اثر pH بر میزان جذب یون Sr^{2+}، ۲۰میلی لیتر از محلول حاوی غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر از یون فلزی در گستره pH، ۲ تا ۷ را با ۰/۰۵ گرم از نانو سیلیکا اصلاح شده یا اصلاح نشده مخلوط کرده و به مدت ٦۰ دقیقه با شیکر هم زده شد. سپس بازده جذب یون فلزی با استفاده از دستگاه ICP و رابطه ۱ محاسبه شد. همانطور که از شکل ۲-الف مشاهده می‌شود. میزان جذب بر روی نانو سیلیکای اصلاح نشده درpHهای اسیدی تقریبا صفر بوده و در pHهای بالا میزان جذب بسیار ناچیز دیده شده است. با اصلاح سطح نانو سیلیکا با باز شیف سنتز شده میزان جذب یون به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و نکته قابل توجه افزایش میزان جذب یون Sr^{2+}تا حدود ۵۰٪ در pH=۳/۵ می باشد. بنابراین در ادامه آزمایش‌ها نانو سیلیکای اصلاح شده و محلول آبی با pH=٦استفاده شد. کم بودن میزان جذب در pHهای اسیدی به رقابت یون‌های H^+و یون فلزی برای جذب روی سطح نسبت داده می شود.

تاثیر زمان تماس جاذب و یون فلزی: وابستگی جذب یون استرانسیوم نیز توسط جاذبا زمان بین ۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج در شکل ۲-ب نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس، مقدار جذب افزایش یافته و با گذشت زمان، پس از ۳۰ دقیقه مقدار جذب ثابت می‌شود که نشان دهنده ی سینتیک بالای جذب می باشد که در کوتاه‌ترین زمان تقریبا ۸۰٪ یون‌های مورد نظر جذب سطح سیلیکا می‌شوند. افزایش

زمانتماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر مواد جذب شونده با جاذب، باعث افزایشمقدار جذب می‌شود.بنابراین ادامه آزمایش‌ها در زمان ٦٠ دقیقه انجام شد.

بررسی اثر جرم جاذب: بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب یون نیز به دلیل بیشتر شدن سطح تماس و امکان قرار گرفتن یون‌های بیشتر بر سطح جاذب نیز افزایش خواهد یافت. برای بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب، ۰/۰۰۵–۰/۱۵ گرم از نانو سیلیکای اصلاح شده با محلول شامل یون Sr^{2+}مخلوط گردید و پس از ٦٠ دقیقه هم زدن، غلظت یون‌های محلول قبل و بعد از جذب اندازه‌گیری و بازده جذب محاسبه شد (شکل ۲–ج). همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود، یون استرانسیوم در مقادیر کمتری از جاذب نیز مقدار جذب بالایی از خود نشان می‌دهد اما برای اطمینان بیشتر از جذب بالای یون فلزی مقدار ۰/۰۵ گرم بهینه می باشد.



شکل ۲. تاثیر (الف)pH، (ب) زمان تماس و (ج) جرم جاذبدر جذب یون استرانسیوم با استفاده از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده.

بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از نانو سیلیکای اصلاح شده با بازشیف در جذب یون استرانسیوم نبوده است، در این پروژه نشان داده شد که نانو سیلیکا به تنهایی قابلیت جذب یون استرانسیوم از محلول آبی را ندارد ولی با اصلاح سطح نانو سیلیکا با بازشیف، میزان حذف یون استرانسیوم به طور قابل توجهی از محلول آبی افزایش می‌یابد.

مراجع

[1] D. Chakraborty, S. Maji, A. Bandyopadhyay and S. Basu,*Bioresource Technolog*, 98 (2007)2949.
[2] S. Chegrouche, A. Mellah and M. Barkat, *Desalination*, 235 (2009) 306.
[3] A. Y. Zhang, Y. Z. Wei and M. Kumagai, *React. Functional Polymers*, 61 (2004) 191 .
[4] S. nan, H. Tel, Y. Alta, *Jornal of RadioanalyticalNuclear Chemistry*, 267 (2006) 615.
[5] A. Kaur, U. Gupta,*Chinese Journal of Chemistry*, 27 (2009) 1833.
[6] A. Afkhami, M. S. Tehrani, H. Bagheri,*Desalination*, 263 (2010) 240.
[7] M. Ghaedi, E. Sharifpour, *Desalination and Water Treatment*, 41 (2012) 315.
[8] S. Radi, N. Basbas, S. Tighadouini, M. Bacquet, S. Degoutin, F. Cazier, *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials.* 2 (2013) 108.
[9] Q. Wang, W. Gao, Y. Liu, J. Yuan, Z. Xu, Q. Zeng, Y. Li, M. Schröder, *Chemical Engineering Journal*, 250 (2014) 55.
[10] A. Çimen, M. Torun, A. Bilgiç, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 2106.
[11] M. Ghorbanloo, H. H. Monfared, C. Janiak, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345 (2011) 12.