



تولید و اصلاح نانوالیاف پلی استایرن آکریلونیتریل - پلی کربنات و بررسی رفتار جذبی آن نسبت به اورانیم در محیط‌های آبی

احمد نادری^۱، سیدمحمد قریشی^۱، محمود فیروززارع^{۲*}، محمدرضا الماسیان^۲

۱. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، صندوق پستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶، اصفهان - ایران

۲. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: حذف و بازیابی اورانیم از محیط‌های آبی از دیرباز مورد توجه دانشمندان و پژوهشگران این عرصه بوده است. در این پژوهش سعی شده است با تولید نانوجاذب نانوالیاف پلی استایرن آکریلونیتریل و چندسازه‌ی آن با پلی کربنات با روش نیرویسی و اصلاح شیمیایی آن‌ها، امکان جداسازی اورانیم از پس آب‌های هسته‌ای و دیگر محیط‌های آبی فراهم شود. اصلاح شیمیایی این نانوالیاف با تبدیل گروه‌های نیتریل به آمیدوکسیم در محلول هیدروکسیل آمین و سپس قلیایی کردن آن‌ها در محلول سدیم هیدروکسید ۲٫۵ درصد صورت پذیرفت. طیف‌بینی زیرقرمز، تبدیل گروه‌های نیتریل به گروه‌های آمیدوکسیم را اثبات کرد. ظرفیت جذب بیشینه برای پلی استایرن آکریلونیتریل برابر با ۷۹٫۸ میلی گرم اورانیم بر گرم جاذب و برای چندسازه‌ی آن با پلی کربنات برابر با ۳۸٫۵ میلی گرم اورانیم بر گرم جاذب به دست آمد. با بررسی اثر pH محیط مشخص شد که بهترین عملکرد جذبی در pH ۴ واقع می‌شود. در نهایت واجذب اورانیم از این جاذب با محلول ۱ مولار Na_2CO_3 و H_2O_2 بررسی و بهره‌ی واجذب بیش از ۹۰٪ تعیین شد.

کلیدواژه‌ها: نانوالیاف، پلی استایرن آکریلونیتریل، پلی کربنات، رفتار جذبی، اورانیم

Production and Modification of Poly(Styrene-Acrylonitrile)-Polycarbonate Nanofibers and Evaluation of its Adsorption Behavior for Uranium in Aqueous Media

A. Naderi¹, S.M. Ghoreishi¹, M. Firouzzare^{2*}, M.R. Almasian²

1. Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, P.O.Box: 84156-83111, Isfahan - Iran

2. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: The removal and recovery of uranium from aqueous media has been considered by many scientists and researchers since a long time ago. In this work it has been tried to produce the nano adsorbent that can separate the uranium from nuclear waste waters and the other aqueous media. For this purpose poly(styrene-acrylonitrile) nanofibers and their composite with polycarbonate nanofibers have been prepared and used as adsorbent of uranium after the chemical modification. The chemical modification was performed by the conversion of nitrile groups to amidoxime groups by hydroxyl amine solution and alkaline treatment by sodium hydroxide 2.5%. The amidoximation was confirmed by the infrared spectroscopy. The maximum capacities of uranium adsorption were 79.8 and 38.5 mg U/g ads for poly(styrene-acrylonitrile) and poly(styrene-acrylonitrile)/polycarbonate composite, respectively. The optimum pH was 4 for uranium adsorption. The desorption yield was more than 90% in Na_2CO_3 1M/ H_2O_2 1M solution.

Keywords: Nanofiber, Polystyrene Acrylonitrile, polycarbonate, Adsorption Behavior, Uranium

*Email: mfirooz@aeoi.org.ir



۱. مقدمه

اورانیم عنصری پرتوزا و سمی است و به صورت طبیعی در خاک، سنگ و آب یافت می شود. اورانیم موجود در خاک ها و سنگ ها در تماس با آب شسته شده و به وسیله ی آب های زیرزمینی به سطح زمین می رسند. مقدارهای ناچیزی از اورانیم در آب های آشامیدنی و معدنی وجود دارد و بدین ترتیب به گیاهان، غذاها و بدن انسان راه می یابد [۱، ۲]. سمیت اورانیم در آب مهم تر از خصلت پرتوزایی آن است. اورانیم ممکن است با تنفس غبار در هوا، خوردن و آشامیدن آب و غذا و یا در موارد استثنایی از طریق شکافی بر روی پوست وارد بدن شود. البته این عمل بیش تر از راه خوردن، و آشامیدن آب صورت می گیرد. مقدار این عنصر در هوا معمولاً بسیار ناچیز است. اورانیم پس از ورود به بدن از طریق جریان خون به کلیه ها و بافت های استخوانی رسیده و به آسیب های جبرانناپذیر و در موارد بحرانی به مرگ منجر می شود. بنابراین اندازه یابی اورانیم در نمونه های آبی بسیار ضروری است [۳]. ساخت جاذب برای اورانیم ابتدا با جاذب های معدنی در دهه ی ۷۰ و ۸۰ آغاز شد [۴]. به موازات پژوهش هایی که در مورد جاذب های معدنی به عمل آمد پژوهش های وسیعی نیز بر روی جاذب های آلی انجام شده است. لیگاند های چند دندانه ای، رزین های (آلی) تبادل یون و برخی از مواد زیست شناختی از جمله ی ماده هایی هستند که مورد بررسی قرار گرفته اند [۵]. از میان جاذب های آلی آزمایش شده، پلی آکریل آمیدوکسیم ها به دلیل ظرفیت جذب و سهولت تهیه، جاذب های موفقی بوده و توجه پژوهش گران را بیش تر به خود جلب کرده اند [۶، ۷] و از این رو ساختار آمیدوکسیم از سال ها پیش به عنوان گروه عاملی نویدبخش برای جمع آوری اورانیم از محیط های آبی مطرح شده است [۸]. پژوهش گران ژاپنی با پیوند زنی پلی آکریلونیتریل بر روی الیاف پلی اتیلنی به قطر حدود ۲۰ میکرون و سپس تبدیل آن ها به آمیدوکسیم اولین گام ها را در تهیه ی جاذب های آمیدوکسیم مقاوم برای جذب اورانیم از آب های طبیعی مانند آب دریا برداشتند. جاذب به دست آمده ظرفیت جذبی حدود ۲۰ میلی گرم بر گرم جاذب را از خود نشان داد و پس از ۳۰ روز قرارگیری در معرض آب دریا در منطقه ی اوکیناوا توانست حدود ۱/۵ میلی گرم اورانیم را در هر گرم خود

جذب کند [۹]. استفاده از نانوالیاف پلی مری به عنوان پلی مر پایه به دلیل دارا بودن مساحت سطح بالا، در سال های اخیر توجه برخی از پژوهش گران آمریکایی را به خود جلب کرده است. داس و همکاران [۱۰، ۱۱] از نانوالیاف پلی اتیلنی به قطر حدود ۰/۲۵ μm به عنوان پلی مر پایه برای پیوند زنی گروه های آکریلونیتریل استفاده کردند. در نتیجه مساحت سطح این پلی مر نسبت به الیاف ژاپنی تا ۶۰ برابر افزایش یافت و ظرفیت جذب پس از تبدیل گروه های نیتریل به آمیدوکسیم ۱۷۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر گرم جاذب بالغ شد. ویژگی های مطلوب نانوالیاف که ناشی از مساحت سطح بالای آن ها است در سال های اخیر باعث شده است که نانوالیاف پلی آکریلونیتریل تهیه شده با روش الکتروریسی نیز پس از تبدیل به پلی آکریل آمیدوکسیم در جذب اورانیم از محیط های آبی مورد استفاده قرار گیرد [۱۲]. پلی آکریلونیتریل کاربرد گسترده ای در صنعت دارد ولی از آن جایی که در حال حاضر در داخل کشور تولید نمی شود هزینه ی نسبتاً بالایی دارد و به کارگیری آن برای تولید جاذب ها مقرون به صرفه نیست. از طرف دیگر مونومر آکریلونیتریل در تهیه ی هم پلی مرهای مهمی مانند استایرن - آکریلونیتریل (SAN)، آکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS) و آکریلونیتریل استایرن آکریلات (ASA) که کاربردهای گسترده ای در صنعت دارند استفاده می شود. این هم پلی مرها که اغلب به صورت بازیافتی و با قیمت بسیار پایین از بازار قابل تهیه است به علت داشتن گروه های نیتریل گزینه ی مناسبی برای تولید جاذب های آمیدوکسیم ارزان قیمت هستند.

روش های متعددی برای تولید الیاف وجود دارد که روش الکتروریسی رایج ترین آن ها است. در این روش اختلاف پتانسیل الکتریکی بالای بین نازل یک رشته ساز حاوی محلول پلی مری و یک صفحه ی جمع کننده ی متصل به زمین باعث پرتاب جت پلی مری به سمت جمع کننده شده و با تبخیر حلال در مسیر این پرتاب نانوالیاف پلی مری بر روی جمع کننده تشکیل می شود. در سال های اخیر روش دیگری در دانشگاه تگزاس و هاروارد ابداع شده است که در آن نیروی گریز از مرکز جای گزین و لثاژ بالای نیروی الکتریکی در روش الکتروریسی شده است [۱۳، ۱۴]. این روش محدودیت استفاده از محلول های با رسانندگی الکتریکی

غلظت محلول یون‌های اورانیلی به وسیله‌ی طیف‌سنج نشر نوری- پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل اپتیما ۷۳۰۰ دی‌وی^(۱) ساخت شرکت پرکین-المر^(۲) اندازه‌گیری شد. طیف جذب زیرقرمز پلی‌مرها با دستگاه FTIR مدل وکتور ۲۲^(۳) ساخت شرکت بروکر آلمان به دست آمد. ریخت‌شناسی پلی‌مرها با دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل اوو ۱۸^(۴) ساخت شرکت زایس^(۵) آلمان به انجام رسید. دستگاه نیرویسی مورد استفاده در پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای طراحی و ساخته شد.

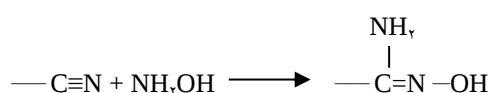
۲.۲ تهیه‌ی نانوالیاف

در این پژوهش با استفاده از دستگاه نیرویسی سه نوع نانوالیاف تهیه شد که عبارت بودند از: پلی‌کربنات، استایرن-آکریلونیتریل و چندسازه‌ی پلی‌کربنات و استایرن-آکریلونیتریل با نسبت وزنی ۱:۱.

پارامترهای غلظت و حلال در نیرویسی برای تولید نانوالیاف مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها ابتدا هر یک از پلی‌مرهای پلی‌کربنات، استایرن-آکریلونیتریل و چندسازه‌ی ۵۰:۵۰ آن‌ها در مخلوطی از حلال‌های دی‌متیل‌فرم‌آمید و تتراهیدروفوران در حدود ۲ تا ۴ ساعت به صورت متناوب در حمام فراآوایی^(۶) و حمام آب به همراه هم‌زن مغناطیسی در دمای ۵۰ °C قرار گرفت تا یک محلول همگن به دست آمد. پس از رسیدن به دمای محیط این محلول به دستگاه نیرویسی تزریق شد. تعداد آزمایش‌های انجام شده و مشخصه‌های آن در جدول ۱ درج شده است.

۳.۲ تبدیل گروه‌های نیتریل به گروه‌های آمیدوکسیم

تبدیل گروه‌های نیتریل به گروه‌های آمیدوکسیم به وسیله‌ی محلول هیدروکسیل آمین انجام شد



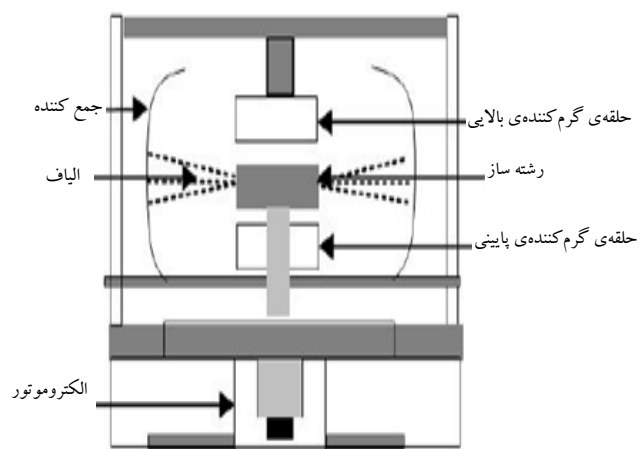
مناسب و حلال‌های دی‌الکتریک را ندارد و برای گستره‌ی وسیع‌تری از پلی‌مرها قابل اجرا است. در روش نیرویسی محلول پلی‌مری در یک رشته‌ساز با سرعت بسیار زیاد توسط یک الکتروموتور به چرخش در می‌آید که این محلول در اثر نیروی گریز از مرکز از نازل‌های به قطرهای زیر میکرومتر به بیرون پرتاب شده و با چرخش در هوا و تبخیر حلال تا رسیدن به یک جمع‌کننده تا ابعاد نانو کشیده می‌شود [۱۵]. دستگاه نیرویسی به صورت طرح‌وار در شکل ۱ نمایش داده شده است.

در این کار پژوهشی نانوالیاف هم‌پلی‌مر استایرن-آکریلونیتریل و چندسازه‌ی آن با پلی‌کربنات به روش نیرویسی تهیه و پس از تبدیل گروه‌های نیتریل به آمیدوکسیم رفتار جذبی آن‌ها برای اورانیم در محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد و دستگاه‌ها

پلی‌کربنات $(\text{C}_{16}\text{O}_2\text{H}_{14})_n$ به شکل دانه‌ی ریز از شرکت پتروشیمی خوزستان، پلی‌استایرن-آکریلونیتریل $[(\text{C}_8\text{H}_8)_n - (\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_m]$ به شکل دانه‌ی ریز از شرکت پتروشیمی قانده‌بصر گلپایگان، دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) با فرمول شیمیایی $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ ، تتراهیدروفوران (THF) با فرمول شیمیایی $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ، هیدروکسیل آمین (NH_2OH) ۵۰ درصد همگی با درجه‌ی خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شدند.



شکل ۱. طرح‌واره‌ی دستگاه نیرویسی.

**جدول ۱.** اثر غلظت پلی مر بر تولید نانوالیاف [سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm، حلال THF: DMF (۶۰:۴۰)، فاصله ی نازل تا جمع کننده ۱۵ cm و اندازه ی سوزن نازل ۲۷ G]

غلظت پلی مر (درصد وزنی / حجمی)	پلی کربنات	استایرن آکریلونیتریل	چندسازه ی پلی کربنات- استایرن آکریلونیتریل
۱۴	تشکیل قطره	-	-
۱۶	تشکیل قطره	-	-
۱۸	تشکیل الیاف به همراه قطره	عدم تشکیل الیاف	-
۲۰	تشکیل الیاف به مقدار کم	تشکیل الیاف	تشکیل الیاف به مقدار کم
۲۵	تشکیل الیاف خوب با مقدار مناسب	تشکیل الیاف خوب با مقدار مناسب	تشکیل الیاف خوب با مقدار مناسب
۳۰	خشک شدن سریع و مسدود شدن سوزن	خشک شدن سریع و مسدود شدن سوزن	خشک شدن سریع و مسدود شدن سوزن

۵.۲ بررسی رفتار جذبی

این بررسی در سه قسمت به انجام رسید.

الف) تعیین ظرفیت جذب بیشینه

برای تعیین ظرفیت جذب بیشینه در محیط آبی، مقدار مشخصی از جاذب (حدوداً ۰/۱ گرم) در ظرف پلی اتیلنی محتوی ۷۵ میلی لیتر محلول ۲۰ ppm اورانیل نترات ریخته و توسط یک هم زن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس برای پایدار کردن غلظت یون های اورانیل pH محلول آن توسط محلول نیتریک اسید به زیر ۳ رسانده شد. غلظت یون های اورانیلی قبل و بعد از جذب، توسط دستگاه ICP اندازه گیری شد.

ظرفیت جذب یون های اورانیلی چنین محاسبه شد

$$Q_t = ([U(VI)]_0 - [U(VI)]_t) \times \frac{V}{W} \quad (1)$$

که در آن Q_t ظرفیت جذب یا مقدار یون جذب شده (mg g^{-1})، $[U(VI)]_0$ و $[U(VI)]_t$ به ترتیب، غلظت های اولیه و نهایی یون های اورانیل در محلول (mg L^{-1})، V حجم محلول (L) و W جرم جاذب (g) هستند.

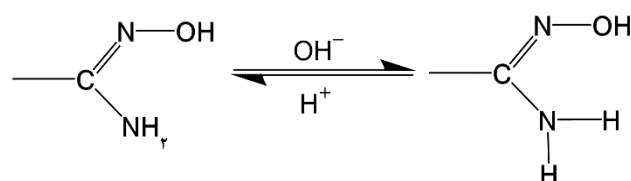
ب) تعیین pH بهینه

به منظور تعیین pH بهینه ی جذب عملکرد جذبی جاذب در pH های ۳ تا ۷ مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور محلول اولیه با غلظت ۵۰ ppm نسبت به یون های اورانیل ساخته شد. مقداری از این محلول برای اندازه گیری غلظت اولیه برداشته شد. سپس محلول های با pH های ۳ تا ۷ تهیه شد. جاذب ها در محلول ها

برای انجام این کار نانوالیاف پلی مری تهیه شده، به مدت ۷۲ ساعت در حمام آب گرم با دمای 80°C و در داخل محلول ۱۰٪ هیدروکسید آمین قرار داده شد به طوری که این محلول بعد از ۴۸ ساعت اول با محلول های تازه جایگزین شد و عمل تبدیل گروه با این محلول به مدت ۲۴ ساعت دیگر ادامه یافت. سپس الیاف با آب مقطر شست و شو داده شده و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 50°C قرار گرفت تا خشک شود.

۴.۲ قلیایی کردن جاذب ها

عملکرد جذبی جاذب های آمیدو کسیم به طور چشمگیری در محلول های قلیایی افزایش می یابد. این بهبود عملکرد را می توان به جدا شدن پروتون از گروه های OH و در نتیجه بالا رفتن توان گروه آمیدو کسیم در کمپلکس کردن یون های فلزی مانند اورانیم نسبت داد [۱۶]



برای بهینه کردن کارایی جذب، الیاف به مدت ۳ ساعت در محلول ۲/۵٪ سدیم هیدروکسید در حمام آب گرم با دمای 80°C قرار گرفت. آن گاه الیاف از محلول NaOH خارج و تا pH خنثی توسط آب مقطر شست و شو داده شده و متعاقباً برای انجام فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفت.



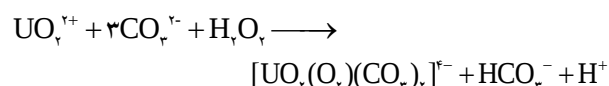
محلول یکی از عامل‌های بسیار تأثیرگذار بر تشکیل و ساختار نانوالیاف است به گونه‌ای که تشکیل نانوالیاف در فرایند نیرووری مستلزم رسیدن غلظت پلی‌مر به مقدار مشخصی است. به عبارت بهتر یک محدوده‌ی غلظت پلی‌مر برای رسیدن نانوالیاف نیاز است که این محدوده برای پلی‌مرهای مختلف و حتی پلی‌مرهای یکسان با جرم‌های مولکولی مختلف متفاوت است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود در مورد پلی‌کربنات در غلظت‌های کم‌تر از ۱۸ درصد مقدار پلی‌مر برای تشکیل ساختار لیف کافی نیست و تنها قطره‌های اسپری شده به دست می‌آید. برای تشکیل الیاف لازم است تا زنجیرهای پلی‌مری در محلول با یکدیگر درگیر شوند و این غلظت‌ها برای این درگیری کافی نیست. با افزایش غلظت، فشردگی مولکول‌های پلی‌مر در محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه درگیری بین زنجیرها ایجاد و مخلوطی از الیاف و قطره تشکیل می‌شود (غلظت ۱۸ درصد). با افزایش بیش‌تر غلظت، قطره‌ها حذف و الیاف خالص تشکیل می‌شود، غلظت ۲۰ درصد نقطه‌ی شروع تشکیل الیاف است. در این غلظت با این‌که الیاف تشکیل شد اما مقدار آن کم بود، تا این‌که در غلظت ۲۵٪ الیاف مناسبی با حجم کافی تشکیل شد. افزایش غلظت باعث افزایش گرانروی محلول شده و در نتیجه نیرووری مشکل خواهد شد. از طرفی پلی‌مر نیز تا حد مشخصی در محلول حل شده و با افزایش غلظت پلی‌مر قسمت‌هایی از پلی‌مر حل نشده باقی خواهد ماند. در غلظت ۳۰ درصد مشاهده شد که محلول پلی‌مر در داخل و نوک سوزن به سرعت خشک شده و الیاف تشکیل نمی‌شود. پس با توجه به نتیجه‌های به دست آمده بهترین غلظت تولید نانوالیاف برای PC، SAN و PC/SAN غلظت ۲۵ درصد است.

نتیجه‌های مربوط به اثر حلال برای تولید نانوالیاف در جدول ۲ درج شده است. هر چه فراریت حلال بیش‌تر باشد قطر میانگین الیاف کاهش می‌یابد. اما اگر فراریت بیش از حد باشد الیاف در همان نقطه‌ی ابتدایی خروج از سوزن خشک شده و سوزن مسدود می‌شود. در این‌جا، ترکیبی از یک حلال با فراریت بالا (THF) و یک حلال با فراریت کم‌تر (DMF) به کار برده شد. همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود سه نسبت حجمی ۸۰:۲۰، ۷۰:۳۰ و ۶۰:۴۰ از مخلوط حلال‌های THF:DMF مورد بررسی قرار گرفت که در نسبت ۶۰:۴۰ بهترین عملکرد مشاهده و الیاف خوبی تشکیل شد.

قرار گرفته و محلول‌ها به مدت ۲۴ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس محلول‌ها صاف و جاذب‌ها جدا شدند و با اسیدی کردن محلول‌ها تا pH زیر ۳ غلظت آن‌ها توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری و ظرفیت جذب هر یک محاسبه شد.

ج) عملیات واجذب

واجذب اورانیم از جاذب‌های آمیدوکسیم معمولاً در محلول‌های اسیدی (مانند HCl و HNO₃) انجام می‌گیرد. اما از آن‌جا که محیط‌های اسیدی باعث تخریب شدید جاذب می‌شوند (حدود ۲۰٪ پس از هر مرحله واجذب) این محلول‌ها برای استفاده‌ی دوباره‌ی جاذب مناسب نیستند. روشی که اخیراً توسط پان و همکاران به کار گرفته شده است استفاده از محلول سدیم کربنات و آب اکسیژنه است که آسیب خیلی کم‌تری به جاذب می‌رساند (حدود ۳٪) و قدرت جذب جاذب برای جذب‌های بعدی حفظ می‌گردد [۱۷]. برطبق پژوهش این افراد درصد واجذب با محلول سدیم کربنات به تنهایی حدود ۷۰٪ و با محلول هیدروژن پراکسید به تنهایی کم‌تر از ۵٪ است در حالی‌که با افزودن هیدروژن پراکسید به محلول سدیم کربنات درصد واجذب به میزان قابل توجهی تا بیش از ۹۰٪ افزایش می‌یابد. سازوکار این واجذب به تشکیل کمپلکس بسیار پایدار اورانیل پروکسو کربناتو $[UO_2(O_2)(CO_3)_2]^{4-}$ نسبت داده می‌شود



در پژوهش حاضر نیز از مخلوط هیدروژن پراکسید و محلول سدیم کربنات برای واجذب اورانیم استفاده شد. به منظور انجام آزمایش واجذب مقدار معینی از جاذب باردار به مدت ۲ ساعت در تماس با محلول یک مولار سدیم کربنات و آب اکسیژنه هم زده شد. بعد از این مدت غلظت محلول یون‌های اورانیلی از طریق طیف‌سنجی نشر نوری- پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-DES) اندازه‌گیری و بهره‌ی واجذب تعیین شد.

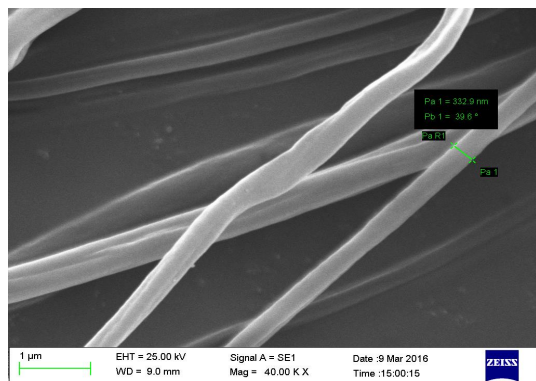
۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ تولید نانوالیاف

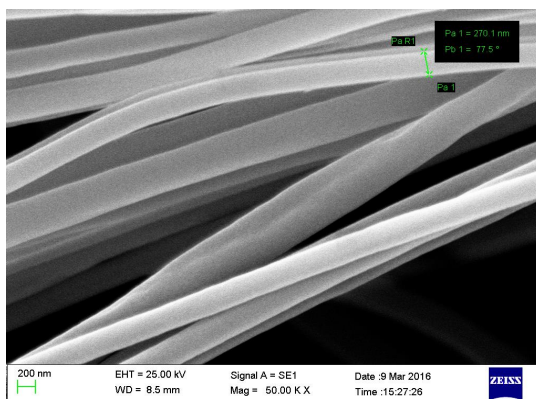
نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های بررسی اثر غلظت پلی‌مر بر تولید نانوالیاف‌ها در جدول ۱ ثبت شده است. غلظت پلی‌مر در

**جدول ۲.** اثر حلال بر تولید نانوالیاف [سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm، غلظت پلی مر ۲۵ درصد، فاصله‌ی نازل تا جمع کننده ۱۵ cm و اندازه‌ی سوزن نازل ۲۷ G]

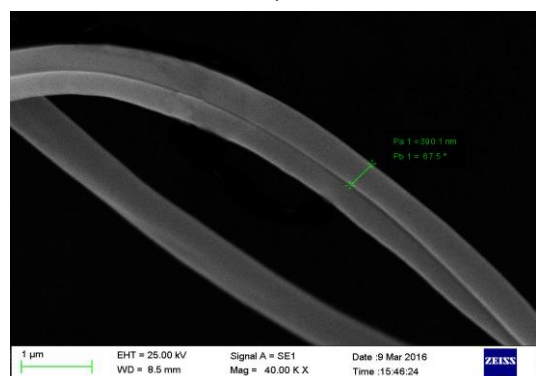
شماره‌ی نمونه	حلال (درصد/ حجمی)	پلی کربنات	پلی استایرن آکریلونیتریل	پلی کربنات- پلی استایرن آکریلونیتریل
۱	دی متیل فرم آمید: تتراهیدروفوران (۸۰:۲۰)	عدم تشکیل	عدم تشکیل	عدم تشکیل
۲	دی متیل فرم آمید: تتراهیدروفوران (۷۰:۳۰)	عدم تشکیل	تشکیل الیاف	عدم تشکیل
۳	دی متیل فرم آمید: تتراهیدروفوران (۶۰:۴۰)	تشکیل الیاف	تشکیل الیاف	تشکیل الیاف



(الف)



(ب)



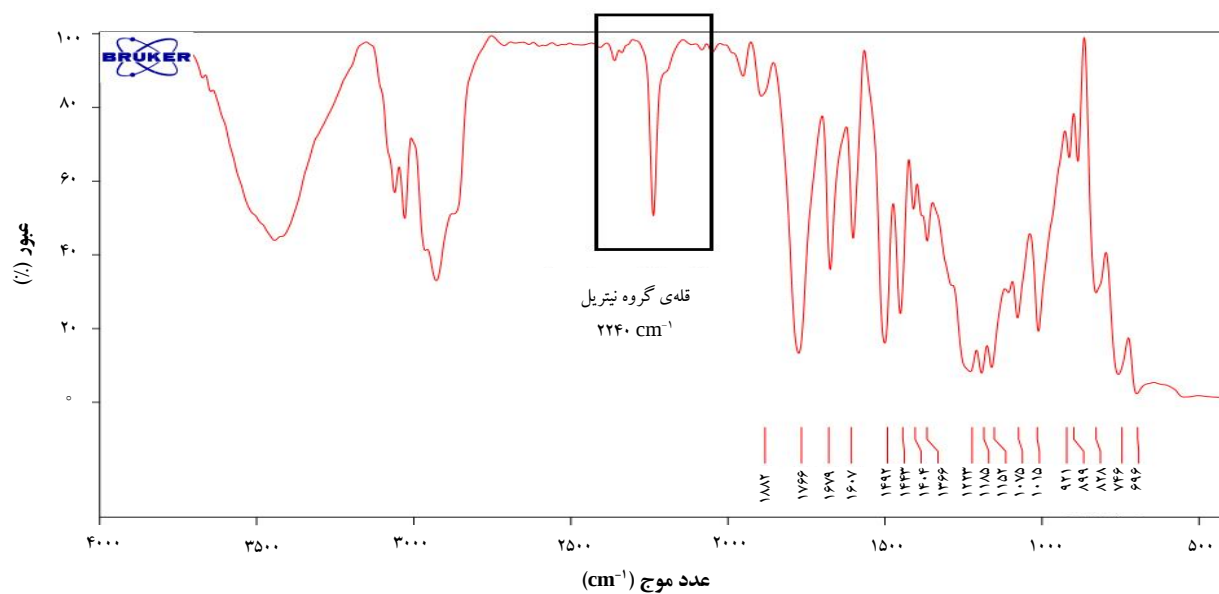
(ج)

شکل ۲. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پویشی نانوالیاف (SEM) [سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm، غلظت ۲۵ درصد، حلال THF: DMF (۶۰:۴۰)، فاصله‌ی ۱۵ cm و سوزن ۲۷G]. (الف) PC (ب) SAN (ج) PC/SAN.

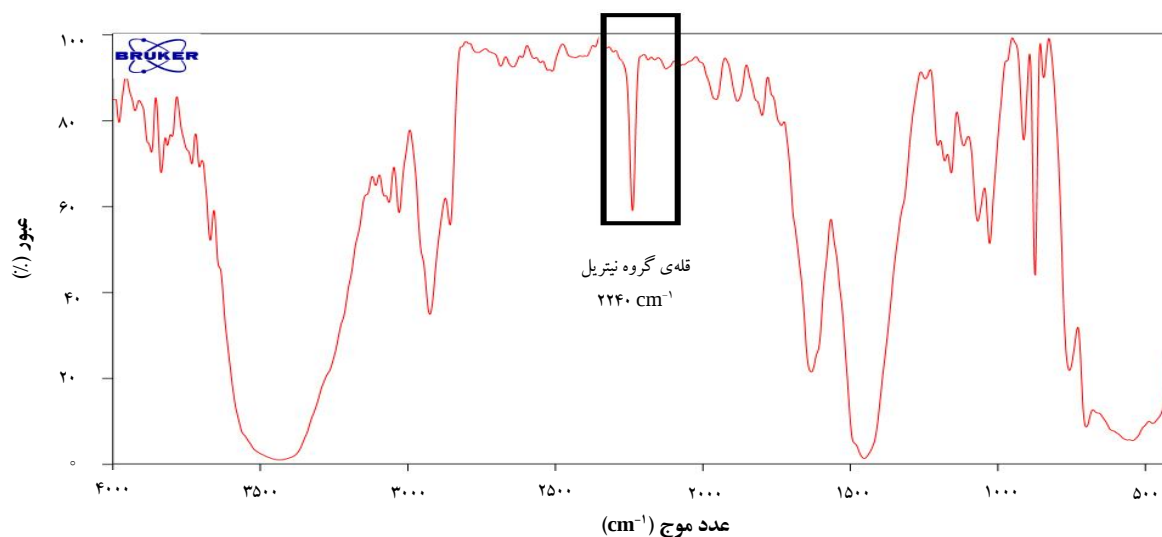
ریزننگاره‌های میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) نانوالیاف تولید شده‌ی PC، SAN و PC/SAN در شرایط بهینه در شکل ۲ داده شده است. این تصویرها نشان می‌دهد که قطر نانوالیاف PC، SAN و PC/SAN به ترتیب حدود ۳۳۳، ۲۷۰ و ۱۰۵ نانومتر است. این نانوالیاف در ادامه، برای اصلاح شیمیایی و بررسی رفتارهای جذبی مورد استفاده قرار گرفت.

۲.۳ تبدیل گروه نیتریل به آمیدوکسیم

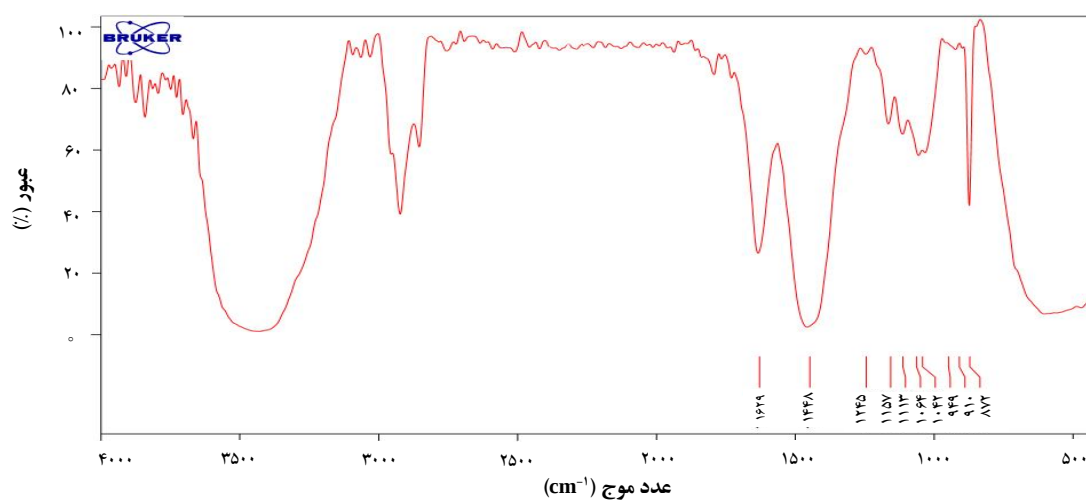
شکل ۳ طیف زیرقرمز الیاف پلی استایرن- آکریلونیتریل را نشان می‌دهد که در آن قله‌ی مربوط به گروه نیتریل در ناحیه‌ی 2240 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پس از تبدیل گروه‌های نیتریل به گروه‌های آمیدوکسیم این قله باید حذف شده و یا کاهش یابد. شکل ۴ طیف زیرقرمز الیاف را بعد از قرارگیری پلی استایرن- آکریلونیتریل به مدت ۴۸ ساعت در محلول ۱۰٪ هیدروکسیل آمین در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود شدت قله‌ی مربوط به نیتریل کاهش یافته و هم چنین در نواحی ۳۲۰۰-۳۴۰۰، ۱۶۵۰ و ۹۴۰ قله‌هایی ظاهر شده‌اند که به ترتیب، مربوط به گروه‌های عاملی OH^- ، C=N و N-O موجود در گروه‌های آمیدوکسیم است. این مشاهده‌ها بیان گر آن است که تبدیل گروه در الیاف انجام شده اما هنوز تمام گروه‌های نیتریل به آمیدوکسیم تبدیل نشده‌اند. بنابراین، این الیاف به مدت ۲۴ ساعت دیگر در محلول هیدروکسیل آمین ۱۰٪ تازه در همان شرایط قرار داده شد. بعد از این مدت از الیاف طیف زیرقرمز تهیه شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در ناحیه‌ی 2240 cm^{-1} هیچ گونه قله‌ای دیده نمی‌شود که این بیان گر تبدیل کامل گروه‌های نیتریل به گروه‌های آمیدوکسیم است.



شکل ۳. طیف زیرقرمز الیاف اصلاح شده‌ی پلی استایرن- آکریلونیتریل قبل از تبدیل گروه‌های نیتریل به آمیدوکسیم (شدت قله‌ی متناظر با گروه نیتریل ۵۰٪).



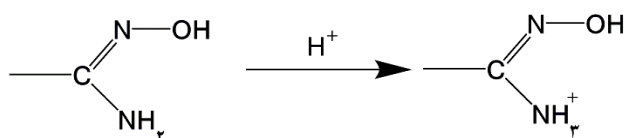
شکل ۴. طیف مربوط به الیاف اصلاح شده‌ی پلی استایرن- آکریلونیتریل بعد از تبدیل نسبی گروه‌های نیتریل به آمیدوکسیم ۴۸ ساعت بعد از شروع فرایند تبدیل گروه (شدت قله‌ی متناظر با گروه نیتریل ۴۰٪).



شکل ۵. طیف الیاف اصلاح شده‌ی پلی استایرن- آکریلونیتریل بعد از تبدیل گروه‌های نیتریل به آمیدوکسیم ۷۲ ساعت بعد از شروع فرایند تبدیل گروه (شدت قله‌ی گروه نیتریل ۰٪).

**۳.۳ جذب**

گروه عاملی آمیدوکسیم در pHهای اسیدی پروتونه شده و باعث کم شدن قدرت کمپلکس دهنده گی گروه آمیدوکسیم می شود و هرچه مقدار pH کم تر باشد پروتونه شدن و به دنبال آن کاهش قدرت کمپلکس دهنده گی گروه آمیدوکسیم بیش تر می شود [۱۶]



از طرف دیگر در pH ۳ گونه ی غالب یون اورانیل در محلول به صورت کاتیون UO_2^{2+} است ولی با افزایش pH در بعد از ۴ این کاتیون به تدریج به گونه ی UO_2OH^+ تبدیل می شود به طوری که در pH ۶ این کاتیون یک بار مثبت گونه ی غالب یون اورانیل است [۱۹، ۲۰]. این گونه به دلیل بار مثبت کم تر نسبت به گونه ی قبلی کمپلکس ضعیف تری را با گروه آمیدوکسیم تشکیل می دهد. بنابراین، از pH ۳ تا pH ۴ پروتون زدایی گروه آمین باعث افزایش قدرت تشکیل کمپلکس جاذب شده و ضریب جذب در pH ۴ به بالاترین مقدار خود می رسد ولی با افزایش بیش تر pH و غالب تر شدن گونه ی UO_2OH^+ و در نتیجه ضعیف تر شدن کمپلکس با گروه آمیدوکسیم مقدار جذب کاهش می یابد به طوری که در pHهای ۶ و ۷ به کم ترین مقدار خود می رسد.

نتیجه های آزمایش تعیین ظرفیت جذب بیشینه در جدول ۳ درج شده است. با توجه به نتیجه های به دست آمده مشاهده می شود که جذب الیاف پلی کربنات خیلی کم و در حدود ۱ میلی گرم بر گرم جاذب است. ظرفیت جذب الیاف اصلاح شده ی پلی استایرن آکریلونیتریل، ۷۹/۸ میلی گرم بر گرم جاذب و ظرفیت جذب الیاف چندسازه ی پلی کربنات- پلی استایرن آکریلونیتریل، ۳۸/۵ میلی گرم بر گرم جاذب است که نشان می دهد عامل اصلی جذب اورانیم پلی مر پلی استایرن آکریلونیتریل است. در چندسازه ی پلی کربنات- پلی استایرن آکریلونیتریل جذب اورانیم کاهش می یابد ولی استحکام آن که یکی از عامل های مهم در استفاده ی جاذب در محیط های آبی است افزایش پیدا می کند. در جدول ۴ ظرفیت جذب جاذب پلی استایرن آکریلونیتریل ساخته شده در این پروژه با چند جاذب آمیدوکسیم مشابه [۱۸] مقایسه شده است.

شکل ۶ نمودار مقدار جذب در pHهای ۳ تا ۷ را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود با افزایش pH از ۳ تا ۴ مقدار جذب U(VI) نیز افزایش می یابد ولی افزایش بیش تر pH از ۴ تا ۶ موجب کاهش مقدار جذب می شود. بنابراین، بیش ترین جذب در pH ۴ اتفاق می افتد. برای توجیه این روند افزایش و سپس کاهش جذب از pH ۳ تا pH ۶ باید دو فرایند جداگانه را که در جاذب و محلول اورانیم واقع می شوند بررسی کرد. گروه آمین موجود در

جدول ۳. مقایسه ی ظرفیت جذب بیشینه

جاذب	وزن جاذب (mg)	حجم محلول اورانیم (mL)	غلظت محلول یون های اورانیلی قبل از جذب (ppm)	غلظت محلول یون های اورانیلی بعد از جذب (ppm)	زمان جذب (hr)	ظرفیت جذب (mg g ⁻¹)
پلی کربنات	۱۵/۱	۷۵	۲۰/۶۲	۲۰/۴۳	۲۴	۰/۹۴
پلی استایرن آکریلونیتریل	۹/۲	۷۵	۲۰/۶۲	۱۰/۸۳	۲۴	۷۹/۸
پلی کربنات- پلی استایرن آکریلونیتریل	۹/۰	۷۵	۲۰/۶۲	۱۶/۰۰	۲۴	۳۸/۵

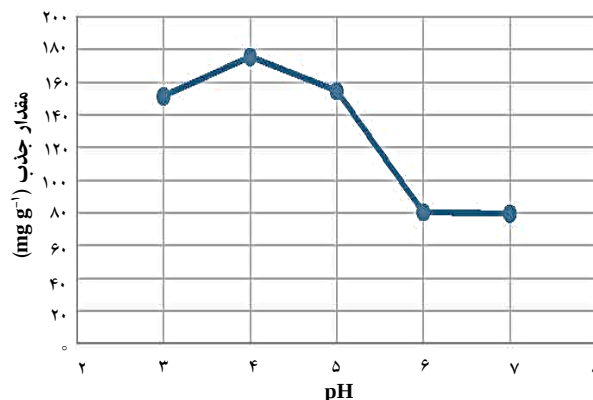
جدول ۴. مقایسه ی چند جاذب آمیدوکسیم مشابه با جاذب پلی استایرن آکریلونیتریل

جاذب	نانوالیاف آمیدوکسیم پلی استایرن آکریلونیتریل	نانوالیاف بافته شده ی آمریکایی پیوند زده شده با گروه های آمیدوکسیم	الیاف بافته شده ی ژاپنی با قطر ۲۰ میکرون پیوند زده شده با گروه های آمیدوکسیم	پارچه های بی بافت ژاپنی پیوند زده شده با گروه های آمیدوکسیم
ظرفیت جذب بیشینه برای اورانیم (VI) (mg g ⁻¹)	۷۹/۸	۱۳۶-۱۹۱	۳۴	۲۰



مرجع‌ها

- [1] A.S. Nagy, L. Matel, J. Lesny, Geochemistry and Determination Possibilities of Uranium in natural Waters, Acta Technica Jaurinensis, 1, 2 (2009) 19-34.
- [2] B. Khadro, N. Jafferzic-Renult, A miniaturized system for ultratrace uranium analysis in waters, Procedia Engineering, 5 (2010) 1212-1215.
- [3] U. Farooq, J.A. Kozinski, M.A. Khan, M. Athar, Biosorption of heavy metal ions using wheat based bio sorbents A review, Bio resource Technology, 101 (2001) 5043-5053.
- [4] H. Yamashita, Y. Ozawa, F. Nakajima, T. Murata, The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal Oxide. II. The Mechanism of Uranium Adsorption on Hydrous Titanium (IV) Oxide, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53 (1980) 1-5.
- [5] H.J. Schenk, L. Astheimer, E.G. Witte, K. Schwochau, Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater Assessment of key parameters and screening studies of sorber materials, Sep. Sci. Technol., 17 (1982) 1293-1308.
- [6] P.A. Kavaklı, N. Seko, M. Tamada, O. Güven, Radiation-induced graft polymerization of glycidyl methacrylate onto PE/PP nonwoven fabric and its modification toward enhanced amidoximation, J. Appl. Polym. Sci., 105 (2007) 1551-1558.
- [7] P.A. Kavaklı, N. Seko, M. Tamada, O. Güven, Adsorption Efficiency of a New Adsorbent Towards Uranium and Vanadium Ions at Low Concentrations, Sep. Sci. Tech., 39, 7 (2004) 1631-1643.
- [8] I.H. Park, J.M. Suh, Preparation and uranyl ion adsorptivity of macroreticular chelating resins containing a pair of neighboring amidoxime groups in a monomeric styrene unit, Makromol. Chem., 239 (1996) 121-132.
- [9] L. Rao, Recent International R&D activities in the extraction of uranium from seawater, Lawrence Berkeley National Laboratory, (2011) 1-20.



شکل ۶. رابطه‌ی بین مقدار جذب اورانیم (VI) و pH محیط.

داده‌های آزمایش‌های واجذب نشان داد که در عملیات واجذب اورانیم با محلول ۱ مولار Na_2CO_3 و H_2O_2 ، بیش از ۹۰٪ اورانیم جذب شده توسط واجذب، در محلول بازیابی می‌شود. با توجه به پایین بودن میزان تخریب واجذب در این محلول و حفظ قابلیت جذبی آن برای جذب‌های بعدی، این ترکیب عامل واجذب مناسبی برای بازیابی اورانیم از واجذب است.

۴. نتیجه‌گیری

نانوالیاف پلی‌مرهای ارزان‌قیمت پلی‌کربنات و پلی‌استایرن آکریلونیتریل که به صورت بازیافتی از ضایعه‌های پلاستیکی قابل تهیه هستند با روش نیرویسی تهیه شد. سپس این نانوالیاف و چندسازه‌ی آن پس از اصلاح شیمیایی به واجذب نانوالیاف اورانیم تبدیل شد. ظرفیت جذب پلی‌استایرن آکریلونیتریل به تنهایی برابر ۷۹/۸ و در حالت ترکیب با پلی‌کربنات برابر ۳۸/۵ میلی‌گرم اورانیم بر گرم واجذب به دست آمد که با توجه به هزینه‌ی بسیار کم تولید واجذب، ظرفیت مناسبی برای بازیابی اورانیم از محیط‌های آبی است. pH بهینه‌ی جذب اورانیم برای این واجذب ۴ است که جذب اورانیم در آن به ۱۸۰ میلی‌گرم به ازای هر گرم واجذب بالغ می‌شود. محلول ۱ مولار Na_2CO_3 و H_2O_2 که بیش از ۹۰٪ اورانیم را از این واجذب بازیابی می‌کند نسبت به محلول‌های اسیدی عامل واجذب مناسبی با اثر تخریبی کم بر روی واجذب است.

پی‌نوشت‌ها

1. Optima 7300 DV
2. Perkin-Elmer
3. Vector 22
4. Evo 18
5. Zeiss
6. Ultrasonic



- [10] S. Das, Y. Oyola, R.T. Mayes, C.J. Janke, L.J. Kuo, Extracting Uranium from Seawater: Promising AI Series Adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 15 (2016) 4103–4109.
- [11] S. Das, Y. Oyola, R.T. Mayes, C.J. Janke, L.J. Kuo, Extracting Uranium from Seawater: Promising AI Series Adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 15 (2016) 4110–4117.
- [12] N. Horzum, T. Shahwan, O. Parlak, M. Demir, Synthesis of amidoximated polyacrylonitrile fibers and its application for sorption of aqueous uranyl ions under continuous flow, *Chemical Engineering Journal*, 213 (2012) 41–49.
- [13] S. Padron, Fuentes, D. Caruntu, K. Lozano, Experimental study of nanofiber production through forcespinning, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 024318.
- [14] M.R. Badrossamay, H.A. McIlwee, J.A. Goss, K.K. Parker, Nanofiber assembly by rotary jet-spinning, *Nano Lett.*, 10 (2010) 2257–2261.
- [15] K. Sarkar, C. Gomez, S. Zambrano, M. Ramirez, E. Hoyos, H. Vasquez, K. Lozano, Electrospinning to Forcespinning™, *Materials Today*, 13, 11 (2010) 12–14.
- [16] A. Zhang, T. Asakura, G. Uchiyama, The adsorption mechanism of uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group, *React. Funct. Polym.*, 57 (2003) 67–76.
- [17] H. Pan, W. Liao, Ch. Wai, Y. Oyola, Ch. Janke, G. Tian, L. Rao, Carbonate–H₂O₂ leaching for sequestering uranium from seawater, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 10713–10718.
- [18] Uranium from Seawater Program Review; Fuel Resources Uranium from Seawater Program DOE Office of Nuclear Energy, Oak Ridge National Laboratory, 53 (2013).
- [19] R. Djogic, L. Sipos, M. Branica, Characterization of uranium(VI) in seawater, *Limnol. Oceanogr.*, 31, 5 (1986) 1122–1131.
- [20] A. Krestou, D. Panias, Uranium (VI) speciation diagrams in the UO₂²⁺/CO₃²⁻/H₂O system at 25°C, *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.*, 4, 2 (1004) 303–0868.