



سنتر جاذب تترافیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت به عنوان تبادل گر یون برای جذب یون‌های UO_2^{2+} از محیط‌های آبی

حسین فقیهیان*، عطیه سیدباقری

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، صندوق پستی: ۳۱۱-۸۶۱۴۵، شهرضا - ایران

چکیده: با توجه به خطرات اورانیم و لزوم حذف آن از پساب‌های صنعتی و هسته‌ای، در این مقاله، تترافیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت Y به عنوان یک تبادل گر یونی برای جذب UO_2^{2+} مورد بررسی قرار گرفته شده است. ابتدا زئولیت Y سنتز و تترافیل پورفیرین مس در حفرات بزرگ آن به دام انداخته شد. این ترکیب به کمک روش‌های مختلف شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌بینی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FT-IR)، تجزیه‌ی گرماگرانی‌سنجی (TGA)، تجزیه‌ی گرمایی تفاضلی (DTG) و نیز طیف‌بینی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) جامد شناسایی شد. سپس تأثیر عوامل مختلفی چون pH، غلظت محلول، زمان و دما بر روی میزان جذب یون‌های UO_2^{2+} بررسی گردید. تأثیر عوامل فوق بر میزان جذب با استفاده از روش عیارسنجی وانادومتری و طیف‌سنجی جذب اتمی مطالعه شد. نتیجه‌ی آزمایش‌ها حاکی از آن است که جاذب، از ظرفیت جذب خوبی برای جذب کاتیون مورد بررسی برخوردار است.

کلید واژه‌ها: زئولیت، پورفیرین، به دام افتادن، تبادل گر یونی، یون‌های UO_2^{2+}

Application of Cu-Tetraporphyrin Encapsulated in Zeolite as an Ion Exchanger for Removal of UO_2^{2+}

H. Faghihian*, A. Seeidbagheri

Shahreza Branch, Islamic Azad University, P.O.Box: 86145-311, Shahreza - Iran

Abstract: Uranium as a radioactive element is 500 times more abundant than gold and is widespread over the earth's crust. The toxicity of uranium is much higher than its radioactivity. The removal of uranium from industrial and nuclear wastes is therefore an essential task. In this research, Zeolite Y was first synthesized and copper-tetraporphyrine was encapsulated in its pores. The adsorbent was characterized by different techniques including FT-IR, TG and UV-Vis spectroscopy. The adsorption of the studied cation was investigated at different experimental conditions. The effect of pH, initial concentration, time and temperature on the adsorption process was studied and optimized. The results showed that the adsorbent is a good candidate for the removal of the studied cation.

Keywords: Zeolite, Porphyrine, Encapsulation, Ion Exchange, UO_2^{2+}

*email: faghihian@iaush.ui.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۸/۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱/۲۰



۱. مقدمه

یکی از بزرگ‌ترین دست‌آوردهای بشر در قرن بیستم کشف پدیده‌ی پرتوزایی، واکنش‌های هسته‌ای و خواص مختلف پرتوها است که تأثیر شگرفی بر زندگی بشر و پیشرفت او داشته است. یکی از مشکلات و معضلاتی که از همان ابتدا متخصصان علوم هسته‌ای با آن روبه‌رو بودند دفع و دورریزی پسماندهای پرتوزا بوده است. این عامل مهم‌ترین مانع برای گسترش صنعت هسته‌ای به حساب می‌آید. بنابراین توجه ویژه به این امر و یافتن راه‌حل‌های مناسب برای تثبیت و دفع پسمان‌های پرتوزا می‌تواند راه را برای توسعه‌ی این علم هموارتر سازد. جذب رادیونوکلیدها از محلول‌های آبی توسط جاذب‌های جامد در دهه‌های اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است. تعدادی از جاذب‌ها برای جذب و یا بازیابی یون‌های اورانیل (UO_2^{2+}) از محیط‌های آبی به منظور تصفیه‌ی پساب‌ها و یا استخراج اورانیم از آب‌های طبیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. پسمان‌های هسته‌ای از منابع مختلفی نظیر کارخانه‌های تولید کیک زرد و فرآوری اورانیم، نیروگاه‌های سوخت هسته‌ای و مراکز تحقیقات هسته‌ای تولید می‌شوند. بنابراین این مراکز، به فرایندهایی برای حذف آلودگی‌های پرتوزا نیازمند هستند. یکی از مرسوم‌ترین روش‌های تصفیه‌ی پساب‌های مایع، فرایند تبادل یون است، که امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱].

برای جداسازی یون‌های اورانیل موجود در محیط‌های آبی و پسمان‌های هسته‌ای از روش‌های مختلفی مانند رسوب‌گیری، تبادل یون، استخراج با حلال، تبخیر کردن، استفاده از سانتریفوژ، روش‌های مغناطیسی، جذب سطحی روی کربن فعال، اسمز معکوس و فراصاف کردن استفاده می‌شود [۲].

زنولیت‌ها دسته‌ای از آلومینوسیلیکات‌های بلورین کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند. امروزه یون‌های با ظرفیت بالاتر نظیر فلزات واسطه و لانتانیدها را نیز می‌توان از طریق سنتز یا از راه تبادل یون در زنولیت‌ها جای‌گزین کرد [۳].

پورفیرین‌ها جزء ترکیبات ماکروسیکل طبیعی طبقه‌بندی می‌شوند که نقش مهمی را در سوخت و ساز موجودات زنده بازی می‌کنند. کاربردهای تجزیه‌ای پورفیرین‌ها نیز به طور گسترده مطالعه شده است [۴].

این مقاله، سنتز تترافنیل پورفیرین مس در داخل زنولیت Y و استفاده از آن به عنوان یک تبادل‌گر یون برای جذب یون‌های UO_2^{2+} را مورد بررسی قرار می‌دهد.

۲. بخش تجربی

۲.۱. مواد

کلیه‌ی مواد مورد استفاده با خلوص بالا و محصول شرکت مرک آلمان می‌باشد، به جز دی‌کلرومتان که از شرکت آلدردیج تهیه شده است. همه‌ی محلول‌های مورد نیاز در این پژوهش با آب دوبار تقطیر شده تهیه شدند.

۲.۲. دستگاه‌ها

برای شناسایی جاذب سنتز شده، از پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف‌نمای تبدیل فوری‌ه‌ای (FT-IR)، تجزیه‌گر گرما وزنی (TGA)، تجزیه‌گر گرمایی تفاضلی (DTG) و نیز طیف‌نمای فرابنفش مرئی جامد و طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) استفاده شد.

پراش‌سنجی پرتو ایکس توسط دستگاه پراش‌سنج پودری مدل Bruker و D8 ADVANCE و تابش تک‌فام $K\alpha$ مس با طول موج 1.5406 \AA در شیوه‌ی پویشی θ تا 2θ با لوله‌آندی مسی و فیلتر نیکل به انجام رسید.

طیف زیر قرمز جاذب سنتز شده، پس از مخلوط شدن نمونه‌ی آن با پودر KBr و بعد از آسیاب شدن و تهیه‌ی قرص طیف مادون قرمز، توسط طیف‌نمای تبدیل فوری‌ه‌ای مدل Impact-400D محصول شرکت Nicolet درباره‌ی 400 تا 4000 cm^{-1} ثبت شده است.

به منظور ثبت منحنی گرمایی جاذب سنتز شده، از دستگاه تجزیه‌گر گرمایی متلر مدل TG 50 ساخت کشور سوئیس، استفاده شده است. برای این منظور نمونه با سرعت 10 درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه، تحت اتمسفر ثابت هوا از 25 تا 700 درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده شد.

طیف الکترونی فرابنفش - مرئی تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زنولیت Y در گستره‌ی 200 تا 800 nm بر روی دستگاه طیف نورسنج مدل Shimadzu، UV2550 ساخت ژاپن ثبت شده است.

**۳.۳.۲ روش عیارسنجی وانادومتری**

برای اندازه‌یابی یون‌های UO_2^{2+} در محلول اورانیل نیترات، ۵ میلی‌لیتر از نمونه به یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد. به آن حدود ۲۵ میلی‌لیتر فسفریک اسید ۸۵ درصد و ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. سپس توسط ۱ تا ۲ میلی‌لیتر محلول تیتانیم کلرید ۱۵٪ تمامی U^{6+} به U^{4+} تبدیل شد (در این مرحله محلول بنفش رنگ می‌شد). سپس تیتانیم کلرید اضافی با افزایش چند قطره سدیم نیتريت توأم با هم‌زدن محلول اکسید گردید (تغییر رنگ از بنفش به سبز). در نهایت برای از بین بردن سدیم نیتريت اضافی، به محلول، ۵ میلی‌لیتر اوره‌ی ۲۰۰ گرم بر لیتر اضافه شد. آن‌گاه، محتوی ارلن روی هم‌زن به مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از خروج کامل گاز خرمایی رنگ NO_2 ، محلول در حضور دو معرف سدیم دی‌آنیلین سولفونیک اسید (۴ تا ۵ قطره) و N -فنیل آنترانیلک (۱ تا ۲ قطره) با محلول استاندارد آمونیم وانادات تا مشاهده‌ی رنگ بنفش آبی پایدار (حدود ۳۰ ثانیه) عیارسنجی گردید. مقدار اورانیم محلول از رابطه زیر به دست آمد

$$U_T (\text{mg/L}) = \frac{T \times V_1}{V} + 1000 \quad (1)$$

که در آن، V ، حجم نمونه‌ی برداشته شده (ml)، V و T ، به ترتیب، حجم (mL) و عیار (mg/ml) آمونیم وانادات مصرفی است.

۴.۳.۲ بررسی فرایند جذب توسط تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت Y

درصد جذب کاتیون از معادله زیر محاسبه گردید [۸]

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن C_i و C_e ، به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی کاتیون بر حسب mg/L می‌باشد.

مقدار ضریب توزیع، با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شود

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

که V در آن حجم محلول (ml) و m وزن تبادل‌گر (g) می‌باشد.

غلظت مس موجود در محلول‌ها پس از هضم مواد سنتزی شامل $Cu-TPP/NaY$ و $Cu-NaY$ توسط دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی مدل Perkin Elmer 300 تعیین شده است [۵].

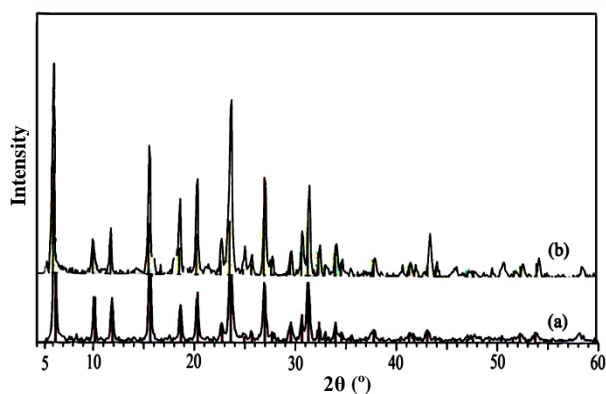
۳.۲ روش کار**۱.۳.۲ سنتز زئولیت مس‌دار شده**

زئولیت Y با استفاده از روش هیدروترمال سنتز گردید [۶]. برای جای‌گزین کردن سدیم موجود در زئولیت NaY با کاتیون مس از محلول ۰٫۶ مولار مس (II) سولفات ۵ آبه استفاده شد، به این صورت که ۲۵۰ میلی‌لیتر از این محلول با ۳۰ گرم زئولیت NaY توسط هم‌زن مغناطیسی به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. جامد آبی‌رنگ به دست آمده توسط سانتریفوژ جدا شد و سپس با آب یون‌زدایی شده چندین بار شستشو داده شده و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. جامد به دست آمده به عنوان زئولیت Y مس‌دار شده ($Cu-NaY$) شناخته شد [۷].

۲.۳.۲ سنتز تترافنیل پورفیرین مس ($CuTPPNay$)

در یک بالون یک دهانه‌ی ۵۰ میلی‌لیتری، ۳ گرم از زئولیت Y مس‌دار شده با ۳۷٫۵ میلی‌لیتر پروپیونیک اسید، ۶۷۵ میکرولیتر پیرو و ۹۹۰ میکرولیتر بنزالدئید مخلوط شده، سوسپانسیون حاصل تحت شرایط رفلاکس برای مدت ۱۸ ساعت در حمام روغن در دمای $140^\circ C$ با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. حدود ۱۵ دقیقه بعد از شروع واکنش سوسپانسیون تیره‌رنگی مشاهده شد.

پس از اتمام رفلاکس، جامد تیره‌رنگ به دست آمده بعد از چندین بار شستشو با دی‌کلرومتان برای برطرف کردن کمپلکس‌های جذب سطح شده، در دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه قرار داده شد. سپس توسط دستگاه استخراج‌کننده‌ی سوکسله به مدت ۵۰ ساعت با حلال دی‌کلرومتان به منظور زدودن ترکیبات جذب سطح شده شستشو داده شد. جامد به دست آمده، به عنوان تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت ($Cu-TPP/NaY$) شناخته شد. میزان مس موجود در نمونه توسط روش طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌یابی شد [۷].



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت NaY (a)، تترافیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت NaY (b).

در هیچ یک از مراحل سنتز، محصول، آمورف تولید نشده است یا کاهش چشم‌گیری در شدت و موقعیت پیک‌ها مشاهده نشده است. تغییر ناچیزی در شدت پیک‌ها دیده می‌شود که حاکی از آن است که ابر قفس‌های زئولیت قادرند به سهولت و بدون مقاومت ساختاری در درون حفره‌های زئولیت جای گیرند [۷].

۲.۳ طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FT-IR)

طیف‌های زیر قرمز ارایه شده در شکل ۲ مربوط به نمونه‌های زئولیت NaY (a) زئولیت NaY مس‌دار شده، Cu-NaY (b) تترافیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت، Cu-TPP/NaY (c) می‌باشد. نمونه‌ی اصلاح شده‌ی NaY با متالوکمپلکس، پهن شدگی یا جابه‌جایی باندها را به صورت معنی‌داری نشان نداده است. این حاکی از آن است که آلومینیم‌زدایی صورت نگرفته است (باند پهن زئولیت در 1010 تا 1040 cm^{-1}). کوئوردیناسیون در منافذ را می‌توان از طریق باندهای مشاهده شده در ناحیه‌ی 1200 تا 1600 cm^{-1} ، که زئولیت، باندهای آن ناحیه ندارد، شناسایی کرد. تعدادی ارتعاش در 1250 تا 1550 cm^{-1} وجود دارد که به پیوندهای C-C و C=N نسبت داده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی فنیل از حلقه‌های پورفیرین برای Cu-TPP/NaY می‌باشد (شکل ۲.c) [۹].

۳.۳ تجزیه‌ی گرماگرانی‌سنجی و تجزیه‌ی گرمایی تفاضلی

منحنی‌های تجزیه‌ی گرمایی نمونه‌ها در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. منحنی گرماگرانی نمونه‌ی Cu-NaY کاهش جرم کلی 26.3 درصدی را نشان می‌دهد که مربوط به از

الف) بررسی اثر غلظت کاتیون UO_2^{2+}

برای بررسی اثر غلظت محلول بر میزان جذب کاتیون‌های UO_2^{2+} و تعیین غلظت بهینه، ابتدا محلول ذخیره‌ی 1500 mg/L یون‌های UO_2^{2+} تهیه و با روش رقیق‌سازی متوالی، از آن محلول‌هایی در بازه‌ی غلظتی 50 تا 1500 mg/L با $\text{pH}=3.5$ تهیه گردید. سپس مقدار 0.18 گرم تبادل‌گر با 40 میلی‌لیتر از محلول با غلظت مشخص و $\text{pH}=3.5$ در دمای اتاق و به مدت 24 ساعت در درون دستگاه تکاننده قرار داده شد. پس از آن با استفاده از سانتیفریژ، تبادل‌گر جامد از محلول جدا شده و محلول به منظور اندازه‌گیری مقدار کاتیون به روش عیارسنجی وانادومتری مورد آزمایش قرار گرفت. به منظور افزایش دقت روش، اندازه‌گیری یون‌های اورانیل سه بار تکرار و انحراف معیار تعیین گردید.

ب) بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب UO_2^{2+}

برای بررسی تأثیر زمان تماس بین جاذب و محلول کاتیون‌های UO_2^{2+} بر میزان جذب یون‌های UO_2^{2+} و تعیین زمان بهینه، ابتدا محلول‌هایی با غلظت بهینه از کاتیون مورد نظر و با $\text{pH}=3.5$ تهیه شد. سپس مقدار 0.18 گرم جاذب با 40 میلی‌لیتر محلول در دمای اتاق و در زمان‌های 30 تا 1440 دقیقه در درون دستگاه تکاننده قرار داده شد. پس از آن میزان جذب به روش عیارسنجی تعیین گردید.

ج) بررسی اثر دما بر میزان جذب UO_2^{2+}

برای مشخص کردن دمای بهینه، ابتدا محلول‌هایی با pH ، غلظت بهینه آماده شد و سپس میزان جذب یون‌های اورانیل این محلول‌ها توسط 0.18 گرم جاذب در مدت زمان بهینه و در دمای 25 ، 35 ، 45 و 55°C مورد بررسی قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD)

هدف از استفاده از طیف پراش پرتو ایکس مقایسه‌ی الگوهای پراش پرتو ایکس برای زئولیت NaY (شکل ۱.a) و تترافیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت NaY (شکل ۱.b) می‌باشد. الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۱ نشان می‌دهد که بافت و چهارچوب اصلی زئولیت Y در طول سنتز حفظ شده و

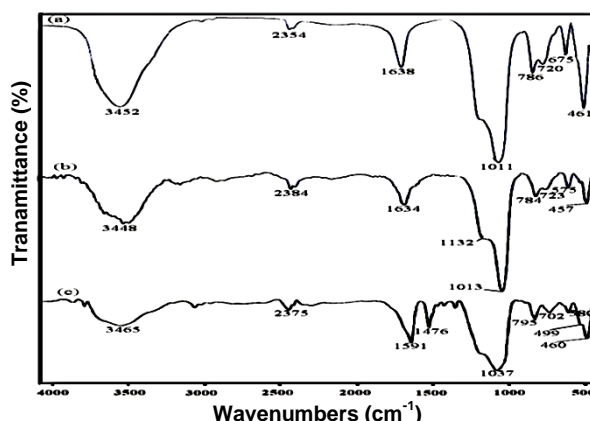


دست دادن مولکول‌های آب می‌باشد. در نمونه‌ی Cu-TPP/NaY، به دلیل از دست دادن آب و مواد آلی، کاهش جرم کلی بر ۳۳٪ درصد بالغ می‌شود. در شکل ۳ کاهش بیشینه‌ی وزن در دمای حدود 115°C مشاهده می‌شود که مربوط به از دست دادن آب موجود در زئولیت Y مس دار شده در این دما می‌باشد. در دماهای بالاتر رفتار گرمایی یکنواختی مشاهده می‌شود. تجزیه‌ی گرمایی تفاضلی، این کاهش وزن را واضح‌تر نمایش می‌دهد. در شکل ۴ علاوه بر ناحیه‌ی ذکر شده، در زئولیت Y مس دار شده، دو کاهش وزن در محدوده‌ی دمایی 200°C تا 665°C اتفاق می‌افتد که مربوط به تجزیه‌ی گرمایی لیگاند تترافنیل پورفیرین می‌باشد و حاکی از آن است که تشکیل کمپلکس در داخل قفس‌های زئولیت، پایداری گرمایی آن‌ها را به علت اثر پوشیدگی زئولیت تا حد قابل توجهی افزایش داده است [۶].

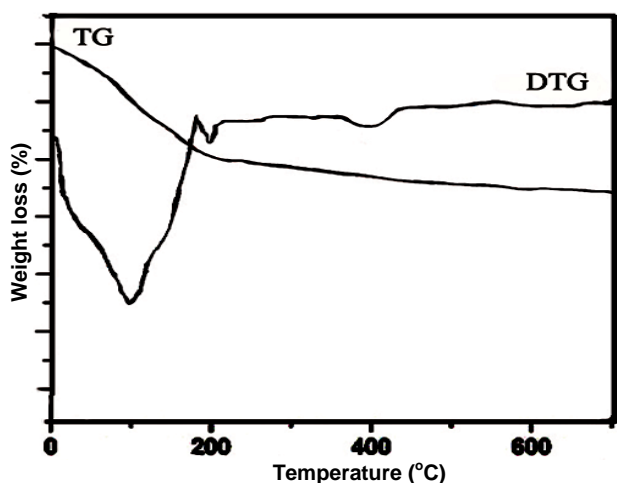
۴.۳ طیف‌نمایی فرابنفش - مرئی جامد

مقایسه‌ی طیف متالوپورفیرین آزاد و متالوپورفیرین به دام افتاده در زئولیت، با استفاده از مراجع موجود، نشان می‌دهد که در طیف ترکیبات زئولیتی، جابه‌جایی قرمز باند سورت مشاهده شده بود. برای طیف جامد CuTPP باند سورت در 416nm تا 418nm دیده شد. این باند در Cu-TPP/NaY به 494nm انتقال پیدا کرده است (شکل ۵). این جابه‌جایی قرمز دور از انتظار نیست، زیرا متالو کمپلکس‌ها به علت حجم زیاد در داخل قفس زئولیت به صورت فشرده قرار دارند. شاید دلیل این رفتار، انرژی پایین‌تر پیکربندی این کمپلکس‌ها در زمانی باشد که داخل زئولیت قرار دارند [۷].

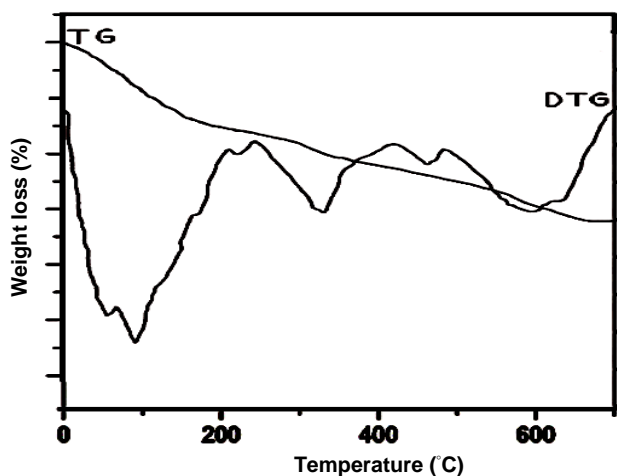
طیف بازتابش نشری کمپلکس به دام افتاده در زئولیت، باند جذبی را در حوالی 494nm نشان می‌دهد که به انتقال بار لیگاند به فلز نسبت داده می‌شود و با انتقال $\pi-\pi^*$ هم‌پوشانی می‌کند که مربوط به مجوس شدن در ابر قفس زئولیت می‌باشد و تشکیل متالو کمپلکس در داخل ابر قفس زئولیت را اثبات می‌کند. باند در ناحیه‌ی 416nm تا 418nm به انتقال بار d-d نسبت داده می‌شود که به سبب غیرمجاز بودن انتقالات شدت پیک‌ها کم می‌باشد.



شکل ۲. طیف زیر قرمز نمونه‌های زئولیت NaY (a)، زئولیت NaY مس دار شده، (b) Cu-NaY، تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت، (c) Cu-TPP/NaY.



شکل ۳. منحنی تجزیه‌ی گرمایی و گرمایی تفاضلی زئولیت Y مس دار شده (Cu-NaY).

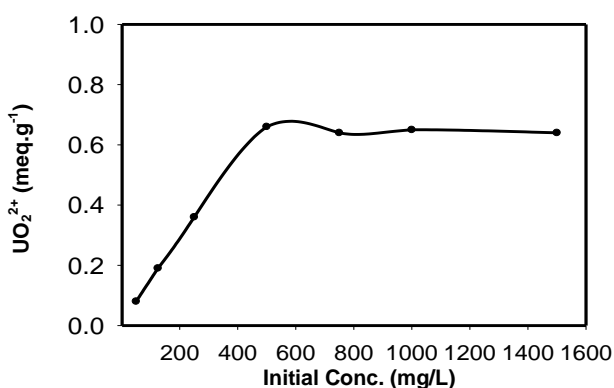


شکل ۴. منحنی تجزیه‌ی گرمایی و گرمایی تفاضلی تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت Y (Cu-TPP/NaY).

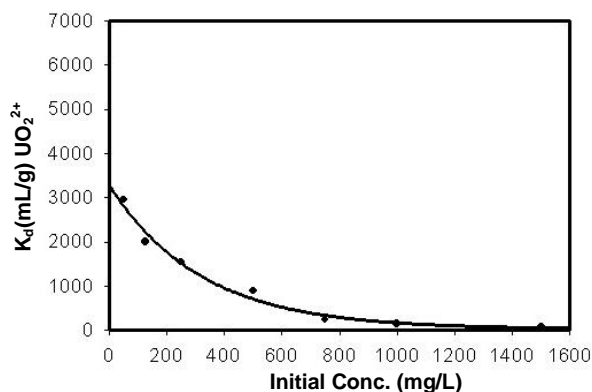
در محیط‌های قلیایی با کاهش H^+ ، تعادل در جهت تشکیل $U_2O_7^{2-}$ جابه‌جا می‌شود. برای مثال، اضافه کردن محلول سدیم هیدروکسید، رسوب زرد نامنظم سدیم دی اورانات، $Na_2U_2O_7$ ، را تشکیل می‌دهد. در حالی که اضافه کردن اسید تعادل را به سمت دیگر جابه‌جا می‌کند. به همین دلیل در این آزمایش‌ها $pH=3.5$ انتخاب گردید [۱۰].

۲.۶.۳ اثر غلظت UO_2^{2+}

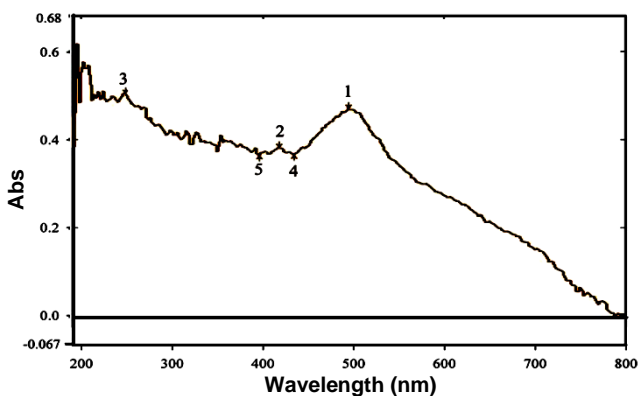
در شکل‌های ۶ و ۷ تغییرات میلی‌اکی‌والان گرم UO_2^{2+} جذب شده و ضریب توزیع برحسب غلظت اولیه یون‌های UO_2^{2+} دیده می‌شود. مقادیر انحراف معیار نسبی در جدول ۱ داده شده است. شکل ۶ بیانگر تعداد میلی‌اکی‌والان گرم‌های کاتیون جذب شده به وسیله یک گرم جاذب می‌باشد و حال آن که جدول ۱ درصد جذب را نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کاهش یافته است.



شکل ۶. منحنی تغییرات میلی‌اکی‌والان UO_2^{2+} جذب شده برحسب غلظت اولیه آن.



شکل ۷. تغییرات ضریب توزیع UO_2^{2+} به عنوان تابعی از غلظت اولیه آن.



شکل ۵. طیف فرابنفش- مرئی با بازتابش پخششی (Diffuse Reflectance UV-Vis) تترافیل پورفیرین مس به دام افتاده در ژئولیت Y.

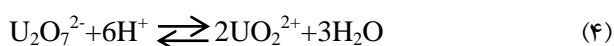
۵.۳ مقدار مس در نمونه‌ها

مقدار مس موجود در ژئولیت، 3.79 میلی‌اکی‌والان گرم تعیین گردید که این مقدار نشان‌دهنده‌ی تعویض بسیار خوب مس می‌باشد. در بعد از پورفیرین دار شدن ژئولیت، مقدار مس موجود در آن به 0.92 میلی‌اکی‌والان کاهش یافت. دلیل این کاهش آن است که در مرحله‌ی به دام افتادن کمپلکس تترافیل پورفیرین در درون ژئولیت Y، از پروپیونیک اسید استفاده شده است و استفاده از این ماده باعث کاهش بسیار زیاد تعداد کاتیون‌های مس ژئولیت شده است. هم‌چنین بخشی از یون‌های مس که در سطح ژئولیت Y جذب شده‌اند، با پورفیرین دار شدن ژئولیت و شستشوی آن با استفاده از دستگاه سوکسله خارج می‌شوند.

۶.۳ میزان جذب UO_2^{2+} و تعیین شرایط بهینه‌ی جذب

۱.۶.۳ اثر pH

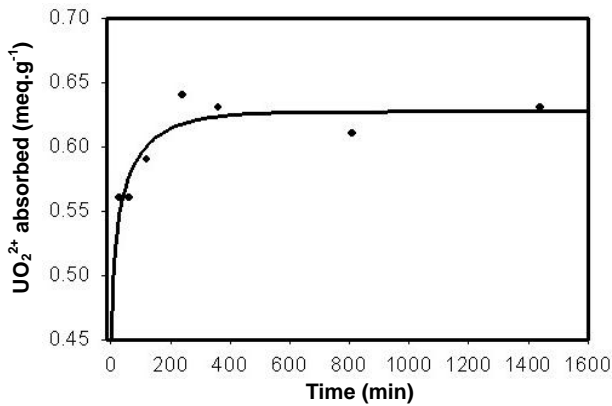
یون‌های اورانیم (IV) به آسانی می‌توانند به حالت شش ظرفیتی، که حالت اکسایشی تقریباً پایدار اورانیم می‌باشد، اکسید شوند. در این حالت اکسایشی، که به pH محلول وابسته است، دو نوع یون متفاوت می‌تواند تشکیل شود. کاتیون اورانیل، UO_2^{2+} ، در محلول‌های اسیدی پایدار است در حالی که در محلول‌های قلیایی، این آنیون دی اورانات، $U_2O_7^{2-}$ است که پایدار می‌باشد. طبق واکنش زیر این دو یون با هم در تعادل‌اند



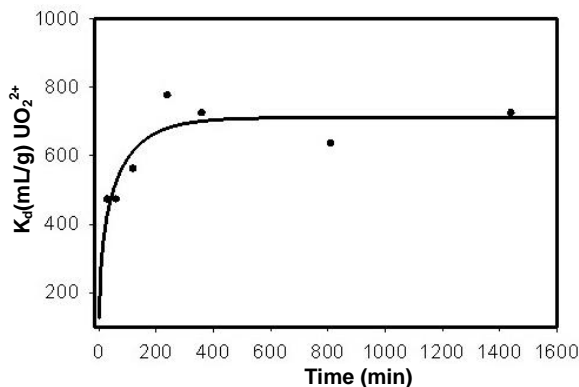


جدول ۲. اثر زمان تماس بر میزان جذب UO_2^{2+} (حجم = ۴۰ ml، مقدار تبادل گر = ۱۸ mg، pH=۳٫۵، غلظت = ۵۰۰ mg/L، دما = دمای محیط)

RSD (ppt)	درصد جذب	زمان تماس با تبادل گر (min)
۵٫۷۱	۶۸٫۰۳±۱٫۹۴	۳۰
۷٫۳۰	۶۸٫۰۳±۲٫۴۸	۶۰
۸٫۲۱	۷۱٫۶۸±۲٫۹۴	۱۲۰
۲۶٫۰۸	۷۷٫۷۵±۱۰٫۱۴	۲۴۰
۸٫۲۵	۷۶٫۵۴±۳٫۱۶	۳۶۰
۲۰٫۴۹	۷۴٫۱۱±۷٫۵۹	۸۱۰
۲۰٫۵۲	۷۶٫۵۴±۷٫۸۵	۱۴۴۰



شکل ۸. منحنی تغییرات میلی اکی والان UO_2^{2+} جذب شده به صورت تابعی از زمان تماس.



شکل ۹. تغییرات ضریب توزیع UO_2^{2+} بر حسب زمان تماس.

جدول ۳. اثر دما بر میزان جذب UO_2^{2+} (حجم = ۴۰ ml، مقدار تبادل گر = ۱۸ mg، pH=۳٫۵، غلظت = ۵۰۰ mg/L، زمان تماس = ۲۴۰ min)

RSD (ppt)	درصد جذب	دما °C
۶٫۴۱	۷۶٫۵۴±۲٫۴۵	۲۵
۶٫۳۶	۷۷٫۷۵±۲٫۴۷	۳۵
۵٫۰۷	۸۰٫۱۸±۲٫۰۳	۴۵
۲۱٫۲۴	۸۰٫۱۸±۸٫۵۱	۵۵

جدول ۱. اثر تغییر غلظت بر جذب UO_2^{2+} (حجم = ۴۰ ml، مقدار تبادل گر = ۱۸ mg، pH=۳٫۵، زمان تماس = ۲۴ ساعت، دما = دمای محیط)

RSD (ppt)	درصد جذب	غلظت (mg/L)
۶۷٫۲۱	۹۳٫۰۱±۲٫۰۴	۵۰
۲۰٫۷۸	۸۹٫۹۹±۱٫۷۷	۱۲۵
۷٫۹۹	۸۷٫۴۷±۱٫۷۵	۲۵۰
۳٫۱۰	۸۰٫۱۸±۱٫۲۴	۵۰۰
۵٫۲۸	۵۱٫۸۴±۲٫۰۵	۷۵۰
۲۱٫۶۱	۳۹٫۴۹±۸٫۵۳	۱۰۰۰
۳٫۶۹	۲۵٫۹۲±۱٫۴۳	۱۵۰۰

با افزایش غلظت UO_2^{2+} تعداد کاتیون‌ها در واحد حجم افزایش می‌یابد که در نتیجه آن تراکم کاتیون‌های UO_2^{2+} و از آنجا تعداد برخوردهای مؤثر با تبادل گر افزایش می‌یابد. بنابراین میزان جذب UO_2^{2+} زیاد می‌شود. پس از حصول تعادل، در میزان جذب تغییری حاصل نشده است. با توجه به شکل ۶، غلظت ۵۰۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده است.

۳.۲.۳ اثر زمان

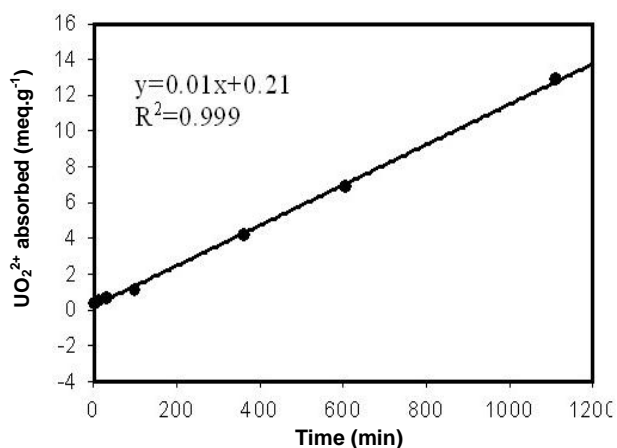
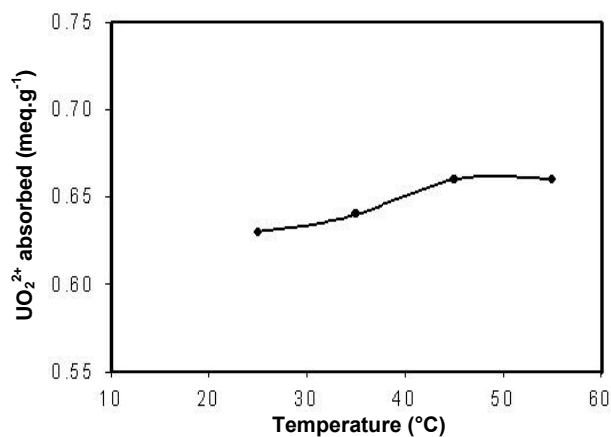
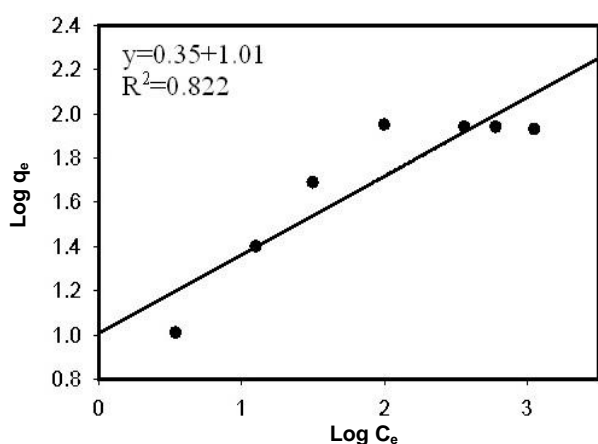
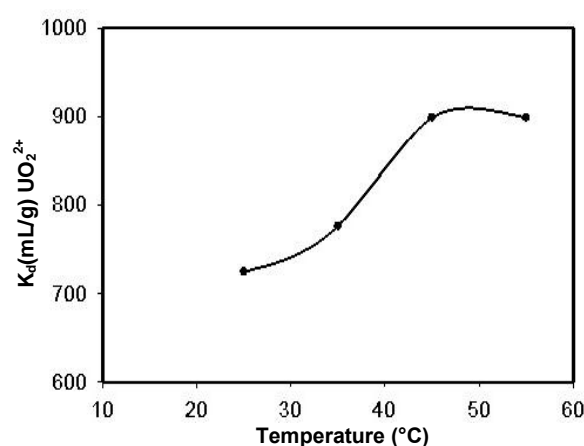
جدول ۲ و شکل‌های ۸ و ۹ تأثیر زمان تماس تبادل گر با محلول UO_2^{2+} بر میزان جذب آن را ترسیم می‌کنند.

با توجه به شکل‌های ۸ و ۹ در لحظات آغازین آزمایش میزان جذب و ضریب توزیع در نتیجه‌ی افزایش تعداد برخوردهای مؤثر افزایش یافته و پس از رسیدن زمان تماس به ۲۴۰ دقیقه تقریباً ثابت شده‌اند که این ثابت شدن از اشباع شدن سایت‌های قابل تبادل به وسیله یون‌های UO_2^{2+} ناشی می‌شود. میزان ضریب توزیع در فاز جامد ۷۷۶٫۵۲ میلی لیتر بر گرم محاسبه شده است.

۴.۲.۳ اثر دما

نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر میزان جذب و نیز مقادیر انحراف معیار نسبی در جدول ۳ و در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده‌اند.

با افزایش دما، تحرک یون‌ها در بستر تبادل گر زیاد شده و در نتیجه، میزان جذب UO_2^{2+} از یک روند روبه رشد برخوردار گردیده و میزان جذب و ضریب توزیع افزایش پیدا کرده است. در دمای ۵۵°C شیب منحنی تغییرات تقریباً صفر شده است که این معرف جذب بیشینه است.

شکل ۱۲. ایزوترم لانگمویر جذب UO₂²⁺.شکل ۱۰. تغییرات تعداد میلی‌اکی والان UO₂²⁺ جذب شده با دما.شکل ۱۳. ایزوترم فروندلیچ جذب UO₂²⁺.شکل ۱۱. منحنی تغییرات ضریب توزیع UO₂²⁺ به صورت تابعی از دما.

بر اساس شکل‌های ۱۲ و ۱۳ ضریب همبستگی برای ایزوترم لانگمویر بیش‌تر از فروندلیچ بوده و جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. مدل لانگمویر برای مدل جذب روی سطوحی می‌باشد که سایت‌های جذب آن‌ها کاملاً جدا از هم می‌باشند و گونه‌های جذب شده برهم‌کنشی با یک‌دیگر ندارند که این موضوع با جاذب به کار گرفته شده در این تحقیق هماهنگی دارد.

۵.۶.۳ پارامترهای ترمودینامیکی (ΔG° , ΔS° , ΔH°)

پارامترهای فیزیکی (ΔH° , ΔS° و ΔG°)، برای بررسی جذب UO₂²⁺ توسط تبادل گر یونی تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت با استفاده از معادله زیر به دست آمد

$$\ln K_d = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (5)$$

با تغییر دما توزیع کاتیون بین تبادل گر و محلول تغییر می‌کند که در نتیجه‌ی آن ضریب توزیع نیز تغییر خواهد کرد. شکل ۱۱ گویای این مطلب می‌باشد، که در آن با افزایش دما توزیع کاتیون UO₂²⁺ در فاز جامد افزایش پیدا کرده است. در واقع ظرفیت تبادل یون بیشینه مقدار خود را در دمای ۵۵°C به دست آورده است.

برای بررسی فرایند جذب، ایزوترم‌های متعددی وجود دارند که می‌توانند مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرند. دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ، معمول‌ترین و پرکاربردترین این ایزوترم‌ها در بررسی جذب فلزات سنگین در محلول‌های آبی هستند [۱۱]. شکل‌های ۱۲ و ۱۳ ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ جذب کاتیون‌های مورد بررسی توسط تبادل گر تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت را بر اساس نتایج تجربی نشان می‌دهند.



تجزیه‌ی گرمایی تفاضلی، پراش سنجی پرتو ایکس، طیف‌بینی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز، طیف‌بینی فرابنفش - مرئی جامد، تأیید شد. توانایی جذب UO_2^{2+} توسط تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت Y بررسی شد. تأثیر پارامترهای pH، غلظت، زمان و دما بر میزان جذب توسط تبادل گر سنتر شده بررسی شد و مقادیر بهینه‌ی این پارامترها تعیین گردید. هم‌چنین میزان میلی‌اکی‌والان و ضریب توزیع مورد بررسی قرار گرفت و شکل‌های آن رسم گردید.

پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس (ΔH° ، ΔS° ، ΔG°)، برای جذب UO_2^{2+} توسط تبادل گر یونی تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت Y محاسبه شد و مشخص گردید که واکنش از نوع گرماگیر می‌باشد. ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ ترسیم و ضریب همبستگی (R^2) و ثابت‌های این ایزوترم‌ها محاسبه گردید و در نهایت مشخص گردید که جذب یون‌های اورانیل از مدل لانگمویر پیروی می‌کند.

که در آن K_d ضریب توزیع و $1/T$ معکوس دماهای مطلق جذب است.

مقادیر ΔH° و ΔS° را می‌توان از رسم منحنی مقادیر $\ln K_d$ برحسب $1/T$ به دست آورد. با جای‌گزینی مقادیر ΔH° و ΔS° به دست آمده از معادله‌ی (۵)، می‌توان ΔG° را از معادله‌ی زیر محاسبه کرد

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (6)$$

جدول ۴ مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب UO_2^{2+} را نشان می‌دهد.

براساس اطلاعات جدول ۴ مقادیر ΔG° برای واکنش جذب یون‌های UO_2^{2+} همواره منفی است که حاکی از خودبه‌خودی بودن فرایند تبادل در جهت مستقیم می‌باشد. مقدار ΔH° واکنش جذب UO_2^{2+} مثبت است که نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرایند تبادل یون است. معنی این امر آن است که پیشرفت فرایند تبادل، نیاز به انرژی دارد. یعنی مقدار انرژی لازم برای جدا کردن مولکول‌های آب اطراف UO_2^{2+} و هم‌چنین انرژی لازم برای شکستن پیوند Cu^{2+} با لیگاند بیش‌تر از مجموع انرژی آزاد شده در آب‌پوشی Cu^{2+} و نیز در تشکیل پیوند UO_2^{2+} با لیگاند است.

مقدار مثبت ΔS° واکنش، نشان‌دهنده‌ی آن است که واکنش به سمت بی‌نظمی رفته و گرماگیر بودن واکنش را جبران می‌کند و فرایند تبادل یون به طور برگشت‌ناپذیر انجام می‌شود. در واقع آنتروپی مثبت باعث جبران کمبود انرژی می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

سنتر تترافنیل پورفیرین مس به دام افتاده در زئولیت از طریق سنتر لیگاند به وسیله‌ی گونه‌های کوچک‌تر درون زئولیت انجام پذیرفت. موفقیت سنتر با بررسی طیف‌های تجزیه‌ی گرمایی و

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب UO_2^{2+}

کاتیون	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (KJ/mol)			
			۲۹۸K	۳۰۸K	۳۱۸K	۳۲۸K
UO_2^{2+}	۶۳۰	۷۵۹۹	-۱۶۳۵	-۱۷۱۰	-۱۷۸۶	-۱۸۶۲



References:

1. D.F. Lau, "Radioactivity and nuclear waste disposal," John Wiley and Sons. Inc (1987).
2. Malekpoor, "Ph.D. thesis," Isfahan University (2003).
3. P. Demontis and G.B. Suffritti, "Structure and dynamics of zeolites investigated by molecular dynamics," Chem. Rev, 97, 2845-2878 (1997).
4. M. Biesaga, K. Pyrzyn Ska, M. Trojanowicz, "Potphyrins in analytical chemistry a review," Talanta. 51, 209-224 (2000).
5. J.A. Maxwell, "Rock and mineral analysis," Willy Intersciens, New York (1968).
6. J.A. Navio, F.Y. Marchema, M.A.J. Rancel, Photochem, Photoboil, A. CHEM, 55, 319 (1991).
7. S. Nakagaki, C.R. Xavier, A. Wosniak, A. Mangrich, F. Wypch, M.P. Cantao, I. Denicolo, L.T. Kubota, "Synthesis and characterzation of zeolite encapsulated metalloporphyrins," A:Phy, Chem. Eng. Asp. 168, 261-276 (2000).
8. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites," J. Coll. Interface Sci. 280, 309-314 (2004).
9. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, "Organic Chemistry," Oxford University Press, 1178-1179 (2000).
10. G. Svehla, "Vogel's qualitative inorganic analysis," Pub. Uni. Stat. Ame. Long. Inc. New York, 538-539 (1979).
11. A. Denizi, R. Say, S. Patir, "Adsorption of heavy metal ions onto ethylene diamine-derived and cibacron blue F₃GA-incorporated microporous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) membranes," React. Funct. Polym. 43, 17-24 (2000).