



ساخت پوشش پلیمری هوشمند به منظور حذف آلودگی‌های هسته‌ای اورانیم

سعیده خلقی، میثم تراب مستعدی، حمزه فراتی راد*

ارگان اصلی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۱۴۳۹۹-۵۱۱۱۳، تهران-ایران

*Email: hforatirad@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۵/۱۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۶/۲۷

چکیده

پاک‌سازی سازه‌های آلوده به مواد پرتوزا یکی از مهم‌ترین حوزه‌های شیمی محیط زیست است. در این پژوهش، پوشش پلیمری جدایشنده حاوی شناساگر Br-PADAP جهت شناسایی و حذف آلاینده حاوی نیترات اورانیل شش آبه ساخته شد. در این بررسی برای اولین بار اثر pH بررسی شد. هم‌چنین پارامترهای زمینه‌های مختلف، غلظت آشکارساز، دمای خشک شدن آلاینده، دمای خشک شدن پوشش، و خصوصیات مکانیکی روی جذب آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ارزیابی‌های FT-IR، TGA و سنتیلاسیون مایع، حضور یون اورانیم در پوشش را اثبات کرد. پوشش پلیمری حاوی Br-PADAP و EDTA با جذب آلاینده از رنگ صورتی به رنگ قهوه‌ای تغییر می‌کند که ارزیابی کمی انجام شده براساس روش‌های پردازش تصویر با استفاده از نرم‌افزار MATLAB این تغییر رنگ را نشان داد. نتایج اندازه‌گیری‌های سنتیلاسیون مایع نشان می‌دهد که فاکتور آلاینده‌زدایی در این پوشش، در ۲۰۰۰ ppm بالای ۹۷٪ است که بالاتر از مطالعات قبلی می‌باشد. در این مطالعه محلول پلیمری با فرمولاسیون بهینه و فیلم منعطف به دست آمد.

کلیدواژه‌ها: پوشش پلیمری جدایشنده، آلاینده‌های هسته‌ای، pH، نیترات اورانیل، شناساگر

Fabrication of intelligent polymeric coating for uranium nuclear decontamination

S. Kholqi, M. Torab Mostaedi, H. Fourati Rad*

Leading Material Organization, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box:14399-51113, Tehran-Iran

Research Article

Received 4.8.2021, Accepted 18.9.2021

Abstract

The decontamination of structures with radioactive substances is one of the most important areas of the environmental chemistry. In this study, an intelligent polymeric coating containing Br-PADAP detector was made to identify and remove the contaminant containing uranyl nitrate ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). In this study, the effect of pH was investigated for the first time. Also, the parameters of different substrates, detector concentration, contaminant drying temperature, coating drying temperature, and mechanical properties on the contaminant adsorption were investigated. The results of an evaluation of FT-IR, TGA, and liquid scintillation tests well prove the presence of uranium ions in the coating. The polymer coating containing the EDTA and Br-PADAP detector becomes purple to brown by absorbing a contaminant solution containing uranium ions. Quantitative evaluation based on image processing methods using MATLAB software also shows a color change. Decontamination factors (DFs) in this coating were shown to be above 97% at 2000 ppm, and higher than previous studies. The polymer solution was obtained with optimal formulation and flexible film.

Keywords: Detachable polymer coating, Nuclear contaminants, pH, Uranyl nitrate, Detector



توسعه پوشش‌های هوشمند باید در نظر گرفته شود این است که این پوشش‌ها باید آلاینده‌های سطح را به صورت مکانیکی یا شیمیایی به دام انداخته و پس از خشک شدن نیز به راحتی از سطح جدا شود. رفتار هوشمند پوشش از این رو مهم است که بخش آلوده از بخش غیرآلوده قابل جداسازی است و پس از تشخیص بخش آلوده می‌توان آن را به صورت جداگانه اصلاح (آلاینده‌زدایی) کرد [۴-۵]. همچنین، باید اطمینان حاصل شود که خود پوشش هیچ‌گونه باقی‌مانده‌ای روی سطح به جا نمی‌گذارد. پوشش‌های جداشونده بدون توجه به زبری سطح به طور مؤثری می‌توانند بر روی تمامی سطوح جامد برای از بین بردن آلاینده‌ها اعمال شوند [۵-۷].

پلیمرهای متفاوتی برای ساخت پوشش‌های هوشمند مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. با توجه به آبدوست بودن پلیمرهای پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)، و خصوصیات بسیار عالی و ساختار پلی‌هیدروکسی آن‌ها، مورد استفاده قرار گرفت [۷، ۸]. رفتار هوشمند پوشش از این رو مهم است که بخش آلوده از بخش غیرآلوده قابل جداسازی است و پس از تشخیص بخش آلوده می‌توان آن را به صورت جداگانه اصلاح (آلاینده‌زدایی) کرد. در این مطالعه از پلیمرهای PVA و PVP به عنوان بستر جذب آلاینده و همچنین از افزودنی Br-PADAP جهت هوشمند کردن پوشش استفاده شد و راندمان جذب و تغییر رنگ در pHهای مختلف و همچنین پارامتر دما برای اولین بار مورد مطالعه قرار گرفت و خصوصیات مکانیکی پوشش ارزیابی شد.

۲. روش تحقیق

۲.۱.۲ روش انجام آزمایش

۱.۱.۲ مواد

مواد شیمیایی شامل پلیمرهای پلی‌وینیل‌الکل (PVA)، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)، شناساگر^۳ Br-PADAP، گلیسرین، و اتانول از شرکت سیگما خریداری و تهیه شد. نیترات اورانیل^۶ آبه $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ (مرک)، جهت استفاده به عنوان ماده آلاینده، به صورت محلول ppm ۲۰۰۰۰ مورد استفاده قرار گرفت.

۲.۱.۲ آماده‌سازی محلول پلیمری پوشش

در یک بشر حجم مشخصی از آب تقطیر شده با استفاده از یک همزن مکانیکی، هم‌زده شد. در همین حین، مقدار مشخصی از درصد وزنی کل محلول، PVA اضافه و به خوبی هم‌زده شد. پس از آن که تمامی PVA حل گردید، PVP به آن اضافه و فرایند

حوادث تروریسم هسته‌ای و انفجارهای رهاسازی رادیولوژیکی^۱ (RDD) می‌توانند منجر به انتشار آلودگی‌های پرتوزا در گستره وسیعی گردند که در نتیجه روش‌های متداول آلاینده‌زدایی مانند شستشو با آب فشار بالا و یا لایه‌برداری مکانیکی از روی سطح با محدودیت‌هایی مواجه است [۱]. روش‌هایی که به صورت سنتی جهت آلودگی‌زدایی مورد استفاده قرار می‌گیرند، میزان زیادی پسماند پرتوزا تولید کرده و باعث آلودگی ثانویه می‌شوند. از این رو، دامنه کاربرد این روش‌ها بسیار محدود است. یکی از تکنولوژی‌هایی که بسیار مورد توجه قرار گرفته است اعمال پوشش‌های جداشونده در روی سطوح با برآش یا اسپری کردن است. روش پوشش جداشونده آلاینده‌زدا، یک فن‌آوری جدید آلاینده‌زدایی اورژانسی هسته‌ای است که از مزایای زباله‌های جامد منفرد بهره می‌برد [۲].

روش پوشش جداشونده آلاینده‌زدا، معایب دو روش فوق را برطرف کرده و پسماند جامد کمی را باقی می‌گذارد. این نوع فن‌آوری آلاینده‌زدایی در حادثه تری مایل آیلند نیز استفاده شده است. پوشش‌های جداشونده می‌توانند در ایجاد یک لایه محافظ روی یک سطح آلوده به منظور جلوگیری از انتشار بیش‌تر آلودگی نیز مفید واقع شوند [۳]. نکته بسیار مهم در استفاده از پوشش‌های پلیمری جداشونده نحوه تأثیرگذاری شرایط محیط مانند دما، درصد رطوبت و تغییرات آب و هوایی روی شرایط پخت^۲ پوشش‌ها و نیز سهولت در جدایش این پوشش‌ها و میزان کارایی در حذف مواد آلوده روی سطح است. نکته دیگری نیز که در توسعه این پوشش‌ها باید مورد توجه قرار گیرد میزان کارایی هر کدام از این پوشش‌ها روی سطوح مختلفی مانند سطوح بتنی، فلزی و یا دیگر سطوح است.

این پوشش‌ها از ترکیبات پلیمری جداشونده که حاوی ترکیبی از پلیمرها، کوپلیمرها و مواد افزودنی هستند، تشکیل شده‌اند که می‌توان آن‌ها را به صورت محلول روی یک سطح برآش (با قلم‌مو به صورت دستی) و یا اسپری کرد. این پوشش‌ها پس از خشک شدن، لایه‌های محکمی تشکیل می‌دهند که به راحتی قابل لایه‌برداری یا جدا شدن از سطح هستند [۴]. این پوشش‌ها هنگام اعمال روی سطح، رفتاری واکنش‌گرا از خود نشان می‌دهند. در انواع جدید این پوشش‌ها مناطق آلوده با تغییر رنگ مشخص می‌شوند. با خشک شدن پوشش‌ها، آلاینده‌ها در ماتریکس پلیمر کشیده شده و ثابت می‌شوند. متعاقباً، حذف پوشش به همراه آلاینده‌های به دام افتاده در آن، منجر به حذف آلودگی سطحی می‌شود. نکته‌ی بسیار مهمی که در

□ 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol

1. Radiological Dispersal Device (RDD)

2. Curing



در این پژوهش برای اندازه‌گیری غلظت اورانیوم و اکتیویته آلفا و بتای کل، از دستگاه شمارنده ۱۲۲۰ Wallac-Quantulus، ویال‌هایی از جنس پلی‌اتیلن با حجم ۲۰ ml و مایع سنتیلاسیون ۳ Optiphase Hisafe استفاده شد. طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) با دستگاه ۳۳ Bruker Vector و گرما وزن‌سنجی (TGA) با تجهیز ۱۵۰۰ Rheometric Scientific انجام پذیرفت و همچنین به منظور ارزیابی کمی تغییر رنگی، روش پردازش تصویر با استفاده از نرم‌افزار MATLAB مورد استفاده قرار گرفت.

شرایط محیطی آزمایشگاه جهت انجام تست‌های مکانیکی رطوبت نسبی 45 ± 5 درصد و دما 24 ± 1 بود. جهت بررسی ویژگی‌های مکانیکی، پوشش‌های یکنواخت از مواد روی پلیت‌های مورد آزمایش اعمال شدند. به این صورت که محلول پلیمر توسط دستگاه فیلم‌کش با ابعاد ۱۰۰ میلی‌متر در ۱۵۰ میلی‌متر و ضخامت ۶۰ میکرون روی سطح اعمال و سپس در دمای محیط خشک شدند. در ادامه، فیلم‌های تهیه شده تحت آزمون ضربه با استاندارد ASTM D2794 (ارزیابی مقاومت پوشش‌ها در برابر ترک خوردن ناشی از ضربه) قرار گرفتند.

هم‌چنین بررسی خمش و انعطاف‌پذیری پوشش‌ها، با استفاده از استاندارد ASTM D522 (روش استاندارد تست خمش مندرل برای پوشش‌های آلی برای تشخیص مقاومت نسبت به خم شدن پوشش آلی چسبیده بر روی بسترهای ورق فلز یا مواد از نوع لاستیکی می‌باشد) مطالعه شد. حداقل سه تکرار با روش آزمایش قالب مخروطی انجام شد.

۳. بحث و بررسی

۱.۳ ارزیابی ساختاری پوشش پلیمری هوشمند

نکته‌ی حایز اهمیت که در توسعه پوشش‌های هوشمند باید در نظر گرفته شود این است که این پوشش باید آلایندگی‌های سطحی را به صورت مکانیکی یا شیمیایی به دام انداخته و پس از خشک شدن نیز به راحتی از سطح جدا شوند. جهت ارزیابی پوشش جاذب آلاینده، پوشش قبل و بعد از جذب تحت آزمون آنالیز حرارتی و شناسایی گروه‌های عاملی قرار گرفت.

به این منظور، پوشش قبل و بعد از جذب در محدوده حرارتی $25-800$ °C با شیب 10 °C/min در اتمسفر نیتروژن، تحت آزمون آنالیز حرارتی قرار گرفت. شکل ۱ ترموگرام TGA، فیلم پلیمری PVA/PVP قبل و بعد از جذب آلاینده را نشان می‌دهد. در این منحنی‌ها مراحل تجزیه حرارتی و کاهش وزن با تغییرات دمایی به وضوح دیده می‌شود. از آنجایی که این پلیمرها بسیار آب‌دوست هستند، اولین مرحله تجزیه حرارتی در

اختلاط ادامه یافت و به منظور حصول اطمینان از انحلال به مدت ۲۰ دقیقه تحت هم‌زن مکانیکی قرار گرفت. به ترتیب گلیسرین، مقدار مشخصی از EDTA و Br-PADAP (حل شده در ۱ میلی‌لیتر اتانول خالص) به آن افزوده و ۳۰ دقیقه تحت هم‌زن مکانیکی قرار گرفت (مقادیر در جدول ۱ آورده شده است). در نهایت مخلوط پوشش پلیمری صورتی‌رنگ به مدت دو ساعت بدون هم‌زدن در محیط قرار گرفت و سپس به بطری پلی اتیلنی برای نگهداری انتقال یافت.

۳.۱.۲ آلوده کردن سطح و اعمال پوشش پلیمری روی زمینه آلوده و اندازه‌گیری میزان آلاینده‌زدایی

پس از تهیه محلول نیترات اورانیل به‌عنوان آلاینده، حجم مشخصی از آن، معادل $40 \mu\text{L}$ ، روی پلیت‌های استیل به ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ قرار داده و در محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. مقدار آلاینده قرار گرفته روی زمینه که توسط شمارنده سنتیلاسیون مایع با سه بار تکرار و درصد خطای 20 ± 20 ppm تعیین شد، در حدود 20.57 ± 20 ppm بود. میزان تلورانس در نظر گرفته شده به خطای توزین و خطای آزمایش مربوط می‌شود.

در ادامه، هر پلیت آلوده داخل ۲ cc آب مقطر در التراسونیک حمامی به مدت ۱۰ دقیقه تحت شستشو قرار گرفت. سپس اندازه‌گیری غلظت اورانیوم موجود در محلول شستشو داده شده، با روش سنتیلاسیون مایع انجام شد. فاکتور آلاینده‌زدایی^۱ طبق رابطه ۱ محاسبه شد.

$$DF = 100 * (C_i - C_f) / C_i \quad (1)$$

در رابطه ۱، C_i غلظت آلاینده در ۱ cc است که حدود 20.57 ± 20 ppm تعیین شد. C_f غلظت مقدار آلاینده باقی‌مانده پس از حذف پوشش از سطح شستشو داده شده در داخل ۲cc آب مقطر است.

جدول ۱. ترکیب پوشش پلیمری هوشمند

کد نمونه‌ها	ترکیب پلیمری PVA/PVP (wt %)	ترکیب شناساگر BrPADAP (wt %)	عامل کی‌لیت کننده EDTA (wt %)	پلاستی‌سایزر گلیسرین (wt %)
NO-۱	۱۰/۷	3×10^{-2}	۰/۵	۴
NO-۲	۱۲/۷	3×10^{-2}	۰/۵	۴
NO-۳	۱۴/۷	3×10^{-2}	۰/۵	۴
NO-۴	۱۲/۷	5×10^{-2}	۰/۵	۴
NO-۵	۱۲/۷	-	۰/۵	۴
NO-۶	۱۲/۷	3×10^{-2}	-	۴
NO-۷	۱۲/۷	3×10^{-2}	۰/۵	-
NO-۸	۱۲/۷	3×10^{-2}	۰/۵	۶

۲.۲ روش ارزیابی

1. Decontamination Factors (DFs)



Archive of SID

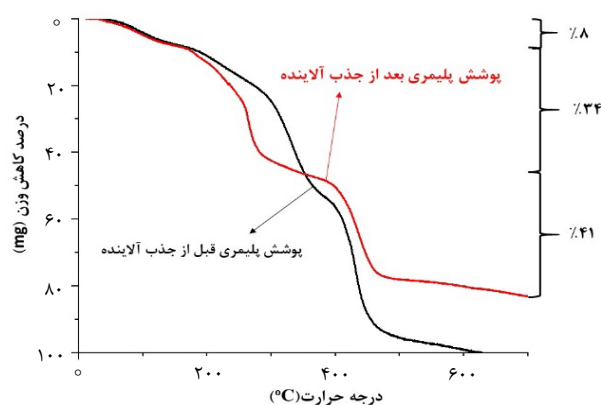
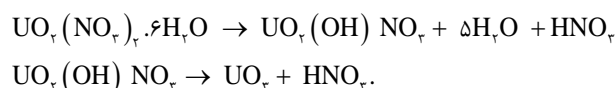
در محدوده‌ی $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی است که در هر دو طیف مشاهده شد [۱۵]. پیک مشاهده شده در 1640 cm^{-1} در شکل ۲ قبل از جذب آلاینده، مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های OH و کششی C=C در Br-PADAP و پلیمرها می‌باشد [۱۵، ۱۶]. همچنین پیک پهن در ناحیه زیر 1000 مربوط به پیوند گروه C-H خارج از صفحه می‌باشد [۱۷].

در بررسی طیف بعد از جذب آلاینده، باند مشخصه ناشی از ارتعاش گروه CH-N در 1640 cm^{-1} ظاهر می‌شود. لازم به ذکر است که طیف FT-IR حاوی آلاینده $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ شامل پیک‌های ضعیفی در 1548 ، 1500 cm^{-1} و 1030 cm^{-1} است که با ارتعاشات یون‌های NO_3^- مطابقت دارند [۱۸]. علاوه بر این، ارتعاشات حلقه فنیل در 1465 ، 1454 ، 1454 و 1454 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. ارتعاشات خمشی ناشی از گروه آلکیل متقارن و نامتقارن به ترتیب در 1454 و 1377 cm^{-1} مشاهده می‌شوند، در حالی که ارتعاش ناشی از گروه $-(\text{CH}_2)_n\text{C}$ در 1122 cm^{-1} آشکار می‌شود. علاوه بر این، ارتعاشات فنول آروماتیک (Ar-O-U) در 1270 cm^{-1} نشان‌دهنده هماهنگی یون اورانیل با اتم‌های اکسیژن فنلی است. باند در 941 cm^{-1} در طیف مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن UO_2^{2+} است. همچنین در طیف FT-IR مربوط به پوشش آلوده، باندهای ضعیف در محدوده $840-830 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات خمشی گروه‌های کووالانسی NO_3^- تعلق دارند [۱۲]. ارتعاشات اورانیل در 710 ، 771 و 850 cm^{-1} و ارتعاشات حلقه پیریدین در $421-440 \text{ cm}^{-1}$ و وجود ارتعاشات (U-N) در $629-652 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شوند. باندهای جذب دیگر در 450 و 536 cm^{-1} تأیید می‌شوند. باندهای جذب دیگر در زیر 500 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات U-O هستند [۱۹].

بنابراین داده‌های FT-IR نشان می‌دهد که پوشش پلیمری بعد از جذب آلاینده نیترات اورانیم، حاوی UO_2^{2+} و NO_3^- می‌باشد.

منحنی اول شکل ۱، همراه با کاهش وزن ۸ درصدی در محدوده دمایی $90-180^\circ \text{C}$ است که مربوط به حذف حلال و آب از فیلم‌های PVA/PVP است [۹-۱۱]. در منحنی ۱ شکل ۱ که مربوط به قبل از جذب آلاینده در سیستم پلیمری است، مرحله‌ی دوم و سوم کاهش وزن به ترتیب در محدوده دماهای $200-400^\circ \text{C}$ و $400-450^\circ \text{C}$ مربوط به تخریب گروه‌های جانبی (-OH) و تجزیه ساختاری الیگومرها است. آخرین کاهش وزن در محدوده دمایی $450-620^\circ \text{C}$ نیز می‌تواند مربوط به تجزیه و تخریب ساختار پلیمرها باشد که همراه با کاهش وزن نزدیک به صد درصدی در پوشش پلیمری قبل از جذب همراه است.

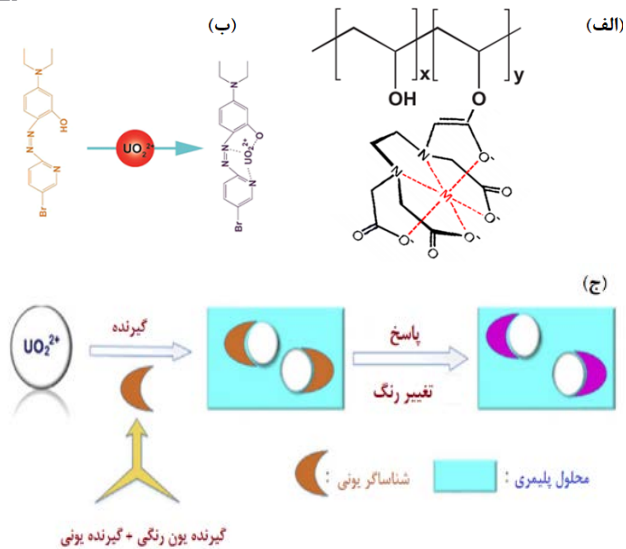
در منحنی دوم در شکل ۱ (بعد از جذب آلاینده)، اولین افت وزن مطابق با منحنی اول مربوط به حذف آب و حلال‌های آلی است. در بازه دمایی $170-320^\circ \text{C}$ یک کاهش وزن ۳۴ درصدی در منحنی ترموگرام مشاهده می‌شود که احتمالاً علاوه بر تخریب گروه‌های جانبی، مربوط به تجزیه شیمیایی نیترات اورانیل ۶ آبه به $\text{UO}_2(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot n\text{N}_2\text{O}$ است [۱۲]. کاهش وزن ۴۱ درصد را می‌توان به تخریب $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ نسبت داد [۱۳]. مقدار وزن باقی‌مانده ۱۷ درصد مشاهده شد که مربوط به UO_2 می‌باشد. نتایج تجزیه و تحلیل شیمیایی به این نتیجه رسید که تجزیه $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را می‌توان با واکنش‌های زیر توصیف کرد [۱۴]:



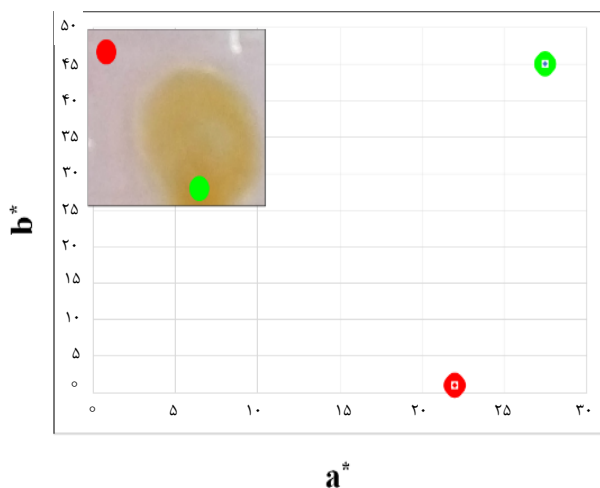
شکل ۱. طیف TGA درصد کاهش وزن پوشش پلیمری قبل و بعد از جذب آلاینده در مقابل افزایش دما.

در شکل ۲ پیوندهای شاخص پوشش پلیمری قبل و بعد از جذب آلاینده، توسط آنالیز FT-IR بررسی شده است. پیک پهن





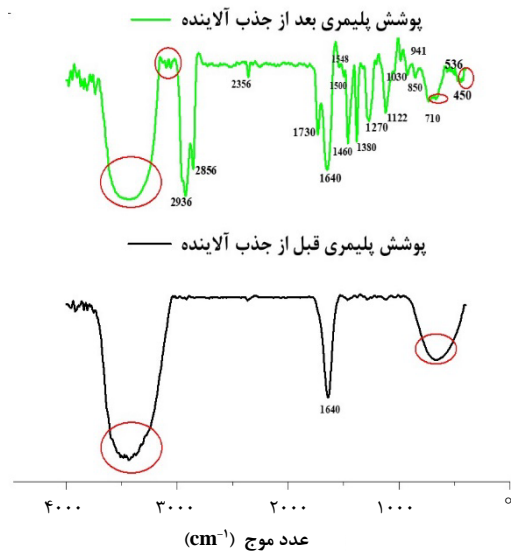
شکل ۳. (الف) مکانیزم به دام افتادن فلز توسط پوشش PVA حاوی EDTA. (ب) مکانیزم جذب اورانیوم توسط شناساگر و (ج) مکانیزم جذب یون اورانیوم توسط گیرنده‌های یونی در محلول پلیمری هوشمند.



شکل ۴. مقادیر $a^* b^*$ از پوشش پلیمری قبل و بعد از جذب آلاینده که به ترتیب با رنگ قرمز و سبز روی تصویر نشان داده شده است.

۳.۲ بررسی حضور شناساگر و تأثیر زمینه‌های مختلف بر روی جذب پوشش

در این بخش دو پارامتر زمینه و حضور شناساگر در ساختار پوشش در میزان جذب آلاینده بررسی شد. نتایج نشان داد که پوشش پلیمری در هر دو نوع حاوی شناساگر و بدون آن، خاصیت جذب آلایندگی بالایی به ترتیب با DF برابر با ۹۹/۸۵ و ۹۸/۸۴ را از خود نشان می‌دهند. مکانیزم به دام افتادن آلاینده‌ها (یون‌های فلزی)، ایجاد کمپلکس از طریق پیوندهای یونی با مواد کی‌لیت‌کننده از جمله EDTA و شناساگر Br-PADAP می‌باشد [۲]. در نتیجه میزان DF در پوشش حاوی شناساگر Br-PADAP نسبت به پوشش بدون آن



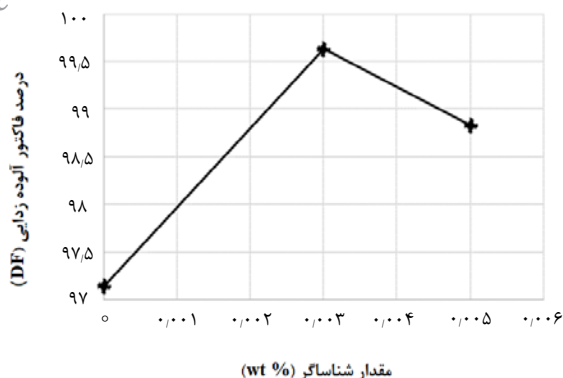
شکل ۲. طیف FTIR دو پوشش پلیمری قبل و بعد از جذب آلاینده.

۲.۳ آشکارسازی اورانیوم با استفاده از شناساگر Br-PADAP

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، پوشش پلیمری هوشمند به صورت محلول روی سطح آلوده اعمال می‌شود و در هنگام اعمال روی سطح، رفتاری واکنش‌گرا از خود نشان می‌دهد که مناطق آلوده با تغییر رنگ مشخص می‌شوند. با خشک شدن پوشش‌ها، آلاینده‌ها به داخل ماتریکس پلیمر کشیده شده و به همراه آلاینده به دام افتاده و منجر به حذف آلودگی سطحی می‌شوند و در ادامه منجر به تغییر رنگ در پوشش اعمال شده روی زمینه آلوده می‌شوند. شکل ۳ الف مکانیزم به دام افتادن فلز توسط پوشش پلیمری PVA حاوی EDTA و همچنین شکل ۳ ب جذب اورانیوم توسط شناساگر را نشان می‌دهد. جذب یون اورانیوم توسط گیرنده‌های یونی روی EDTA و شناساگر Br-PADAP در محلول پلیمری هوشمند، ضمن تشکیل پیوندهای یونی و هیدروژنی باعث تغییر رنگ در نواحی آلوده می‌شوند. همچنین شکل ۳ ج به صورت شماتیک جذب یون اورانیوم توسط گیرنده‌ها و پاسخ به صورت تغییر رنگ توسط شناساگر رنگی را نشان می‌دهد.

سیستم CIELAB (یعنی $L^* a^* b^*$) روشی برای تعیین کمی رنگ پوشش‌ها می‌باشد. از این رو مقادیر $L^* a^*$ با استفاده از نرم‌افزار متلب، از دو ناحیه عاری از آلودگی و آلوده مورد ارزیابی قرار گرفت که اختلاف رنگ (ΔE) بالای ۴۷ را نشان داد که با چشم نیز قابل رویت بود. شکل ۴، داده‌های $a^* b^*$ رنگ قهوه‌ای روشن در مقابل رنگ صورتی پوشش پلیمری را نشان می‌دهند. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در این بخش، هوشمند بودن پوشش پلیمری با توجه به تغییر رنگ در اثر جذب اورانیوم به عنوان آلاینده، تأیید می‌شود.





شکل ۵. بررسی تأثیر غلظت شناساگر روی فاکتور آلاینده‌زدا DF.

جدول ۲. بررسی تأثیر دمای زمینه روی فاکتور آلاینده‌زدا DF و $(\text{cpm})^2$

کد	دمای خشک کردن زمینه	دمای سطح زمینه	cpm^2	DF
NO.۵۰	دمای محیط	۵۰	۶۶۹	۹۹٫۶۸
NO.۱۰۰	دمای محیط	۱۰۰	۲۶۵۶	۹۸٫۷۳

به منظور بررسی دمای خشک شدن پوشش اعمال شده، ابتدا روی هر کدام از پلیت‌ها $40 \mu\text{L}$ از محلول آلاینده قرار داده و در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌کنیم. سپس محلول پلیمری با ترکیب NO.۰۲ را روی زمینه آلوده قرار داده و در دو دمای ۴۰ و 60°C به ترتیب با کدهای NO.۴۰ و NO.۶۰ خشک می‌کنیم. مشاهده شد که با افزایش دما مقدار آلاینده‌زدایی کاهش می‌یابد.

دما بر ساختار زنجیره‌های پلیمری PVA/PVP در محلول جاذب و ساختار لایه جاذب توسط پلیمر تأثیر می‌گذارد. افزایش دما باعث رهایی مارپیچ پلیمری^۳ می‌شود که منجر به افزایش ابعاد خطی زنجیره‌های پلیمری PVA/PVP در محلول جاذب، که این امر باعث ایجاد یک لایه جاذب ضخیم‌تر و افزایش جذب پلیمر می‌شود [۲۱]. این امر باعث افزایش نیروی چسبندگی بین پلیمر و زمینه در اثر درهم‌رفتگی پلیمر مذاب بر روی منافذ فلز می‌شود و در حین جدا شدن پوشش پلیمری مقداری از پوشش در منافذ فلز باقی می‌ماند به طوری که فاکتور DF از ۹۹٫۸۶ به ۹۹٫۸۵ کاهش می‌یابد (جدول ۳).

۶.۳ بررسی خواص مکانیکی بر روی غلظت‌های مختلف

در این بخش، چهار غلظت مختلف با کدهای NO.۰۲، NO.۱۰، NO.۱۱، NO.۱۲ و NO.۱۳ به ترتیب، نمونه شاهد به عنوان محلول بهینه و رقیق‌شده (از محلول بهینه) شامل ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ درصد تهیه شدند. همان‌طور که در جدول ۴ آورده

افزایش یافته است. هم‌چنین روی سطح شیشه به دلیل دارا بودن خلل و فرج کم‌تر و سطحی هموارتر نسبت به استیل ضد زنگ، فاکتور آلاینده‌زدایی از ۹۹٫۸۵ به ۹۹٫۹۳ درصد افزایش یافته است.

۴.۳ بررسی اثر مقدار شناساگر بر روی جذب آلاینده

به منظور بررسی اثر مقدار شناساگر بر روی جذب آلاینده، نمونه‌ها تحت آزمون سنتیلاسیون قرار گرفتند. همان‌طور که در بخش‌های پیشین مطرح شد، مناطق آلوده با تغییر رنگ مشخص می‌شوند. با خشک شدن پوشش‌ها، آلاینده‌ها در ماتریکس پلیمر کشیده شده و ثابت می‌شوند. مشاهده شد که با افزایش میزان شناساگر، مقدار جذب آلاینده توسط پوشش ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد (شکل ۵). که این امر را می‌توان به ظرفیت جذب توسط گروه‌های گیرنده و کیلیت‌کننده بر روی شناساگر نسبت داد [۱۶، ۲۰]. مقدار بهینه در این مطالعه ۰٫۰۰۳٪ نشان داده شد.

۵.۳ بررسی دما

آرایش ماکرومولکول‌ها روی سطح به پلیمر و جاذب بستگی دارد. علاوه بر این، ماهیت سطح جامد و ساختار زنجیره‌ای پلیمری (به ویژه یونی) تحت تأثیر pH و قدرت یونی و هم‌چنین دما قرار دارند [۲۱]. در این بخش، تأثیر دما بر چسبندگی سطحی ترکیب پوشش پلیمری آلی به‌عنوان جاذب و زمینه فلزی مورد آزمایش قرار گرفتند. به این منظور، اثر دمای زمینه و دمای خشک‌کردن پوشش در میزان جذب بررسی شد.

بنابراین تأثیر دمای زمینه روی فاکتور آلاینده‌زدا DF روی پوشش با ترکیب NO.۰۲ در دماهای ۵۰ و 100°C به ترتیب با کدهای NO.۵۰ و NO.۱۰۰ مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش دمای خشک شدن زمینه آلوده، غلظت آلاینده باقی‌مانده در واحد سطح بر روی زیرلایه افزایش می‌یابد چرا که در اثر افزایش دما، پیوند قوی‌تری بین یون اورانیم و فلز برقرار می‌شود. لایه‌های اکسید سطحی هنگام گرم شدن بسترها ضخیم‌تر می‌شوند، اما اکسیداسیون به تنهایی نمی‌تواند دلیل افزایش قدرت چسبندگی پوشش به حساب آید. از طرفی گرم کردن زیرلایه رطوبت سطح و سایر آلودگی‌های فرار را از بین می‌برد، جامد کردن^۱ محلول پلیمری را به تأخیر می‌اندازد تا آن‌ها بهتر بتوانند به حفره‌های سطح نفوذ کرده و باعث انتشار بین پوشش و بستر شوند. همه این مکانیسم‌ها چسبندگی پوشش را افزایش می‌دهند [۲۲]. در نتیجه جدایش پوشش پلیمری سخت‌تر می‌شود، به طوری که فاکتور DF از ۹۹٫۶۸ به ۹۸٫۷۳ کاهش می‌یابد (جدول ۲).

2. Counts Per Minute (cpm)

3. Relaxation of Polymer Coils

Journal of Nuclear Science and Technology

Vol. 102, No 1, 2023, P 41-49

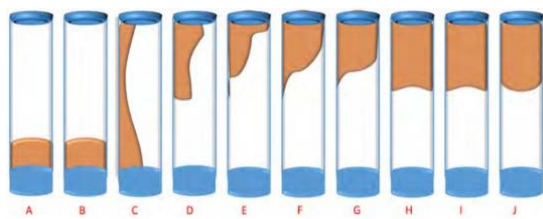
1. Solidification



۷.۲ بررسی اثر pH بر روی قدرت جذب پوشش

تغییر pH سوسپانسیون بر کثکث سطحی و هم‌چنین بر تشکیل فیلم روی سطح زیرلایه تأثیر می‌گذارد [۲۳]. به‌منظور بررسی اثر pH بر روی قدرت جذب پوشش، pHهای اسیدی و بازی شامل pHهای ۰/۵، ۱/۰۳، ۳، ۵، ۷، ۸، ۱۱ و ۱۳ که با افزودن محلول‌های یک مولار HNO₃ و NaOH تهیه شدند، مورد بررسی قرار گرفتند. پلیمرهای آب‌دوست PVA و PVP به صورت فیزیکی در محیط‌های اسیدی و قلیایی قوی، ژل می‌شوند. حضور عوامل اسیدی و قلیایی با ایجاد پیوندهای هیدروژنی و سهمیم بودن در اتصال عرضی با زنجیرهای پلیمر ماتریس باعث تشکیل شبکه‌ی ثانویه در هیدروژل می‌شوند. مقاومت ژل مطابق با کد استحکام Sydansk (شکل ۶) [۲۴] که در جدول ۶ آمده است، تفسیر شد.

از این‌رو در مرحله آماده‌سازی محلول پلیمری، تغییر رنگ در pHهای اسیدی و تغییر ویسکوزیته در pHهای ۰/۵، ۱/۰۳ و ۱۳ مشاهده (شکل ۷ الف) و پس از اعمال پوشش روی سطح آلوده، دیده شد که در محدوده‌ی pH > ۲ و pH < ۱۲ به‌دلیل خاصیت ژلی شدن، اعمال پوشش و تشکیل فیلم یکنواخت روی سطح به‌درستی صورت نگرفته و پوشش به‌صورت جمع‌شدگی درآمده و ژل تشکیل می‌شود (شکل ۷ ب). هم‌چنین نتایج به‌دست آمده از آنالیز سنتیلاسیون نشان داد که ابتدا با افزایش pH تا ۳، DF افزایش و با افزایش بیش‌تر آن کاهش و در ادامه با قلیایی شدن محیط، DF افزایش می‌یابد. پس از نتایج به‌دست آمده از سنتیلاسیون (جدول ۷) و بررسی رفتار ژلی شدن، بهترین pH جهت آلاینده‌زدایی با تشکیل فیلم مناسب، pH=۷ تعیین شد.



شکل ۶. کد ژل بروش Sydansk [۲۵].

جدول ۶. بررسی رفتار ژلی شدن مطابق با کد استحکام Sydansk در pHهای مختلف

pH	۰/۵	۱/۰۳	۲	۵	۷	۸	۱۱	۱۲
کد استحکام Sydansk	H	G	F	E	C	D	G	J
نوع ژل	کمی تغییر شکل پذیر ژل بدون جریان	تغییر شکل متوسط ژل بدون جریان	بسیار تغییر شکل پذیر ژل بدون جریان	ژل به سختی جریان دارد	ژل روان	ژل با جریان متوسط	تغییر شکل متوسط ژل بدون جریان	ژل سفت و سخت
رفتار ژل در بطری	بدون تغییر شکل سطح ژل در هنگام وارونگی	ژل تقریباً در نیمه راه به صورت وارونه جریان می‌یابد	بدون بازگشت ژل	بخش کوچکی از ژل با وارونگی به آرامی جریان می‌یابد	ژل در هنگام وارونگی به سمت درپوش جریان می‌یابد	قسمت کوچکی از ژل با وارونگی جریان نمی‌یابد	ژل تقریباً در نیمه راه به صورت وارونه جریان می‌یابد	ژل قوی - با وارونگی

شده است، فاکتور آلاینده‌زدایی در نمونه‌های NO.۱۰ و NO.۰۲ نزدیک به هم و بالای ۹۹/۵٪ محاسبه شد.

هم‌چنین مشاهده شد که در غلظت‌های پایین، به‌دلیل کاهش غلظت ماده جامد، محلول پلیمری قابلیت تشکیل فیلم را نداشته و تشکیل فیلم، تنها در نمونه‌های NO.۱۰ و NO.۰۲ دیده شد و همان‌طوری که نتایج جدول ۵ نشان می‌دهد در آزمون خمش بر روی این نمونه‌ها، هیچ‌گونه آثاری از آسیب، ترک و لایه لایه شدن مشاهده نشد.

جدول ۳. بررسی تأثیر دمای خشک شدن پوشش اعمال شده روی فاکتور آلاینده‌زا DF

کد	دمای خشک کردن زمین	دمای سطح زمین	cpm	DF
NO.۴۰	۴۰	دمای محیط	۲/۸۰	۹۹/۸۶
NO.۶۰	۶۰	دمای محیط	۱۰/۱۴	۹۹/۵۱

جدول ۴. بررسی تأثیر غلظت روی فاکتور آلاینده‌زا DF

کد	سطح زمین	درصد رقیق شدن	cpm	DF
NO.۰۲	استیل ضدزنگ	blank	۳/۱۴	۹۹/۸۵
NO.۱۰	استیل ضدزنگ	۵۰٪	۸/۹۸	۹۹/۵۷
NO.۱۱	استیل ضدزنگ	۱۰۰٪	۲۶/۱۲	۸۷/۲۷
NO.۱۲	استیل ضدزنگ	۲۰۰٪	۱۰۷۷/۴۰	۴۸/۶۹
NO.۱۳	استیل ضدزنگ	۴۰۰٪	۱۷۴۳/۹۰	۱۶/۹۵

جدول ۵. نتایج آزمون‌های خمش - مندرل مخروطی و ضربه NO.۱۰ و NO.۰۲

کد	تصویر	نتیجه آزمون	استاندارد	شرح آزمون
NO.۰۲		بدون آسیب ترک و لایه لایه شدن	ASTM D522	خمش مندرل مخروطی
NO.۱۰		بدون آسیب ترک و لایه لایه شدن	ASTM D522	خمش مندرل مخروطی



Archive of SID

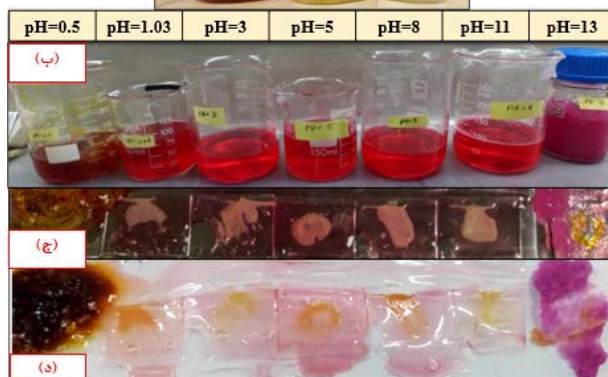
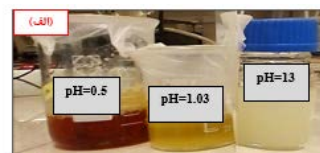
به دلیل دارا بودن خلل و فرج کم‌تر و سطحی هموارتر نسبت به استیل ضد زنگ، فاکتور آلاینده‌زدایی از ۹۹٫۸۵ به ۹۹٫۹۳ درصد افزایش یافته است. همچنین برای اولین بار pH های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت و بهینه شد. در این مطالعه محلول پلیمری با فرمولاسیون بهینه و فیلم منعطف با درصد جذب آلاینده بالای ۹۹٫۸۵ درصد تهیه شد.

جدول ۸. فاکتور آلاینده‌زدایی به همراه ترکیب برخی از پوشش‌های تجاری و آزمایشگاهی موجود [۲۶]

شماره	نام پوشش تجاری	ترکیب پوشش	DF (%)
۱	Decongel 1101 ^(TM)	PVAc (polyvinyl acetate) SDS DTPA	۸۲
۲	StripCoat ^(TM) TLC Free	Acrylic copolymer Polyisoprene Propyl Paraben	۸۱
۳	ALARA ^(TM) 1146	SDS DTPA Sodium hydroxide	۸۵
۴	TRAP & SEE ^(TM)	PVP (polyvinylpyrrolidone) EDTA DTPA 1,5-diphenylcarbazone	۸۴
۵	InstaCote ^(TM) CC HI VIS Strip	PVAc (polyvinyl acetate) Acetaldehyde EDTA DTPA	۵۰

مراجع

1. J. Wang, et al, *Research on nuclear emergency decontamination technology based on strippable coating*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **322**, 1049 (2019).
2. H.N. Gray, et al, *Smart polymeric coatings for surface decontamination*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3540 (2001).
3. H.M. Yang, C.W. Park, K.W. Lee, *Polymeric coatings for surface decontamination and ecofriendly volume reduction of radioactive waste after use*, *Prog. Nucl. Energy.*, **104**, 67 (2018).
4. N. Jain, V.K. Singh, S. Chauhan, *A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films*, *J. Mech. Behav. Mater.*, **26**, 213 (2017).
5. L. Peponi, et al, *Smart Polymers*, in: *Modif. Polym. Prop.*, Elsevier Inc., 131–154 (2017).
6. A. Reena, et al, *Synthesis and characterization of cross-linked hydrogels using polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidone and their blend for water shut-off treatments*, *J. Mol. Liq.*, **301**, 112472 (2020).
7. J. Xu, et al, *AgNps-PVA-coated woven cotton fabric: Preparation, water repellency, shielding properties and antibacterial activity*, *J. Ind. Text.*, **48**, 1545 (2019).



شکل ۷. تصاویر محلول پلیمری (الف) قبل و (ب) بعد از افزودن شناساگر، (ج) اعمال آن روی زمینه استیل و (د) پوشش جدا شده در pH های مختلف.

جدول ۷. بررسی تأثیر pH روی فاکتور آلاینده‌زدایی DF

کد	pH	سطح زمینه	پوشش	cpm	DF
NO.01	۰٫۵	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۱۰۲	۹۹٫۹۳
NO.03	۱٫۰۷	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۱۰۶	۹۹٫۹۵
NO.04	۳	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۶۳۸	۹۹٫۶۹
NO.05	۵	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۶۴۸	۹۹٫۷۸
NO.02	۷	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۳۱۴	۹۹٫۸۵
NO.06	۸	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۵۰۶	۹۹٫۷۵
NO.07	۱۱	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۱۹۲۰	۹۹٫۰۸
NO.08	۱۳	استیل ضدزنگ	پوشش پلیمری هوشمند حاوی شناساگر	۵۱۰۱۰	۷۵٫۷۰

با توجه به نتایج به دست آمده در این مطالعه، محلول پوشش پلیمری جداشونده با اجزاء ترکیب PVP، PVA، EDTA، Br-PADAP و گلیسرین در pH معادل ۷ بهینه شد. با توجه به جدول ۸، که مقایسه فاکتور آلاینده‌زدایی به همراه ترکیب برخی از پوشش‌های تجاری موجود مطابق مرجع [۲۶] نشان می‌دهد، در این مطالعه محلول پلیمری با فرمولاسیون بهینه و فیلم منعطف با درصد جذب آلاینده بالای ۹۹٫۸۵ درصد به دست آمد.

۴. نتیجه‌گیری

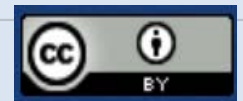
در این مقاله پوشش پلیمری جداشونده هوشمند حاوی EDTA و شناساگر Br-PADAP جهت آشکارسازی یون اورانیم ساخته شد. پوشش پلیمری تغییر رنگ آشکاری را در اثر جذب آلاینده از خود نشان داد. نتایج حاصل از ارزیابی آزمون‌های FT-IR، TGA و سنتیلاسیون مایع به خوبی حضور یون اورانیم در پوشش را اثبات می‌کند. مشاهده شد که با افزایش دما مقدار آلاینده‌زدایی کاهش می‌یابد. همچنین بر روی سطح شیشه



8. L. Hu, *Br-PADAP embedded in cellulose acetate electrospun nanofibers: Colorimetric sensor strips for visual uranyl recognition*, *J. Hazard. Mater.*, **329**, 205 (2017).
9. N.A. Betti, *Thermogravimetric Analysis on PVA / PVP Blend Under Air Atmosphere*, *Eng. Technol. J.*, **34**, 2433 (2016).
10. E.M. Abdelrazek, et al, *Structural, optical, thermal and electrical studies on PVA/PVP blends filled with lithium bromide*, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 607 (2010).
11. S. Francis, L. Varshney, *Studies on radiation synthesis of PVA/EDTA hydrogels*, *Radiat. Phys. Chem.*, **74**, 310 (2005).
12. S.A. Kulyukhin, A.N. Kamenskaya, V.A. Lavrikov, *Mechanism of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ decomposition under the action of microwave radiation*, *Radiochemistry.*, **51**, 262 (2009).
13. S. Bordère, et al, *Obtaining a divided uranium oxide from the thermolysis of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: outstanding role of the residual pressure*, *Solid State Ionics.*, **229**, 63–65 (1993).
14. S.A. Kulyukhin, A.N. Kamenskaya, I.A. Rumer, *Mechanism of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ decomposition under the action of microwave radiation: Part 2*, *Radiochemistry.*, **51**, 469 (2009).
15. A.R. Polu, R. Kumar, H.W. Rhee, *Magnesium ion conducting solid polymer blend electrolyte based on biodegradable polymers and application in solid-state batteries*, *Ionics (Kiel)*, **21**, 125 (2015).
16. R. Khamirchi, et al, *Adsorption property of Br-PADAP-impregnated multiwall carbon nanotubes towards uranium and its performance in the selective separation and determination of uranium in different environmental samples*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **150**, 136 (2018).
17. N. Jaipakdee, T. Pongjanyakul, E. Limpongsa, *Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol)-poly (vinyl pyrrolidone) mucoadhesive buccal patches for delivery of lidocaine HCL*, *Int. J. Appl. Pharm.*, **10**, 115 (2018).
18. B.B. Kalekar, et al, *Thermal and X-ray diffraction studies on the phase equilibria in the system $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - $NaNO_3$* , *J. Nucl. Mater.*, **279**, 245 (2000).
19. A.M. Deane, *The infra-red spectra and structures of some hydrated uranium trioxides and ammonium diuranates*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 238 (1961).
20. S. Su, *Enhancing adsorption of U(VI) onto EDTA modified *L. cylindrica* using epichlorohydrin and ethylenediamine as a bridge*, *Sci. Rep.*, **7**, 1 (2017).
21. M. Wiśniewska, *Temperature effects on the adsorption of polyvinyl alcohol on silica*, *Cent. Eur. J. Chem.*, **10**, 1236 (2012).
22. V. Pershin, *Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings*, *J. Therm. Spray Technol.*, **12**, 370 (2003).
23. W.B. Chu, *The effects of pH, molecular weight and degree of hydrolysis of poly(vinyl alcohol) on slot die coating of PVA suspensions of TiO_2 and SiO_2* , *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **302**, 1 (2007).
24. R. Sydansk, *A Newly Developed Chromium (III) Gel Technology (SPE-19308-PA)*, *SPE Reserv. Eng.*, **346** (1990).
25. Z. Ali Lashari, *Macro-rheology and micro-rheological study of composite polymer gel at high salinity and acidic conditions for CO_2 shut off treatment in harsh reservoirs for improving oil recovery*, *Soc. Pet. Eng. - SPE/PAPG Pakistan Sect. Annu. Tech. Symp. Exhib. 2019, PATS 2019*. (2019).
26. D. Pulpea, *Decontamination of radioactive hazardous materials by using novel biodegradable strippable coatings and new generation complexing agents*, *Chemosphere.*, **258**, 127227 (2020).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

سعیده خلقی، میثم تراب مستعدی، حمزه فراتی راد (۱۴۰۱)، ساخت پوشش پلیمری هوشمند به منظور حذف آلودگی‌های هسته‌ای اورانیم، ۱۰۲، ۴۱-۴۹

DOI: 10.24200/nst.2022.1465

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1497.html

