

تعیین شرایط بهینه برای جذب توریم بر نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت اصلاح شده، با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)

محمد کریمی^{۱*}، سعید علمدار میلانی^۲ و حسین ابوالقاسمی^۳

- ۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
- ۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران
- ۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۵، بازنگری: مرداد ۱۳۹۵، پذیرش: مرداد ۱۳۹۵

چکیده: نانوجاذب منیتیت/آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان/گلو تار آلدهید (APTES/GA/Fe₃O₄) سنتز و کاربرد آن در جذب یون‌های توریم (IV) از محلول‌های آبی در روش ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوذرات منیتیت ابتدا با روش هم‌رسوبی و با قطر متوسط ۲۰ نانومتر سنتز و پس از پوشش با آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، با گلو تار آلدهید (GA) اصلاح شدند. از روش سطح پاسخ و طرح باکس-بنکن برای بررسی تأثیر عامل‌هایی چون pH (۵ تا ۱۱)، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) (۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و مقدار جاذب (۱ تا ۵ گرم بر لیتر) بر فرایند جذب توریم (IV) از محلول‌های آبی و هم‌چنین بهینه‌سازی آن بهره گرفته شد. تحلیل واریانس نشان داد که عامل‌های مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)، pH اولیه‌ی محلول، به ترتیب، مؤثرترین عامل‌ها بر جذب توریم بودند. نتیجه‌ها نشان داد که بیش‌ترین میزان جذب (q) در pH برابر با ۴/۵، غلظت اولیه‌ی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول توریم و مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر در مدت زمان ۹۰ دقیقه برابر ۱۰۷/۲۳ میلی‌گرم بر گرم بود. هم‌چنین عامل‌های ترمودینامیکی (ΔH_0 ، ΔS_0 ، ΔG_0) نشان دادند که جذب سطحی توریم در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد دارای ساز و کار فیزیکی، خودبه‌خودی و گرمازاست.

واژه‌های کلیدی: جذب توریم، نانو جاذب منیتیت/۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان/گلو تار آلدهید، روش سطح پاسخ، طرح باکس-بنکن

مقدمه

هسته‌ای تأمین می‌شود. فرایندهای استخراج اورانیم از معادن، واحدهای کانه‌آرایی سنگ معدن اورانیم-توریم و سایر صنایع مشابه هر ساله حجم زیادی پس آب ایجاد می‌کنند. این پس آب‌ها در صورت ورود به محیط‌زیست آثار مخربی دارند [۲]. بنابراین، حذف توریم از محلول‌های آبی به دلیل مسایل زیست محیطی و سلامتی انسان، امری

آلاینده‌های فلزی سنگین به دلیل اثرات سمی بر روی گیاهان، حیوانات و انسان‌ها از مهم‌ترین نگرانی‌ها برای محیط‌زیست به شمار می‌روند [۱]. امروزه آلودگی‌های زیست محیطی به یک موضوع جدی برای بشر تبدیل شده است، بخش قابل توجهی از انرژی مورد نیاز بشر از سوخت‌های

ضروری و حیاتی است.

تصفیه‌ی پس آب واحدهای فرآوری شیمیایی توریم- اورانیم از دو دیدگاه زیست محیطی و اقتصادی حایز اهمیت است. غلظت به نسبت بالای توریم و اورانیم در این پس آب‌ها ضرورت تصفیه‌ی آن‌ها هم از نظر حفظ سلامت محیط‌زیست و هم از نظر ضرورت بازیابی توریم و اورانیم موجود در آن برای استفاده‌ی مجدد در چرخه‌ی سوخت هسته‌ای را روشن می‌سازد.

برای بازیابی و حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی رقیق و نمونه‌های پس آب، روش‌های متفاوتی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به رسوب گذاری شیمیایی، استخراج با حلال، فرایند تبادل یون، فرایندهای غشایی و جذب سطحی اشاره کرد [۲ تا ۴]. بسیاری از این روش‌ها غیراقتصادی، هزینه بر، کم بازده برای حذف یون‌ها، و همراه با تولید آلودگی‌های ثانویه بوده و برای غلظت‌های پایین غیرمفیدند. انتخاب بهترین روش و مواد برای تصفیه‌ی پس آب‌ها یک امر بسیار مهم است که باید تعداد زیادی از عامل‌ها مانند استانداردهای کیفیت، بازده و هزینه را در نظر بگیرد.

جذب سطحی امروزه به عنوان یک روش موثر و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین از پس آب‌ها شناخته شده است. فرایند جذب سطحی، از انعطاف‌پذیری خوبی در عملیات برخوردار است. در بسیاری از موارد، این فرایند، سیال خروجی با کیفیتی را تولید می‌کند. برخی از جاذب‌های استفاده شده در فرایندهای جذب سطحی برای حذف فلزات سنگین عبارتند از: کربن فعال [۵]، رزین‌های تبادل یون [۶]، جاذب‌های زیستی [۷]، رزین‌های تبادل یون و کربن فعال به عنوان جاذب‌های مفید برای حذف این آلودگی‌ها شناخته شده‌اند اما قیمت بالا و بازده پایین، از استفاده‌ی آن‌ها در مقیاس‌های صنعتی واقعی ممانعت می‌کند [۸]. جاذب‌های زیستی نیز مزایایی هم‌چون کارآیی بالا در کاهش یون‌های فلزی سنگین و ارزان بودن را دارا هستند اما بازیابی این جاذب‌های زیستی پس از جذب دشوار است.

مغناطیس یک ویژگی فیزیکی بی‌نظیر است که به‌طور مستقل در تصفیه‌ی آب به وسیله اثرگذاری بر ویژگی‌های فیزیکی آلاینده‌ها در آب کمک می‌کند. بنابراین، استفاده از فرایند جذب سطحی ترکیب شده با جداسازی مغناطیسی می‌تواند یک روش کارآمد و مفید در تصفیه‌ی آلاینده‌ها باشد [۹]. از طرف دیگر در فرایندهای جذب سطحی جاذب‌های نانوساختار مناسب‌ترین فن‌آوری‌ها برای بازیابی فلزات سنگین از سامانه‌های آبی هستند [۱۰]. بنابراین استفاده از نانوذرات اکسید آهن به دلیل مزایای مهمی از قبیل اندازه‌ی کوچک، سطح ویژه‌ی زیاد، خواص مغناطیسی عالی، هزینه‌ی کم، ظرفیت جذب بالا و جداسازی آسان برای تصفیه‌ی پس آب‌ها در مقیاس صنعتی بسیار امید بخش هستند [۱۱].

در برخی مطالعه‌ها، استفاده از نانوذرات اکسید آهن خام، اصلاح شده و مرکب برای جذب و بازیابی فلزات سنگین و توریم (IV) از محلول‌های آبی گزارش شده است. برای مثال، در مطالعه‌ای که لیانگ‌شو و همکارانش [۱۲] انجام دادند از نانوذرات ترکیبی بنتونیت/ منیتیت برای جذب یون توریم (IV) از محلول‌های آبی استفاده کرده و ظرفیت جذب بیشینه‌ی آن برای یون‌های توریم (IV) در شرایط pH برابر ۳ و در دمای ۲۹۸ کلوین را حدود ۶٫۵۵ میلی‌مول بر گرم جاذب گزارش کردند که طبق ادعای آن‌ها بیشتر از مقادیر گزارش شده در مطالعات پیشین بود. در مطالعه‌ی دیگری که نثار و همکارانش [۱۳] انجام دادند، ظرفیت جذب بیشینه‌ی نانوذرات منیتیت (Fe_3O_4) برای سرب (II) برابر با ۳۶۰ میلی‌گرم بر گرم جاذب تعیین شد که بیشتر از مقدار گزارش شده برای جاذب‌های کم هزینه بود. آن‌ها مشاهده کردند که اندازه‌ی کوچک نانوذرات منیتیت برای نفوذ یون‌های فلزی از محلول به درون جای-گاه‌های فعال سطح جاذب مطلوب است. این نشان داد که نانوذرات منیتیت جاذب‌هایی موثر و اقتصادی برای جذب سریع و هم‌چنین بازیابی یون‌های فلزی از پساب‌ها هستند. جینگ‌فو

را در نظر بگیرد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضریب‌های مدل رگرسیون درجه‌ی دوم و اثر متقابل عامل‌ها، قابل برآورد هستند. مهم‌ترین مسأله‌ی این پژوهش بررسی اثرهای اصلی و متقابل عامل‌ها بود، از این رو طرح آماری سطح پاسخ انتخاب شد [۱۵]. در طراحی آزمایش‌ها به‌طور معمول از متغیرهای مستقل کد شده به جای متغیرهای مستقل کد نشده استفاده می‌شود. رابطه‌ی بین این دو به قرار زیر است.

$$X = \frac{x - (x_{\max} + x_{\min})/2}{(x_{\max} - x_{\min})/2} \quad (1)$$

که در آن x متغیرهای مستقل کد نشده و X متغیر مستقل کد شده است.

در این مطالعه با استفاده از طرح باکس- بنکن، اثر متغیرهای مستقل X_1 ، pH، X_2 غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی و X_3 مقدار جاذب، در سه سطح با کدهای -۱، ۰ و +۱ معرف به ترتیب، مقادیر بالا، متوسط و پایین مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۱).

جدول ۱ متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها برای طرح باکس- بنکن

کد و سطح مربوط			نماد ریاضی	متغیرهای مستقل
-۱	۰	+۱		
۱	۳	۵	X_1	pH
۵۰	۱۷۵	۳۰۰	X_2	غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)
۱	۳	۵	X_3	مقدار جاذب (گرم بر لیتر)

در روش سطح پاسخ، برای هر متغیر وابسته مدلی تعریف می‌شود که اثرهای اصلی و متقابل عامل‌ها را بر روی هر متغیر جداگانه بیان می‌نماید، مدل چندمتغیره به صورت زیر است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k B_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

و همکارانش [۱۴] از نانوذرات منیتیت پوشش‌داده شده با هیومیک اسید برای حذف فلزات مس (II)، کادمیم (II)، سرب (II) و جیوه (II) استفاده کردند. آن‌ها ظرفیت جذب پیشینه‌ی فلزات سنگین بر روی Fe_3O_4/HA را از ۴۶٫۳ تا ۹۷٫۷ میلی‌گرم بر گرم جاذب اندازه‌گیری و مشاهده کردند که جذب این فلزات بر روی Fe_3O_4/HA در مدت زمان کم‌تر از ۱۵ دقیقه به تعادل می‌رسد. این نتیجه نشان از جذب سریع جاذب برای فلزات سنگین بود.

با وجود مطالعه‌ی به نسبت وسیع برای جذب توریم، تاکنون جذب توریم با نانو جاذب مغناطیسی $Fe_3O_4/GA/APTES$ گزارش نشده است. در این مقاله توانایی و ظرفیت جذب این نانو جاذب برای جذب تعادلی و ناپیوسته‌ی تک جزیی یون توریم (IV) از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفت، و اثر عامل‌هایی چون pH اولیه‌ی محلول، غلظت اولیه‌ی محلول یون‌های توریم (IV) فلزی و مقدار نانو جاذب بر روی فرایند جذب توریم با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ و طرح باکس- بنکن مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

طراحی آزمایش

روش سطح پاسخ در واقع مجموعه‌ای مشخص از روش‌های آماری و ریاضی برای طراحی آزمایش‌ها، ساختن مدل‌ها، بررسی اثر متغیرها، تعیین مقدار بهینه‌ی متغیرها، و پیش‌بینی پاسخ‌های هدف است. روش سطح پاسخ یک روش آماری جایگزین برای روش تغییر یک متغیر در هر زمان است که اثر تداخل بین عامل‌های متفاوت را می‌تواند ارائه دهد. در آزمایش‌های چند متغیره‌ی متداول که با استفاده از یک متغیر در هر زمان انجام می‌شوند بهینه‌سازی به‌طور معمول با تغییر دادن یک متغیر در یک مجموعه شرایط مشخص در حالی که تمامی متغیرهای دیگر ثابت نگه‌داشته شده‌اند انجام می‌شود. این روش، زمان‌بر و ناتوان از یک بهینه‌سازی موثر است، چراکه نمی‌تواند اثرهای متقابل همه‌ی متغیرها

از عامل پوشش‌دهنده‌ی آمین و پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) (مرک) و از گلوئارآلدئید (GA) (مرک) برای اصلاح سطح نانوذرات استفاده شد. pH اولیه‌ی محلول به وسیله‌ی نیتریک اسید ۰٫۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۰٫۱ مولار تنظیم شد. نمک توریم نیترات ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (مرک) برای تهیه‌ی محلول‌های توریم (IV) به کار گرفته شد.

روش‌های مشخصه‌یابی

ترکیب فازی نانوذرات منیتیت سنتز شده در حالت پودری با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips-PW 1800 با خط طیفی تابش ka مس با طول موج ۰٫۱۵۴۰۴ آنگستروم مشخص شد. ریخت‌شناسی سطح نانوذرات منیتیت با میکروسکوپ الکترون روبشی (Cambridge S360 SEM) و میکروسکوپ الکترون عبوری (LEO906, 100kV TEM) انجام شد. گروه‌های عاملی موجود بر روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}/\text{APTES}$ از طریق طیف‌نمایی تبدیل فوریه‌ی فروسرخ (Thermo Scientific, Nicolet IR 100 FT-IR) در گستره‌ی عدد موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} بررسی شد. تعیین مقدار کمی و کیفی پوشش نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}/\text{APTES}$ با استفاده از تجزیه‌ی گرماوزنی (Rheometric Scientific-STA-1500 TGA) انجام شد. غلظت محلول توریم در پیش و پس از هر آزمایش جذب، به وسیله‌ی طیف‌سنج نشر نوری- پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی-۲۲۰ واریان اندازه‌گیری شد.

روش تهیه‌ی جاذب

سنتز نانوذرات منیتیت

نانوذرات منیتیت مطابق با روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شدند [۱۶]. برای سنتز نانوذرات منیتیت از یک بالن سه دهانه‌ی ۲۵۰ میلی‌لیتری که دهانه‌های کناری آن برای ورود و خروج گاز نیتروژن و دهانه‌ی میانی آن برای وارد

که در آن، Y پاسخ پیش‌بینی شده، β_0 ضریب ثابت، β_1 اثرهای خطی، β_{ij} اثرهای مربعی، β_{ij} اثرهای متقابل‌اند. از نرم افزار آماری Design-Expert 7.0.0 برای تجزیه و تحلیل اطلاعات و رسم نمودارهای مربوط به روش سطح پاسخ استفاده شد. تعداد کل آزمایش‌ها برابر ۱۷ و متغیر وابسته (پاسخ)، ظرفیت جذب نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}/\text{APTES}$ برای توریم (IV) بود (جدول ۲).

جدول ۲ طرح باکس-بنکن با ۳ متغیر مستقل که ظرفیت جذب نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GA}/\text{APTES}$ برای توریم (IV) را به عنوان پاسخ نشان می‌دهد

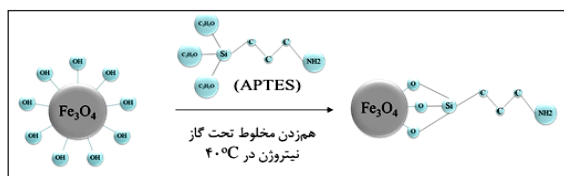
شماره آزمایش	pH		غلظت اولیه (mg/l)		مقدار جاذب (g/l)		ظرفیت جذب جاذب (mg/g)
	کد شده	کد نشده	کد شده	کد نشده	کد شده	کد نشده	
۱	-۱	۱	۰	۱۷۵	-۱	۱	۴۸٫۶
۲	۰	۳	۱	۳۰۰	۱	۵	۳۷٫۳
۳	-۱	۱	-۱	۵۰	۳	۰	۶٫۸
۴	۰	۳	۰	۱۷۵	۳	۰	۴۳٫۸
۵	۱	۵	۰	۱۷۵	۱	-۱	۹۲٫۳
۶	۱	۵	۰	۱۷۵	۵	۱	۳۲٫۲
۷	۰	۳	۱	۳۰۰	۱	-۱	۱۰۸٫۵
۸	-۱	۱	۰	۱۷۵	۵	۱	۲۲٫۲۳
۹	-۱	۱	۱	۳۰۰	۳	۰	۲۹٫۶
۱۰	۰	۳	۰	۱۷۵	۳	۰	۴۶٫۱
۱۱	۰	۳	۰	۱۷۵	۳	۰	۴۳٫۶
۱۲	۰	۳	۰	۱۷۵	۳	۰	۴۵٫۷
۱۳	۰	۳	-۱	۵۰	۵	۱	۸٫۱
۱۴	۰	۳	-۱	۵۰	۱	-۱	۳۲٫۶
۱۵	۱	۵	-۱	۵۰	۳	۰	۱۴٫۳
۱۶	۱	۵	۱	۳۰۰	۳	۰	۵۴٫۳
۱۷	۰	۳	۰	۱۷۵	۳	۰	۴۴٫۳

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

نمک‌های دو و سه ظرفیتی آهن کلرید ($\text{FeCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) و ($\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_3\text{O}_2$) استفاده شده برای سنتز نانوذرات منیتیت در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شدند. از آمونیاک مایع ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) به‌عنوان قلیا برای رسوب دادن نانوذرات استفاده شد. برای جلوگیری از توده شدن نانو ذرات منیتیت

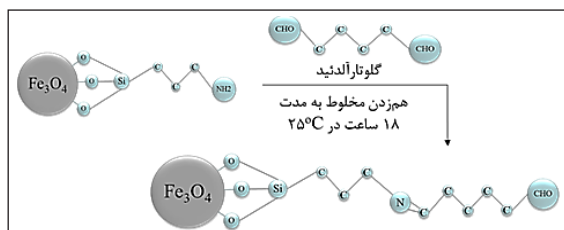
مخلوط اضافه شده و برای ۲ ساعت دیگر مخلوط در محیط گاز نیتروژن با استفاده از هم‌زن مکانیکی هم زده شد. در ادامه مخلوط تا دمای محیط سرد شده و نانوذرات با استفاده از یک آهن‌ریا از مخلوط جدا شدند. نانوذرات، ۵ بار با آب و سپس اتانول شسته شده و در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت زمان ۱۲ ساعت در آن خشک شدند.



شکل ۱ پوشش سطح نانوذرات منیتیت با APTES

اصلاح سطح نانوذرات $Fe_3O_4/APTES$ با گلوآرالدهید

برای اصلاح سطح نانوذرات پوشش داده شده و افزایش ظرفیت جذب آن‌ها، از گلوآرالدهید (GA) با هدف افزایش گروه عاملی کربونیل به سطح نانوجاذب استفاده شد. نحوه‌ی پیوند گلوآرالدهید به نانوذرات منیتیت در شکل ۲ نشان داده شده است. برای اصلاح سطح نانوذرات مقدار ۲ گرم از نانوذرات $Fe_3O_4/APTES$ در ۷۵ میلی‌لیتر از محلول ۱۲٫۵٪ گلوآرالدهید ریخته شده و به مدت ۳۰ دقیقه درون دستگاه فراصوت قرار داده شد تا نانو ذرات به خوبی در محلول پراکنده شوند. سپس برای ۱۸ ساعت در دمای محیط با استفاده از هم‌زن مکانیکی هم زده شدند. نانوذرات $Fe_3O_4/GA/APTES$ با استفاده از یک آهن‌ریا از مخلوط جدا شده و ۳ بار با آب مقطر شسته شده و در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت زمان ۱۲ ساعت در آن خشک شدند.



شکل ۲ اصلاح سطح نانوذرات $Fe_3O_4/APTES$ با گلوآرالدهید

کردن محلول قلیا و قرار دادن داماسنج در درون محلول در نظر گرفته شده بود، استفاده شد. نخست هوای درون بالن که حاوی ۲۰۰ ml آب مقطر بود، با جریان گاز نیتروژن به مدت ۵ دقیقه تخلیه شد. پس از افزودن مقدار ۵٫۶۷۶ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۲٫۴۸۸ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (نسبت مولی $Fe^{III}/Fe^{II}=1,75$) به بالن اجازه داده شد مخلوط درون بالن در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در محیط گاز نیتروژن به مدت یک ساعت هم‌زده شود تا نمک‌های آهن به‌طور کامل در آب مقطر حل شوند. آن گاه مقدار ۱۰ میلی‌لیتر $NH_3 \cdot H_2O$ برای رساندن pH محیط واکنش هم رسوبی به بین ۱۰ تا ۱۲ به مخلوط افزوده شد. مشاهده شد که در این حالت محلول سیاه رنگی ایجاد شده است. سپس اجازه داده شد مخلوط در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای یک ساعت دیگر در محیط گاز نیتروژن هم‌زده شود. پس از آن مخلوط تا دمای محیط سرد شد. ذرات ته نشین شده با استفاده از آب گرم، ۳ مرتبه شسته شده و سپس با استفاده از یک آهن‌ریا از مخلوط جدا شدند. در نهایت نانوذرات در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت زمان ۱۲ ساعت درون آن خشک شدند.

پوشش‌دهی سطح نانوذرات منیتیت با APTES

برای پوشش دادن سطح نانوذرات و جلوگیری از کلوخه و توده شدن آن‌ها، از آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) استفاده شد؛ چگونگی پیوند APTES به نانوذرات منیتیت در شکل ۱ نشان داده شده است. برای پوشش دادن سطح نانوذرات مقدار ۲٫۸۲ گرم از نانوذرات منیتیت به ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول آب/اتانول (به نسبت حجمی برابر) افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه درون دستگاه فراصوت قرار داده شد تا نانو ذرات به خوبی در محلول پراکنده شوند. سپس محلول در بالن سه دهانه ریخته شده و بر روی یک هیتر در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن قرار داده شد. آن‌گاه مقدار ۱۱٫۵ میلی‌لیتر از محلول APTES به

روش انجام آزمایش جذب توریم (IV)

عملکرد نانوذرات $Fe_3O_4/GA/APTES$ برای جذب یون‌های توریم (IV) در یک سامانه ناپیوسته بر حسب عامل‌های pH اولیه و غلظت اولیه محلول توریم (IV)، و مقدار جاذب با استفاده روش پاسخ سطح مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته در یک ظرف پلی اتیلنی ۱۰۰ میلی‌لیتری، با ۲۰ میلی‌لیتر محلول توریم نیترات و مقدار مشخصی از جاذب (۱ تا ۵ گرم بر لیتر) و در pH های ۱ تا ۵، غلظت اولیه محلول توریم (IV) (۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، در مدت زمان ۹۰ دقیقه، و در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شدند. برای ثابت نگه‌داشتن دما، این محلول‌ها درون لرزاننده با دمای ثابت و با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند. شرایط انجام آزمایش برای هر مرحله طبق جدول به دست آمده از طراحی آزمایش (جدول ۲) تنظیم شد و برای هر مرحله، متغیر پاسخ یعنی ظرفیت جذب از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمد. جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها برای متغیر پاسخ (ظرفیت جذب) را نشان می‌دهد. مقدار یون فلزی جذب شده از محلول، به ازای یکای جرم جاذب (ظرفیت جذب جاذب برای یون فلزی) چنین محاسبه شد.

$$q(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (3)$$

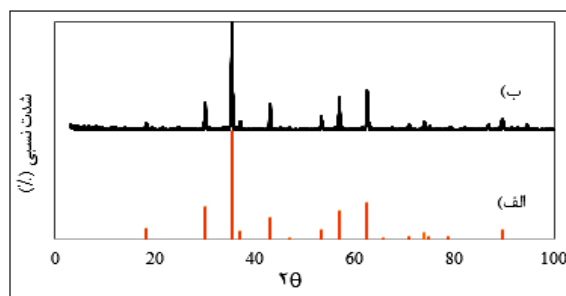
که در آن، C_0 و C_e ، به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی محلول حاوی توریم (IV) (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول (لیتر) و m جرم جاذب (گرم) است.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نانوذرات

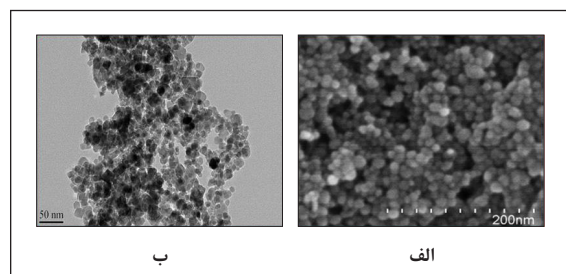
نتیجه‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات منیتیت سنتز شده به همراه الگوی مربوط به منیتیت استاندارد [۱۷] در شکل ۳ نشان داده شده است. ۶ قله‌ی مجزا در 30.07° ، 35.43° ، 43.07° ، 53.47° ، 56.92° و 62.5° مربوط به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)،

(۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند. این الگوی پراش مشخصه‌ی تشکیل نانوبلورهای فاز منیتیت است [۱۸]. تطابق بین این دو الگو، حاکی از تشکیل نانو ذرات منیتیت در شرایط به کار گرفته شده است. میانگین اندازه‌ی بلوری هسته‌ی مغناطیسی ذرات از رابطه‌ی دوبای-شرر برابر ۲۰ نانومتر به دست آمد [۱۹].

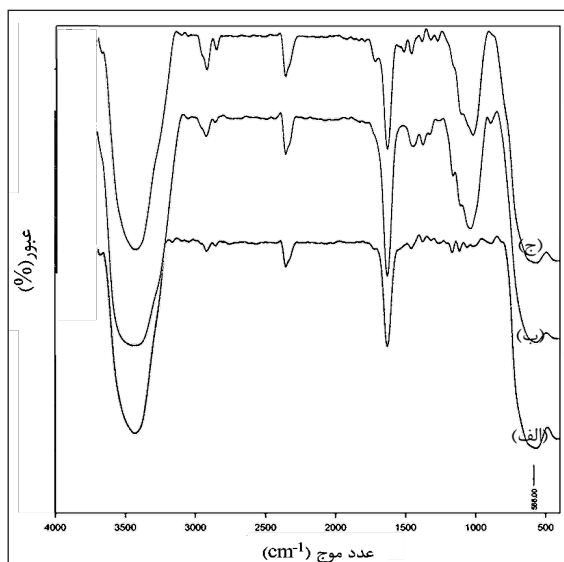


شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (الف) الگوی استاندارد نانوذرات Fe_3O_4 ، (ب) الگوی نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده

نتیجه‌های ریخت شناسی سطح نانوذرات منیتیت با استفاده از میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) و عبوری (TEM) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات به تقریب کروی شکل بوده و یکنواختی ذرات در این ریزنگارها دیده می‌شود. اندازه‌ی متوسط نانوذرات از این ریزنگارها ۲۰ نانومتر تعیین شد که منطبق بر مقادیر به دست آمده از رابطه‌ی دوبای-شرر است. هم‌چنین در ریزنگار الکترون عبوری قدری تجمع بین ذرات دیده می‌شود که ناشی از سطح ویژه و انرژی سطحی بالای ذرات است.



شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (الف) روبشی و (ب) عبوری



شکل ۵ طیف تبدیل فوریه‌ی فرسرخ نانوذرات. (الف) Fe₃O₄.
(ب) Fe₃O₄/APTES و (ج) Fe₃O₄/GA/APTES

مدل‌سازی و تحلیل آماری

در جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده برای متغیر پاسخ یا همان ظرفیت جذب جاذب برای توریم ارایه شده است. در این بخش، تأثیر pH محلول، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) و مقدار جاذب بر ظرفیت جذب نانوجاذب Fe₃O₄/GA/APTES برای توریم (IV) از محلول‌های آبی به روش سطح پاسخ مدل شده است. خلاصه‌ای از تحلیل واریانس در جدول ۳ درج شده است. بر اساس اطلاعات جدول ۳، این مدل با دارا بودن ضریب تعیین (R²= ۰٫۹۷۳۱) از معنی داری خوبی برخوردار بوده و سه اثر خطی عامل‌های X₁ (pH)، X₂ (غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV))، و X₃ (مقدار جاذب)، سه اثر مربعی عامل‌های X₁²، X₂² و X₃²، و دو اثر متقابل عامل‌های X₁X₂ و X₂X₃، همان‌گونه که مقادیر P کوچک‌تر از ۰٫۰۵ و مقادیر F بالاتر نشان می‌دهند، دارای بیشترین تأثیر بر روی ظرفیت جذب هستند. درجه‌ی اهمیت این عامل‌های متفاوت بر اساس مقدار F، به ترتیب، X₃ (اثر مقدار جاذب)، X₂ (غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV))،

گروه‌های عاملی روی نانو ذرات منیتیت لخت، نانوذرات Fe₃O₄/APTES و نانوذرات Fe₃O₄/GA/APTES از طریق طیف‌های نمایی تبدیل فوریه‌ی فرسرخ (FT-IR) بررسی و نتیجه‌های آن در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف مربوط به نانوذرات Fe₃O₄ لخت (شکل ۵ الف)، ارتعاش مربوط به فلز-اکسیژن را در دو قله‌ی واقع در ۵۸۶ و ۴۵۰ cm⁻¹ نشان می‌دهد؛ قله در محدوده‌ی ۵۸۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی فلز در یک محل چهار وجهی (Fe_{tetra} ↔ O) است در حالی که قله در گستره‌ی ۴۵۰ cm⁻¹ ارتعاش کششی فلز در یک محل هشت وجهی (Fe_{octa} ↔ O) را نشان می‌دهد [۲۰ و ۲۱]. جذب APTES بر روی نانوذرات منیتیت با قله‌های ظاهر شده در ۱۱۰۹، ۱۱۶۴ و ۱۰۴۱ cm⁻¹ که مربوط به گروه‌های Si-O-Si و Si-O-H هستند، مورد تأیید قرار گرفت (شکل ۵ ب) [۲۲]. شبکه‌ی سیلیکا با پیوند Fe-O-Si به سطح نانوذرات منیتیت متصل شده است.

این نوار جذبی در طیف FT-IR قابل مشاهده نیست چرا که قله‌ی مربوط به این نوار در نزدیکی ۵۸۴ cm⁻¹ ظاهر می‌شود که با قله‌ی مربوط به Fe-O نانوذرات منیتیت هم‌پوشانی دارد [۲۳]. نوارهای جذبی در ۹۵۵ cm⁻¹ حضور ارتعاشات Si-O-H بر روی سطح نانوذرات منیتیت را نشان می‌دهد. هم‌چنین دو نوار پهن در ۳۴۲۵ و ۱۶۳۶ cm⁻¹ به ترتیب، مربوط به ارتعاش کششی N-H و ارتعاش خمشی NH₂ از گروه NH آزاد هستند [۲۴] که قله‌ی N-H و قله‌ی O-H مربوط به نانوذرات منیتیت هم پوش شده‌اند. نوارهای موجود در ۲۹۴۰، ۱۳۲۳ و ۹۲۴ cm⁻¹ به ترتیب، مربوط به نوارهای ارتعاشی CH₂، C-N و Si-CH₂ از آمینوپروپیل سیلان‌اند. حضور پیوند C-H با نوارهای جذبی در ۲۸۶۰ و ۲۹۲۰ cm⁻¹ تأیید می‌شود [۲۵]. هم‌چنین موفقیت اصلاح سطح با گلوکوتارآلدهید با مشاهده‌ی قله‌ی مجزایی که در شکل ۵ (ج) در گستره‌ی ۱۷۲۳ cm⁻¹ مشاهده می‌شود، تأیید شد. این قله مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C=O از گروه آلدهید است [۲۶].

چند جمله‌ای درجه‌ی دوم کاهیده نشان از برازش خوب این مدل دارد. همچنین مقدار P کوچک‌تر از ۰٫۰۰۰۱ و افزایش مقدار F برای مدل چند جمله‌ای درجه دوم کاهیده بیان گر قدرت بالای مدل در پیش‌بینی است [۲۹]. در شکل ۶، مقادیر به‌دست آمده از تخمین مدل با مقادیر مشاهده شده (تجربی) مقایسه شده است. نزدیک بودن نقاط به خط میانی بیان‌گر آن است که مدل می‌تواند داده‌های تجربی را به‌طور رضایت‌بخشی در گستره‌ی تغییرات متغیرهای مستقل پیش‌بینی کند.

جدول ۴ تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ درجه‌ی دوم کاهیده برای ظرفیت جذب نانوجاذب

منبع	مجموع مربعات	df	میانگین مربعی	ارزش F	ارزش P
مدل	۱۰۶۹۵٫۹۹	۸	۱۳۳۷٫۰۰	۲۸٫۷۷	<۰٫۰۰۰۱
X ₁	۹۲۱٫۶۶	۱	۹۲۱٫۶۶	۱۹٫۸۴	۰٫۰۰۲۱
X ₂	۳۵۲۸٫۰۰	۱	۳۵۲۸٫۰۰	۷۵٫۹۳	<۰٫۰۰۰۱
X ₃	۴۱۲۵٫۴۱	۱	۴۱۲۵٫۴۱	۸۸٫۷۹	<۰٫۰۰۰۱
X ₁ ²	۲۸۰٫۴۶	۱	۲۸۰٫۴۶	۶٫۰۴	۰٫۰۳۹۵
X ₂ ²	۴۵۰٫۵۶	۱	۴۵۰٫۵۶	۹٫۷۰	۰٫۰۱۴۴
X ₃ ²	۶۳۰٫۶۶	۱	۶۳۰٫۶۶	۱۳٫۵۷	۰٫۰۰۶۲
X ₃ .X ₁	۲۸۴٫۴۶	۱	۲۸۴٫۴۶	۶٫۱۲	۰٫۰۳۸۵
X ₃ .X ₂	۵۳۳٫۶۱	۱	۵۳۳٫۶۱	۱۱٫۴۸	۰٫۰۰۹۵
باقی‌مانده	۳۷۱٫۷۱	۸	۴۶٫۴۶		
عدم برازش	۳۶۵٫۸۲	۴	۹۱٫۴۵	۶۲٫۱	۰٫۰۰۰۷
خطای خالص	۵٫۸۹	۴	۱٫۴۷		
	R ² =۰٫۹۶۶۴		R ² =۰٫۹۳۲۸		

با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله‌های ۴ و ۵ که نشان دهنده‌ی ارتباط تجربی میان ظرفیت جذب نانوجاذب Fe₃O₄/GA/APTES برای توریم، و متغیرهای آزمایش به ترتیب، به صورت کدگذاری نشده و کدگذاری شده است، به دست آمد.

X₁ (pH)، X₃² (اثر مربعی مقدار جاذب)، X₃X₂ (اثر متقابل غلظت محلول و مقدار جاذب)، X₂² (اثر مربعی مقدار جاذب)، X₃X₁ (اثر متقابل pH و مقدار جاذب) و X₁² (اثر مربعی pH) است.

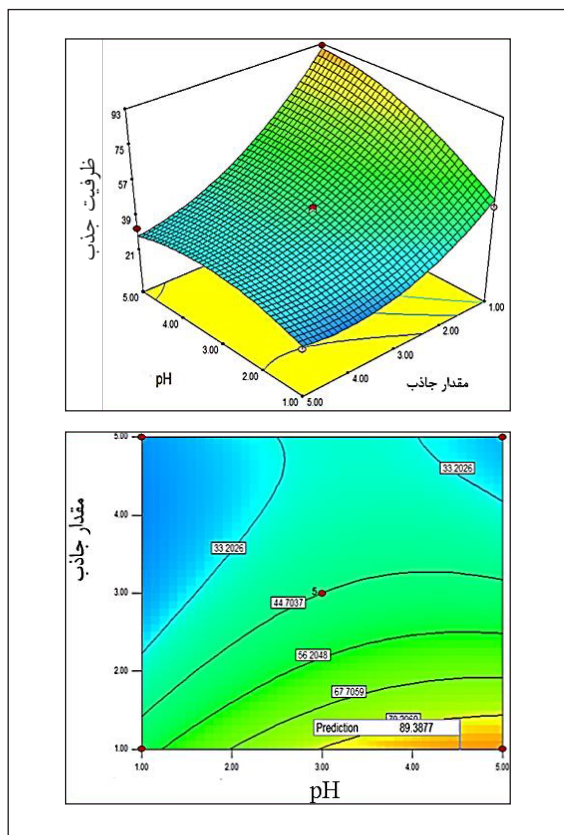
جدول ۳ تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ درجه‌ی دوم برای ظرفیت جذب نانوجاذب

منبع	مجموع مربعات	df	میانگین مربعی	ارزش F	ارزش P
مدل	۱۰۷۶۹٫۹۵	۹	۱۱۹۶٫۶۶	۲۸٫۱۳	۰٫۰۰۰۱
X ₁	۹۲۱٫۶۶	۱	۹۲۱٫۶۶	۲۱٫۶۷	۰٫۰۰۲۳
X ₂	۳۵۲۸٫۰۰	۱	۳۵۲۸٫۰۰	۸۲٫۹۴	<۰٫۰۰۰۱
X ₃	۴۱۲۵٫۴۱	۱	۴۱۲۵٫۴۱	۹۶٫۹۹	<۰٫۰۰۰۱
X ₁ ²	۲۸۰٫۴۶	۱	۲۸۰٫۴۶	۶٫۵۹	۰٫۰۳۷۱
X ₂ ²	۴۵۰٫۵۶	۱	۴۵۰٫۵۶	۱۰٫۵۹	۰٫۰۱۴۰
X ₃ ²	۶۳۰٫۶۶	۱	۶۳۰٫۶۶	۱۴٫۸۳	۰٫۰۰۶۳
X ₂ .X ₁	۷۳٫۹۶	۱	۷۳٫۹۶	۱٫۷۴	۰٫۲۲۸۸
X ₃ .X ₁	۲۸۴٫۴۶	۱	۲۸۴٫۴۶	۶٫۶۹	۰٫۰۳۶۲
X ₃ .X ₂	۵۳۳٫۶۱	۱	۵۳۳٫۶۱	۱۲٫۵۴	۰٫۰۰۹۴
باقی‌مانده	۲۹۷٫۷۵	۷	۴۲٫۵۴		
عدم برازش	۲۹۱٫۸۶	۳	۹۷٫۲۹	۶۶٫۰۶	۰٫۰۰۰۷
خطای خالص	۵٫۸۹	۴	۱٫۴۷		
	R ² =۰٫۹۷۳۱		R ² =۰٫۹۳۸۵		

مدل‌ها و عبارت‌هایی که مقدار P آن‌ها از ۰٫۰۵ کم‌تر است از لحاظ آماری می‌تواند داده‌ها را با خطای کم‌تر از ۵ درصد پیش‌بینی کند [۲۷]. عبارت‌هایی که مقدار P آن‌ها از ۰٫۰۵ بیش‌تر است، وارد مدل نمی‌شوند. هرچه مقدار P یک عبارت، کوچک‌تر باشد، معنی‌داری آن عبارت در مدل بیش‌تر خواهد بود [۲۸]. با حذف عامل نامشخص (X₂X₁) و کم تأثیر مدل درجه‌ی دوم، مدل کاهیده به دست آمد. تحلیل واریانس مدل کاهیده در جدول ۴ آورده شده است. هر چه مقدار R² به یک نزدیک‌تر باشد، قدرت مدل در توصیف تغییرات پاسخ به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل بیشتر است. بنابراین، مقادیر بالای R² و تعدیل‌شده R² برای مدل

Th⁴⁺ کاهش می‌یابد [۳۰]. این کمپلکس‌ها با جایگاه‌های پیوندی رقابت نموده و از دسترس پذیری یون‌های توریم (IV) برای جذب می‌کاهند [۳۱].

هم‌چنین ظرفیت جذب با افزایش مقدار جذب از ۱ به ۵ کاهش پیدا می‌کند و بیشترین مقدار ظرفیت جذب برای مقدار جذب ۱ گرم بر لیتر در غلظت اولیه‌ی ۱۷۵ میلی‌گرم بر لیتر و در زمان تماس ۹۰ دقیقه و برابر ۸۹٫۴۸ میلی‌گرم بر گرم جذب به دست می‌آید.



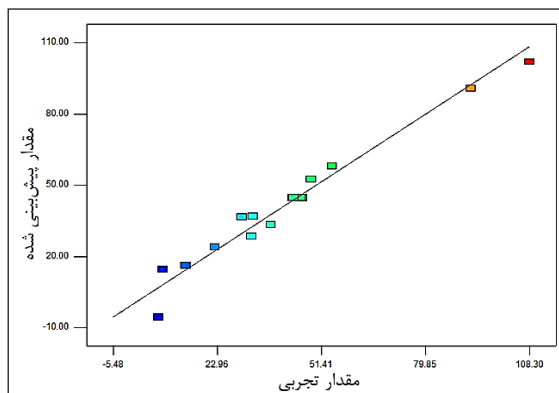
شکل ۷ رابطه بین pH محلول مقدار جذب و ظرفیت جذب نانوجاذب Fe₃O₄/GA/APTES برای توریم (IV). (غلظت اولیه‌ی محلول ۱۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۹۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد)

اثر مقدار جذب- غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV)

شکل ۸ اثر غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV) - مقدار جذب بر روی ظرفیت جذب جذب برای توریم را ترسیم

$$Y = 44,76 + 10,73 X_1 + 21 X_1 - 22,71 X_3 - 4,83 X_1 X_3 - 11,55 X_2 X_3 - 8,16 X_1^2 - 10,34 X_2^2 + 12,24 X_3^2 \quad (4)$$

$$Y = -21,01 + 23,93 X_1 + 0,538 X_1 - 15,3 X_3 - 2,11 X_1 X_3 - 0,05 X_2 X_3 - 2,04 X_1^2 - 6,62 * 10^{-4} X_2^2 + 3,06 X_3^2 \quad (5)$$



شکل ۶ مقایسه‌ی مقادیر مشاهده شده‌ی ظرفیت جذب نانوجاذب Fe₃O₄/GA/APTES با مقادیر پیش‌بینی شده‌ی مدل

تأثیر متغیرهای عملیاتی بر ظرفیت جذب نانوجاذب اثر pH محلول - مقدار جذب

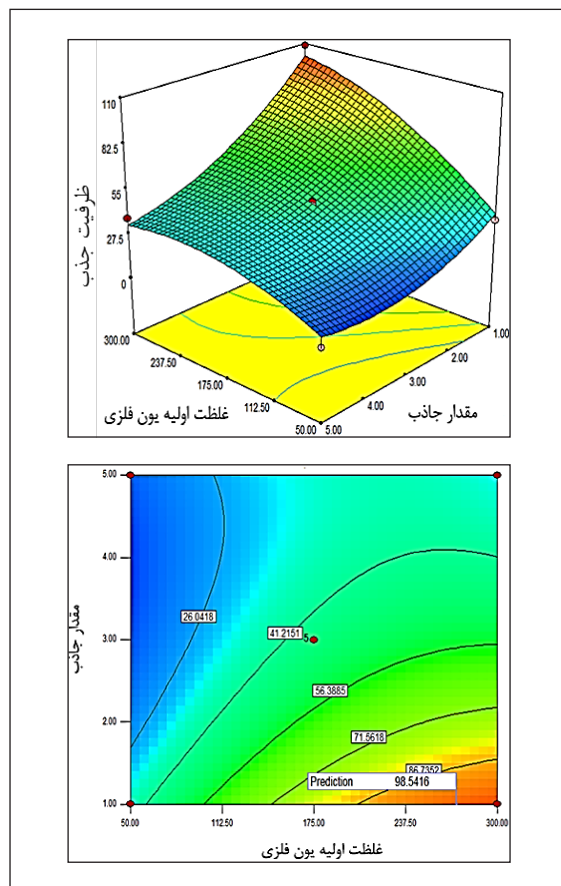
اثر pH اولیه‌ی محلول مقدار جذب در غلظت اولیه‌ی ثابت محلول یون‌های توریم (IV) بر ظرفیت جذب نانوجاذب Fe₃O₄/GA/APTES در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ظرفیت جذب با افزایش pH محلول از ۱ به ۴٫۵ افزایش پیدا می‌کند. تحت شرایط اسیدی مقادیر بالایی از H⁺ و یا H₃O⁺ وجود دارد که با یون‌های توریم (IV) برای پیوستن به جایگاه‌های پیوندی فعال روی سطح جذب رقابت می‌کنند. با افزایش pH، مقدار H⁺ و یا H₃O⁺ کاسته شده و بر میزان جذب Th⁴⁺ که یون غالب است، افزوده می‌شود. در pHهای بالاتر، واکنش‌های آبکافت توریم در جهت تشکیل کمپلکس‌های یونی، پیش رفته و ترکیبات یونی از قبیل Th(OH)³⁺، Th(OH)₂²⁺، Th(OH)₂⁶⁺ و Th(OH)₁₅⁹⁺ افزایش، و در مقابل،

کاهش می‌یابد که به مقدار کوچک‌تر q می‌انجامد [۳۲]. همان گونه که از شکل ۸ مشاهده می‌شود ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV) از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و از ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب، در مقدارهای ۵ و ۱ گرم بر لیتر جذب، افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول یون‌های توریم (IV) نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز محلول و فاز جامد زیاد شده و در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول، تماس بین یون‌های توریم (IV) و جایگاه‌های فعال نانوجاذب افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر به تقریب تمامی جایگاه‌های فعال با یون‌های توریم (IV)، اشباع شده و افزایش بیشتر غلظت محلول یون‌های توریم (IV) منجر به افزایش قابل توجه در مقدار جذب نمی‌شود و از این رو میزان جذب به مقدار ثابتی میل می‌کند. با توجه به شکل‌های ۷ و ۸ مقدار بهینه‌ی جذب ۱ گرم بر لیتر، pH برابر با ۴٫۵ و غلظت محلول یون‌های توریم (IV)، ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست تعیین شد. تحت این شرایط ظرفیت جذب جاذب برای یون‌های توریم (IV)، به ۱۰۷٫۲۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب بالغ شد. این مقدار در گستره‌ی بیشینه مقدار جذب تعادلی فلز توریم به ازای یکای جرم جذب به دست آمده به وسیله‌ی دیگر پژوهشگران است (جدول ۵).

جدول ۵ بیشینه مقدار جذب تعادلی توریم (IV) به ازای یکای جرم جاذب‌های متفاوت

مرجع	جذب تعادلی توریم (میلی‌گرم بر گرم جاذب)	جاذب
۳۳	۱۰٫۹	Mezolite
۳۴	۴۸٫۷	PAAM-Z
۳۵	۹٫۳	PAN/Zeolite
۳۶	۶۴٫۹	P(4-vinyl pyridine)hydrogel
۲	۱۱۰	Poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite
کار حاضر	۱۰۸٫۷۶	Fe ₃ O ₄ /APTES/GA

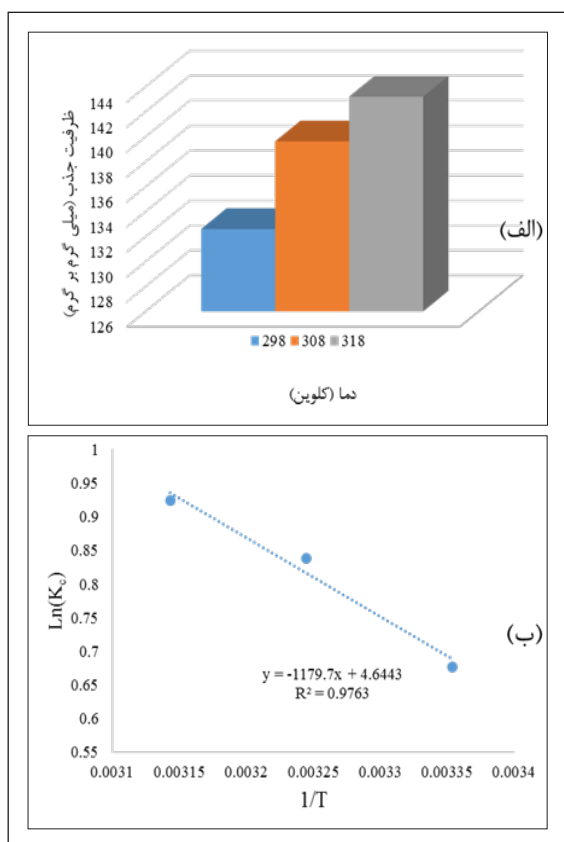
می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار جذب، کاهش ظرفیت جذب جاذب برای توریم را در پی دارد. نتیجه به دست آمده، با این نظر که سطح جاذب از جایگاه‌های ناهمگون با طیفی از انرژی‌های بستگی تشکیل شده است، مطابقت می‌کند.



شکل ۸ رابطه بین مقدار جاذب- غلظت اولیه‌ی محلول یون‌ها توریم (IV) و ظرفیت جذب جاذب Fe₃O₄/GA/APTES برای توریم (IV). (pH برابر با ۲٫۵، زمان ۹۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه‌ی سلسیوس).

در مقادیر پایین جاذب، همه‌ی انواع جایگاه‌های جذب به‌طور کامل در دسترس قرار گرفته و به سرعت با جذب یون‌های فلزی اشباع می‌شوند، که به یک مقدار بزرگ‌تر q می‌انجامد. اما در مقادیر بالاتر جاذب، دسترس پذیری جایگاه‌های انرژی- بالا با افزایش در تعداد جایگاه‌های انرژی- پایین اشغال شده،

مقدار مثبت ΔH با نتیجه‌ی به دست آمده از شکل ۹ در توافق بوده و تأیید کننده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب است. مقدار منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔG ، به معنی خودبه خودی بودن فرایند جذب توریم (IV) در شرایط کاری به کار گرفته شده است؛ منفی تر شدن مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما نشان دهنده‌ی میل بالای نانوجاذب Fe_3O_4 /GA/APTES برای جذب توریم (IV) در دماهای بالاتر است. سازوکار فرایند جذب را می‌توان با توجه به مقدار ΔG بررسی کرد. افزون بر ΔG ، ΔH نیز می‌تواند تعیین کننده‌ی سازوکار جذب باشد. با توجه به مقدار ΔG که بین صفر و ۲۰ کیلوژول بر مول است، (جدول ۶) می‌توان سازوکار جذب توریم را فیزیکی دانست. مقدار ΔH که بین ۲ تا ۲۱ کیلوژول بر مول است نیز نشان از جذب فیزیکی دارد.



شکل ۹ (الف) تأثیر دما بر روی ظرفیت جذب نانوجاذب Fe_3O_4 /GA/APTES و (ب) نمودار وانت هوف

برای تأیید بیشینه مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده به وسیله‌ی مدل، آزمایش جذبی در شرایط بهینه‌ی متغیرهای مستقل انجام شد، که تحت این شرایط مقدار ظرفیت جذب ۱۰۸٫۷۶ میلی گرم بر گرم جذب تعیین شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشینه مقدار ظرفیت جذب محاسبه شده به وسیله‌ی مدل با مقدار تجربی، تنها ۰٫۱٪ تفاوت دارد که نشان از پیش‌بینی خوب مدل برای متغیر وابسته (ظرفیت جذب) است. هم‌چنین این مقدار جذب در گستره‌ی بیشینه مقدار جذب تعادلی فلز توریم به ازای یکای جرم جذب به دست آمده به وسیله‌ی دیگر پژوهشگران است (جدول ۵).

اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

عوامل‌های ترمودینامیکی نقش اساسی و مهمی در فرایند جذب دارند و می‌توانند اطلاعات مهمی در ارتباط با سازوکار فرایند جذب و خودبه‌خودی بودن آن ارائه دهند. برای بررسی امکان پذیری و خودبه‌خودی بودن یک فرایند، هر دو عامل انرژی و آنتروپی باید در نظر گرفته شود.

به منظور بررسی اثر دما بر فرایند جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب Fe_3O_4 /GA/APTES، آزمایش جذب تحت شرایط بهینه‌ی pH برابر با ۴٫۵، غلظت اولیه‌ی ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر محلول توریم (IV) و مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر در مدت زمان تماس ۱۴۰ دقیقه در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد طراحی و اجرا شد که نتیجه‌های آن در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV) با افزایش دما افزایش می‌یابد. این افزایش، حاکی از گرماگیر بودن فرایند جذب توریم بر روی نانوجاذب Fe_3O_4 /GA/APTES است. مقادیر کمیت‌های ترمودینامیکی در جدول ۶ درج شده‌اند.

جدول ۶ کمیت‌های ترمودینامیکی فرایند جذب توریم (IV)

دما (کلوین)	$\ln K_c$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
۲۹۸	۰٫۶۷۶۷	-۱٫۶۷۷۴		
۳۰۸	۰٫۸۳۸۳	-۲٫۱۴۷۶	۹٫۸۰۸	۰٫۰۳۹
۳۱۸	۰٫۹۲۴۸	-۲٫۴۴۵۹		

مقدار مثبت ΔS نشان‌دهنده‌ی افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد- محلول در طول فرایند جذب توریم (IV) است. این در صورتی است که تثبیت یون فلزی روی سطح جاذب از بی نظمی و یا آزادی یون فلزی می‌کاهد. باید توجه داشت که در برخی از فرایندها مانند تبادل یون، یون‌های فلزی می‌توانند پس از جذب شدن بر روی سطح جاذب به محلول بازگردند که به واسطه‌ی این امر بی نظمی سامانه افزایش و یا آنتروپی مقدار مثبت پیدا می‌کند.

اثر یون‌های مزاحم

جذب توریم (IV) در حضور دیگر یون‌های فلزی مانند اورانیم، کروم، نیکل، مس، سرب، سزیم و استرانسیم به عنوان یون‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی محلول‌های دو جزیبی، یون توریم با غلظت بهینه‌ی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و یون مزاحم با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر با هم مخلوط شدند و اثر رقابتی هر کدام بر جذب توریم (IV) در مدت زمان ۱۴۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۷ ثبت شده است. با مقایسه مقدار جذب توریم (IV) در بین سامانه‌های دو جزیبی می‌توان دریافت که اثر یون‌های فلزی مزاحم مس در جذب توریم بر روی سطح جاذب، کمی بیشتر از سایر یون‌های فلزی مزاحم موجود در سایر محلول‌های دو جزیبی بوده است. ترتیب اثر کاتیون‌های فلزی مزاحم بر مقدار جذب توریم (IV) به قرار زیر است:

مقدار مثبت ΔS نشان‌دهنده‌ی افزایش بی نظمی در سطح مشترک جامد- محلول در طول فرایند جذب توریم (IV) است. این در صورتی است که تثبیت یون فلزی روی سطح جاذب از بی نظمی و یا آزادی یون فلزی می‌کاهد. باید توجه داشت که در برخی از فرایندها مانند تبادل یون، یون‌های فلزی می‌توانند پس از جذب شدن بر روی سطح جاذب به محلول بازگردند که به واسطه‌ی این امر بی نظمی سامانه افزایش و یا آنتروپی مقدار مثبت پیدا می‌کند.

اثر یون‌های مزاحم

جذب توریم (IV) در حضور دیگر یون‌های فلزی مانند اورانیم، کروم، نیکل، مس، سرب، سزیم و استرانسیم به عنوان یون‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی محلول‌های دو جزیبی، یون توریم با غلظت بهینه‌ی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و یون مزاحم با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر با هم مخلوط شدند و اثر رقابتی هر کدام بر جذب توریم (IV) در مدت زمان ۱۴۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۷ ثبت شده است. با مقایسه مقدار جذب توریم (IV) در بین سامانه‌های دو جزیبی می‌توان دریافت که اثر یون‌های فلزی مزاحم مس در جذب توریم بر روی سطح جاذب، کمی بیشتر از سایر یون‌های فلزی مزاحم موجود در سایر محلول‌های دو جزیبی بوده است. ترتیب اثر کاتیون‌های فلزی مزاحم بر مقدار جذب توریم (IV) به قرار زیر است:

Cu(II) > Ni(II) > Cs(I) > Pb(II) > Sr(II) > Cr(III) > U(VI)

جدول ۷ اثر یون‌های مزاحم بر مقدار جذب توریم (IV)

ظرفیت جذب جاذب برای توریم (mg/g)	سامانه
۱۳۴٫۱۲	Th(IV)
۱۲۹٫۶۸	Th(IV)/ U(VI)

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به‌دست آمده بیان‌گر کارایی نانوجاذب

مراجع

- [1] Fujita, M.; Ide, Y.; Sato, D.; Kench, P. S.; Kuwahara, Y.; Yokoki, H.; Kayanne, H.; Chemosphere, 95, 628-634, 2014.
- [2] Anirudhan, T. S.; Rijith, S.; Tharun, A. R.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., 368, 13-22, 2010.
- [3] Ahluwalia, S. S.; Goyal, D.; Bioresource Technology, 98, 2243-2257, 2007.
- [4] Mellah, A.; Chegrouche, S.; Barkat, M.; Journal

- of Colloid and Interface Science, 296, 434-441, 2007.
- [5] Kang, K. C.; Kim, S. S.; Choi, J. W.; Kwon, S. H.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14, 131-135, 2008.
- [6] Alyüz, B.; Veli, S.; Journal of Hazardous Materials, 167, 482-488, 2009.
- [7] Guo, X.; Zhang, S.; Shan, X.-q.; Journal of Hazardous Materials, 151, 134-142, 2008.
- [8] Park, D.; Yun, Y.-S.; Park, J.; Biotechnology and Bioprocess Engineering, 15, 86-102, 2010.
- [9] Ambashta, R. D.; Sillanpää, M.; Journal of Hazardous Materials, 180, 38-49, 2010.
- [10] Feng, Z.; Zhu, S.; Martins de Godoi D. R.; Samia, A. C. S.; Scherson, D.; Analytical Chemistry, 84, 3764-3770, 2012.
- [11] Karatapanis, A. E.; Petrakis, D. E.; Stalikas, C. D.; Analytica Chimica Acta, 726, 22-27, 2012.
- [12] Wu, L.; Ye, Y.; Liu, F.; Tan, C.; Liu, H.; Wang, S.; Wang, J.; Yi, W.; Wu, W.; Applied Clay Science, 83-84, 405-414, 2013.
- [13] Nassar, N. N.; Journal of Hazardous Materials, 184, 538-546, 2010.
- [14] Jing, F.; Zong, S.; Gui, B.; Environ. Sci. Technol. 42, 6949-6954, 2008.
- [15] Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escalera, L. A.; Talanta, 76, 965-977, 2008.
- [16] Maity, D.; Agrawal, D. C.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308, 46-55, 2007.
- [17] Parks, G. S.; Kelley, K. K.; The Journal of Physical Chemistry, 30, 47-55, 1925.
- [18] Chastellain, M.; Petri, A.; Hofmann, H.; Journal of Colloid and Interface Science, 278, 353-360, 2004.
- [19] Guifen, Y.; Xiaobin, Z.; Fu, L.; Jipeng, C.; Yuhong, M.; Huai, Z.; NEMS '06. 1st IEEE International Conference on, 649-652, 2006.
- [20] Aydın, M.; Ünal, B.; Esat, B.; Baykal, A.; Karaoğlu, E.; Toprak, M. S.; Sözeri, H.; Journal of Alloys and Compounds, 514, 45-53, 2012.
- [21] Deligöz, H.; Baykal, A.; Şenel, M.; Sözeri, H.; Karaoğlu, E.; Toprak, M. S.; Synthetic Metals, 162, 590-597, 2012.
- [22] Bini, R. A.; Marques, R. F. C.; Santos, F. J.; Chaker, J. A.; Jafelicci, M.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 534-539, 2012.
- [23] Guang-She, L.; Li-Ping, L.; Smith Jr, R. L.; Inomata, H.; Journal of Molecular Structure, 560, 87-93, 2001.
- [24] White, L. D.; Tripp, C. P.; Journal of Colloid and Interface Science, 232, 400-407, 2000.
- [25] Tan, G.; Zhang, L.; Ning, C.; Liu, X.; Liao, J.; Thin Solid Films, 519, 4997-5001, 2011.
- [26] Ozmen, M.; Can, K.; Akin, I.; Arslan, G.; Tor, A.; Cengeloglu, Y.; Ersoz, M.; Journal of Hazardous Materials, 171, 594-600, 2009.
- [27] Corzo, O.; Bracho, N.; Vásquez, A.; Pereira, A.; Journal of Food Engineering, 85, 372-380, 2008.
- [28] Ravikumar, K.; Krishnan, S.; Ramalingam, S.; Balu, K.; Dyes and Pigments, 72, 66-74, 2007.
- [29] Myers, R. H.; Montgomery, D. C.; Anderson, C. M.; Anderson, 3rd Edition, Wiley Pub Inc, New York., 13-73, 2009.
- [30] Atlas of Eh-pH diagrams intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No. 419, 2005.
- [31] Saxena, S.; Prasad, M.; D'Souza, S. F.; Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 9122-9128, 2006.
- [32] Liao, X.-p.; Shi, B.; Environmental Science & Technology, 39, 4628-4632, 2005.
- [33] Borowiak-Resterna, A.; Cierpiszewski, R.; Journal of Hazardous Materials, 179, 828-

- 833,2010.
- [34] Baybaş, D.; Ulusoy, U.; Applied Clay Science, 51, 138–146, 2011.
- [35] Kaygun, A.K.; Akyil, S.; Journal of Hazardous Materials, 147, 357–362, 2007.
- [36] Ozay, O.; Ekici, S.; Aktas, N.; Sahiner, N.; Journal of Environmental Management. 92, 3121-3129, 2011.

Determination of optimum process condition for adsorption of thorium by modified superpara magnetic magnetite nanoparticles using response surface methodology (RSM)

M. Karimi^{1,*}, S.A. Milani² and H. Abolghasemi³

1. MSc in chemical engineering, Department of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Associate. Prof. of Chemical Engineering, Department of Nuclear Fuel Cycle Research, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran
3. Associate. Prof. of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract: In this study, magnetite/ aminopropyltriethoxysilane/ glutaraldehyde ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{GA}$) nanoadsorbents were synthesized, and their applications for the adsorption of thorium ions from aqueous solutions were studied in a batch sorption process. The magnetite nanoparticles were synthesized with an average diameter of 20 nm by co-precipitation method. Then surface modification of Fe_3O_4 nanoparticles was carried out with 3-aminopropyltriethoxysilane and glutaraldehyde. The influence of the several variables, such as pH (1-5), Th (IV) initial concentration (50- 300 mg/L), and adsorbent dose (1- 5 g/L) on the Th (IV) adsorption was investigated by response surface methodology (RSM) based on Box-Behnken design. The results of analysis of variance (ANOVA) showed adsorbent dosage, initial concentration of thorium, and pH were the most effective factors on adsorption of thorium. The results showed that the highest absorption capacity (q) was 107.23 mg/g at pH=4.5, initial concentration of 250 mg/L, and adsorbent dosage of 1 g/L for 90 minutes. Also thermodynamic parameters (ΔG_o , ΔH_o , ΔS_o) declared that the Th (IV) adsorption was endothermic and spontaneous in temperature range of 25 to 45 °C.

Keywords: Thorium Adsorption, Magnetite/3-aminopropyltriethoxy-silane/glutaraldehyde nanoadsorbents, Response surface methodology, Box–Behnken design