



بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی پلی‌وینیل الکل / تیتانیوم اکسید عامل دار شده با گروه عاملی آمین

سعید عباسی زاده^۱، علیرضا کشتکار*^۲، سیدمحمدعلی موسویان^۱

۱. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳، تهران - ایران

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

چکیده: در این پژوهش، نانوجاذب ترکیبی پلی‌وینیل الکل (PVA)/تیتانیوم اکسید (TiO₂)/آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به روش اختلاط ذرات اکسید فلزی اصلاح شده با گروه‌های آمین در ماتریس پلی‌مری، با عملیات ریخته‌گری تهیه شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) نشان داد که جاذب تهیه شده به خوبی با گروه عاملی آمین اصلاح شده بود. تحلیل میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) نشان داد که نانوذرات تیتانیوم اکسید به خوبی در سطح جاذب پراکنده شده بود. تأثیر مقادیرهای TiO₂، APTES، pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی محلول توریم و دما در سیستم جذب ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه‌ی جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES، ۲۰٪ وزنی TiO₂، ۱۰٪ وزنی APTES، زمان تماس ۵ ساعت، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، دمای ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pH برابر ۵ به دست آمد. داده‌های سینتیکی با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دونمایی برازش شد. از بین مدل‌های به کار گرفته شده، مدل دونمایی از دو مدل دیگر بهتر بود. سه مدل هم‌دمای فروندلیچ، لانگمویر و دونین-رادشکوچ برای توصیف داده‌های تعادلی بررسی شد. مدل فروندلیچ تطابق بهتری نسبت به دو مدل دیگر با داده‌های تعادلی داشت. ظرفیت جذب بیشینه‌ی توریم ۴۳٫۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مقادیر محاسبه شده‌ی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES خودبه‌خودی و گرماگیر است. هم‌چنین مشاهده شد که تغییر ظرفیت جذب بعد از پنج دور جذب-واحد کم‌تر از ۲۰ درصد بود.

کلیدواژه‌ها: نانوجاذب ترکیبی، تیتانیوم اکسید، پلی‌وینیل الکل، گروه آمین، توریم

Investigation of effective parameters on thorium adsorption by nanohybrid adsorbent of polyvinyl alcohol/ titanium oxide functionalized with amine groups

S. Abbasi Zadeh¹, A.R. Keshtkar*², M.A. Moosavian¹

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, P.O. Box: 11155-4563, Tehran – Iran
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

Abstract: In this study, an adsorbent material of poly vinyl alcohol (PVA)/ titanium oxide (TiO₂)/ amino-propyltriethoxysilane (APTES) was synthesized by the casting method. The FTIR spectra indicated that PVA/TiO₂/APTES nanohybrid adsorbent was functionalized by amine groups. The SEM analysis also showed that the TiO₂ nanoparticles were dispersed well on the adsorbent surface. Several influential variables such as TiO₂ content, APTES content, pH, contact time, initial concentration and temperature were studied in a sorption batch mode. The optimum conditions for thorium were specified in 20%W of TiO₂, 10%W of APTES, within the contact time of 5 hours, adsorbent dose of 1 g/L, temperature of 45°C and pH of 5. The kinetic data were fitted to pseudo-first-order, pseudo-second-order and double-exponential models. Based on the results, the double-exponential model described the experimental data well. Three isotherm models, namely Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich were used for analysis of the equilibrium data. Based on the results, the Freundlich isotherm was better than other isotherms. The maximum adsorption capacity of the nanohybrid for thorium was 43.7 mg/g. Calculation of thermodynamic parameters showed that the nature of thorium sorption onto the nanohybrid was endothermic and spontaneous. The change of adsorption capacity after five sorption-desorption cycles was less than 20%.

Keywords: Nanohybrid adsorbent, Titanium oxide, Poly vinyl alcohol, Amine groups, Thorium

*email: akeshtkar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۲/۱۶ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۷/۲۸



۱. مقدمه

گسترش صنعت و استفاده‌ی روزافزون از فلزها در صنایع مختلف و هم‌چنین واحدهای تولید مواد اولیه از منابع طبیعی فلزها نظیر معادن، باعث آلوده شدن منابع آبی از فلزهای مختلف می‌شود. از طرفی دیگر، برخی از این فلزها با ارزش هستند و برای کاربردهای مختلف صنعتی استفاده می‌شوند. بنابراین جذب و بازیابی فلزها از پس آب‌های صنعتی از اهمیت بسیاری برخوردار است [۱]. توریم از جمله‌ی عنصرهای شیمیایی پرتوزا است که به وفور در طبیعت یافت می‌شود به طوری که فراوانی آن نسبت به اورانیم در پوسته‌ی زمین ۳ تا ۴ برابر بیشتر تخمین زده می‌شود. این عنصر هم‌چنین محصول جانبی فرایند استخراج عنصرهای خاکی نادر از کانی موناژیت است. تولید توریم از طریق فرایندهای کانه‌آرایی سنگ معدن توریم منجر به تولید حجم قابل توجهی پس آب می‌شود که ضرورت دارد قبل از ورود به محیط زیست، عنصرهای سنگین آن از جمله توریم حذف شوند. شیوه‌های معمول برای جداسازی فلزهای سنگین از پس آب صنایع مختلف، شامل استخراج با حلال [۲، ۳]، رسوب گذاری شیمیایی [۴، ۵]، فرایندهای غشایی عبور از صافی و اسمز معکوس [۶]، تبادل یون [۷] و جذب [۸، ۹] هستند. از میان این روش‌های آبی، فرایند جذب به خاطر قابلیت بازیابی جاذب و بازده بالا ارجحیت دارد [۹]. جاذب‌های زیادی برای جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از جمله‌ی این جاذب‌ها می‌توان به نانوجاذب‌های ترکیبی پلی‌مر-اکسید فلزی اشاره کرد [۱۰]. ورود نانوذرات اکسید فلزی به درون ماتریس پلی‌مری به بهبود آنی ویژگی‌های جذب منجر می‌شود. یکی از نانوذراتی که برای جذب فلزهای سنگین استفاده می‌شود نانوذرات تیتانیم اکسید (TiO_2) است که جذب نسبتاً خوبی دارد اما به دلیل این که جداسازی آن از محلول بعد از جذب کاری دشوار است و مقرون به صرفه نیست معمولاً آن را در ماتریس‌های مناسب تثبیت می‌نمایند [۱۱]. از طرف دیگر وجود نیروهای فیزیکی مانند نیروی واندروالس، موجب کلوخه‌ای شدن نانوذرات می‌شود. برای انتقال نانوذرات از حالت کلوخه‌ای به حالتی با پراکندگی یکنواخت از امواج مکانیکی فراآوایی استفاده می‌شود [۱۲]. از نانوجاذب‌های ترکیبی پلی‌مر-اکسید فلزی می‌توان به پلی‌وینیل الکل-سیلیکا برای جذب یون‌های

فلزی از محلول‌های آبی اشاره نمود؛ علت انتخاب این پایه‌ی پلی‌مری بالا بودن خواص جذبی و خواص آب‌دوستی آن است [۹]. برای بهبود خواص جذبی و بازده فرایند جذب با نانوجاذب ترکیبی پلی‌مر-اکسید فلزی، ابتدا سطح نانو ذره‌ی اکسید فلزی را با گروه‌های عاملی مختلف نظیر $-NH_2$ و $-SH$ اصلاح نموده و سپس آن را به پلی‌مر می‌افزایند [۹، ۱۰]. برای مثال از نانوجاذب ترکیبی پلی‌وینیل الکل-تترا اتیل اورتو سیلیکات-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (PVA/TEOS/APTES) برای جذب فلز کادمیم از محلول‌های آبی استفاده شده است که نشان‌دهنده‌ی افزایش قابل توجه بازده جذب پس از اصلاح نانو ذره با گروه عاملی آمین بوده است [۱۰].

در این مطالعه، ابتدا نانوذرات TiO_2 با گروه عاملی آمین (آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان: APTES) اصلاح و سپس نانوذره‌ی اصلاح شده به ماتریس پلی‌مری اضافه شد. هدف این مقاله بررسی میزان جذب توریم از محلول‌های آبی به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی پلی‌وینیل الکل / تیتانیم اکسید / آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (PVA/ TiO_2 /APTES) ساخته شده و هم‌چنین بررسی تأثیر عامل‌های مؤثر بر فرایند جذب بود.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱ مواد

مواد مورد نیاز این پژوهش شامل پلی‌وینیل الکل (با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰)، استون، نانوذرات TiO_2 ، آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، نیتریک اسید (HNO_3) و آب مقطر بود. هم‌چنین محلول‌های یون توریم با حل کردن مقدار مشخصی توریم نترات ۴ آبه در آب مقطر تهیه شد. تمامی مواد استفاده شده دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت‌های معتبر خریداری شده بودند.

۲.۲ روش ساخت نانوجاذب ترکیبی PVA/ TiO_2

ابتدا ۷ گرم پلی‌وینیل الکل در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب با دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، و در مدت ۴ ساعت حل و ۱۲ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا انحلال پلی‌وینیل الکل در آب کامل شود. بدین صورت محلول پلی‌مری آماده شد. سپس درصدهای



شد. برای اندازه‌گیری pH محلول از pH متر (pH lab, Switzerland) و برای تعیین غلظت محلول یون‌های توریم از دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی^(۲) مدل (ICP-AES, Thermo Jarrel Ash, Model Trace Scan) استفاده شد.

۶.۲ آزمایش‌های جذب ناپیوسته

فرایند جذب توریم از محلول‌های آبی به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی ساخته شده، در روش ناپیوسته به صورت تابعی از pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی محلول توریم و دما مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر pH در بازه‌ی ۱ تا ۶، pH اولیه‌ی محلول با محلول نیتریک اسید یا سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار تنظیم شد. آزمایش‌های ناپیوسته در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۱ گرم بر لیتر جاذب و ۵۰ میلی‌لیتر محلول یون فلزی مورد نظر با غلظت اولیه‌ی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و با سرعت هم‌زنی ۲۰۰ دور بر دقیقه انجام شدند. برای بررسی تأثیر زمان تماس آزمایش‌هایی با غلظت اولیه‌ی ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول یون فلزی در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pH بهینه انجام شد و نمونه‌برداری در زمان‌های مشخص به عمل آمد. برای تعیین اثر غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی و دما، غلظت محلول یون فلزی در محدوده‌ی ۳۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تغییر داده شد و ظرفیت جذب برای توریم در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد محاسبه شد. غلظت نهایی محلول‌های یون فلزی از طریق طیف‌سنجی نشر اتمی - پلاسما جفت شده‌ی القایی تعیین شد. ظرفیت جذب جاذب برای توریم چنین محاسبه شد

$$q_e (\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

که در آن، C_0 و C_e به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی محلول توریم برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر، M جرم جاذب خشک برحسب گرم است.

وزنی مختلفی از نانو ذره‌ی تیتانیم اکسید (۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰) به محلول پلی‌مری اضافه شده و به مدت ۲ ساعت در دستگاه فراآوایی قرار داده شد تا نانو ذرات در محلول پلی‌مری به خوبی پخش شوند. آن‌گاه مخلوط همگن در بشقاب دیس سفالی ریخته شد. برای استحکام‌بخشی به جاذب و حذف کامل حلال‌ها، عمل حرارت‌دهی در ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ ادامه یافت. بدین ترتیب نانوجاذب ترکیبی تهیه شد.

۳.۲ اصلاح سطح نانو ذره‌ی TiO_2 با گروه عاملی آمین

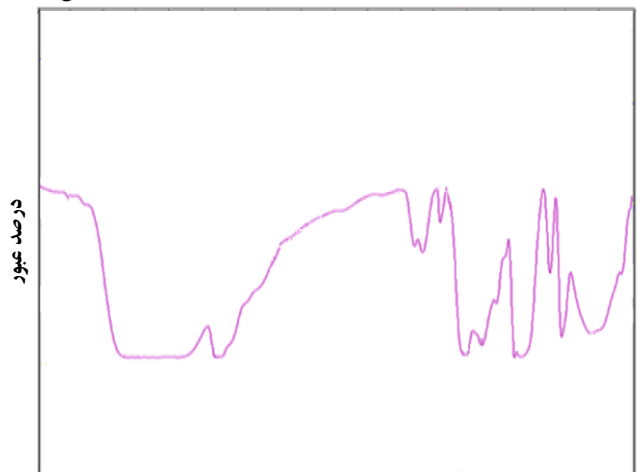
ابتدا ۱ گرم از نانو ذره‌ی TiO_2 به ۱۰ میلی‌لیتر استن اضافه و ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی از APTES در ۱۰ میلی‌لیتر آب حل شد. سپس با استفاده از دستگاه فراآوایی مخلوط نانو ذره در محلول APTES پخش شد تا سطح نانو ذره دارای گروه عاملی آمین شود. آن‌گاه با سانترفوز نانو ذرات از محلول جدا شد و در پایان نانو ذرات اصلاح شده، تحت خلأ به مدت ۴ ساعت خشک و به صورت پودر در آورده شدند [۱۳].

۴.۲ روش ساخت نانوجاذب ترکیبی $\text{PVA}/\text{TiO}_2/\text{APTES}$

ابتدا ۷ گرم پلی‌وینیل الکل در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب با دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در مدت ۴ ساعت حل و ۱۲ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا محلول پلی‌مری آماده شود. سپس ۱/۴ گرم نانو ذره‌ی تیتانیم اکسید اصلاح شده با درصد‌های وزنی مختلف گروه عاملی آمین (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) به محلول پلی‌مری اضافه و به مدت ۲ ساعت در دستگاه فراآوایی قرار داده شد. سپس مخلوط همگن درون بشقاب دیس سفالی ریخته و در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ خشک شد.

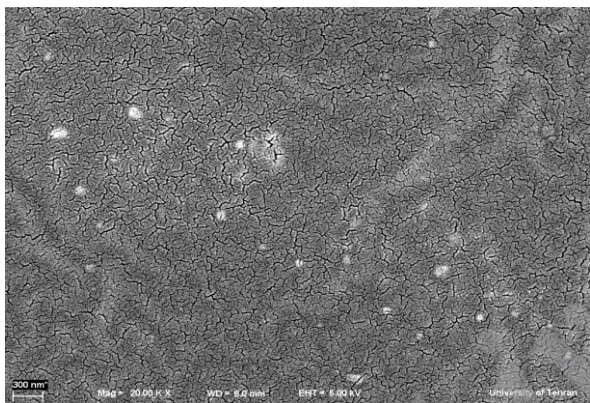
۵.۲ مشخصه‌یابی جاذب‌های تهیه شده

از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوری‌ه‌ی زیرقرمز^(۱) (FTIR) (مدل Vector ۲۲-Bruker Company) در بازه‌ی 4000 cm^{-1} - 400 برای تعیین گروه‌های عاملی جاذب $\text{PVA}/\text{TiO}_2/\text{APTES}$ استفاده شد. ریخت‌شناسی سطح جاذب به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل JEOL JSM-۶۳۸۰ بررسی



عدد موج (cm⁻¹)

شکل ۱. طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES



شکل ۲. ریزنگار الکترونی (SEM) نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES

مشاهده می‌شود، نانوذرات اصلاح شده‌ی تیتانیم اکسید به خوبی در سطح نانوجاذب ترکیبی پراکنده شده‌اند و این نشان‌دهنده‌ی آن است که دستگاه فراآوایی باعث گذار نانوذرات از حالت کلوخه‌ای به حالتی با پراکندگی یکنواخت شده است.

۲.۳ تأثیر مقدار TiO₂ بر ظرفیت جذب جاذب PVA/TiO₂ برای توریم

برای تعیین تأثیر مقدار TiO₂ بر ظرفیت جذب نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂ برای توریم، جاذب با درصدهای وزنی مختلف (۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰) ساخته شد. آزمایش‌های ناپیوسته‌ی جذب با محلول توریم به غلظت اولیه‌ی ۳۰ mg/L و pH برابر ۵ و با مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر انجام شد. نتایج در

۷.۲ تحلیل رگرسیون غیرخطی

در این مطالعه، مدل‌سازی سینتیک فرایند جذب از طریق رگرسیون غیرخطی با استفاده از نرم‌افزار MATLAB انجام شد. هم‌چنین ضریب همبستگی (R^۲) و ریشه‌ی باقی‌مانده‌ی متوسط مربع خطا^(۳) (RMSE) برای بررسی میزان کارایی برازش داده‌های سینتیکی استفاده شد. ریشه‌ی باقی‌مانده‌ی متوسط مربع خطا چنین تعریف می‌شود

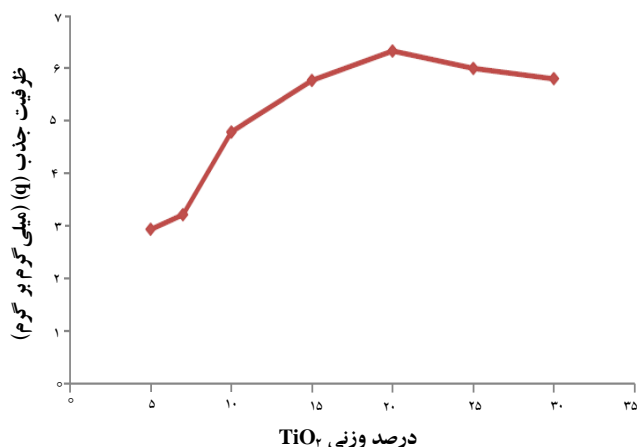
$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{n-2}\right) \sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2} \quad (2)$$

که در آن، q_{i,exp} ظرفیت جذب به دست آمده از آزمایش، q_{i,cal} ظرفیت جذب محاسبه شده از مدل سینتیکی مربوطه و n تعداد نمونه‌های آزمایش شده است. کم‌ترین مقدار RMSE نشان‌دهنده‌ی بهترین نمودار برازش است [۱۴].

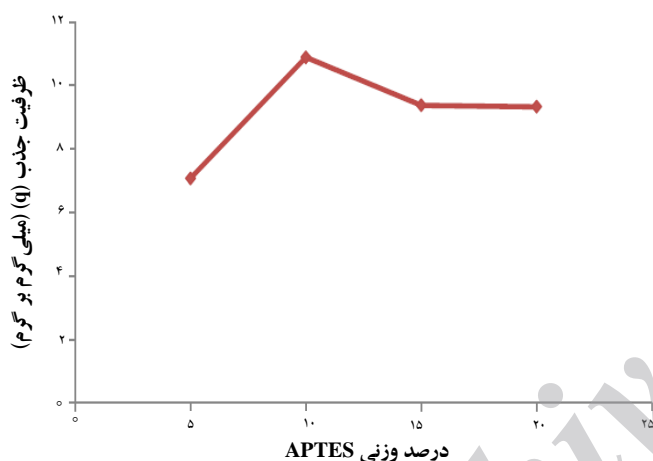
۳. نتایج و بحث

۱.۳ مشخصه‌های جاذب تهیه شده

طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) نانوجاذب PVA/TiO₂/APTES در شکل ۱ ارایه شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در این جاذب، گروه‌های عاملی -OH در محدوده‌ی ۳۱۰۰ تا ۳۶۰۰ cm⁻¹ و در عدد موج ۱۶۳۰ cm⁻¹ ظاهر شده‌اند. قله در عدد موج ۱۴۲۰ cm⁻¹ و محدوده‌ی ۲۸۷۰ تا ۲۹۵۰ cm⁻¹ مربوط به گروه C-H، قله در عدد موج ۱۰۹۳ cm⁻¹ مربوط به گروه C-O و قله در عدد موج ۱۷۱۳ cm⁻¹ مربوط به گروه کربونیل (C=O) بوده است. قله در عدد موج ۱۷۲۰ cm⁻¹ مربوط به گروه Si-OH و محدوده‌ی ۴۵۰ تا ۸۰۰ cm⁻¹ مربوط به Ti-O-Ti است. هم‌چنین قله در عدد موج ۱۵۶۰ cm⁻¹ مربوط به گروه عاملی -NH₂ است که حاکی از افزایش گروه‌های آمین به ساختار نانوجاذب ترکیبی است. نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز نشان داد که گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب گروه‌های -OH، Si-OH، Ti-O-Ti و -NH₂ بوده و سازوکار جذب، عمدتاً از طریق برهم‌کنش یون‌های توریم با گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین موجود روی سطح جاذب است. ریخت‌شناسی سطح نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES در ریزنگار الکترونی (SEM)، شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲



شکل ۳. رابطه‌ی بین درصد وزنی TiO₂ در نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂ و ظرفیت جذب آن برای توریم. (غلظت اولیه‌ی محلول توریم ۳۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی گراد، pH=۵).



شکل ۴. رابطه‌ی بین درصد وزنی APTES در نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂ (۲۰٪)/APTES (۱۰٪) و ظرفیت جذب آن برای توریم. (غلظت اولیه‌ی محلول توریم ۳۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی گراد، pH=۵).

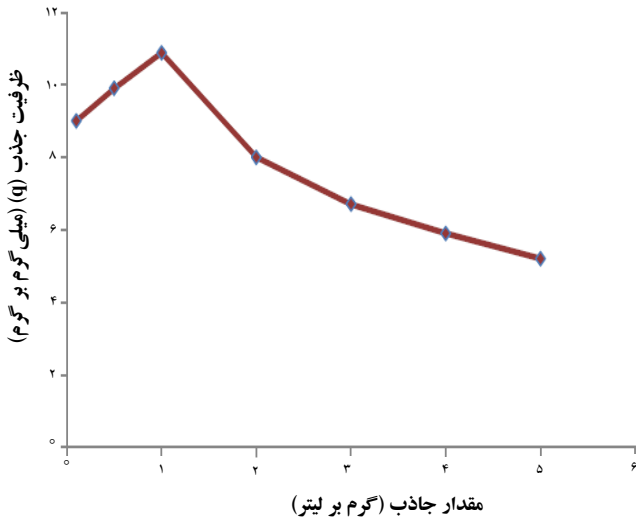
۴.۳ تأثیر pH محیط بر ظرفیت جذب جاذب PVA/TiO₂ (۲۰٪)/APTES (۱۰٪) برای توریم

تأثیر pH بر ظرفیت جذب جاذب PVA/TiO₂ (۲۰٪)/APTES (۱۰٪) برای توریم در بازه‌ی ۱ تا ۶ بررسی و نتایج آن در شکل ۵ آورده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب PVA/TiO₂ (۲۰٪)/APTES (۱۰٪) برای توریم در pH برابر ۵ به دست آمده است. در pH‌های پایین‌تر، گروه‌های عاملی آنیونی نانوجاذب ترکیبی، پروتون‌دار شده و باعث می‌شود تعامل بین گروه‌های عاملی و یون توریم کاهش یابد. هم‌چنین در pH‌های پایین‌تر رقابت بین یون‌های H⁺ با یون فلزی برای اتصال

شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب جاذب برای توریم با افزایش مقدار TiO₂ از ۵ تا ۲۰ درصد وزنی، افزایش یافته است. علت این افزایش آن است که افزودن نانوذرات به ماتریس پلی‌مری به دلیل خواص جذبی بالایی که ذرات TiO₂ دارند منجر به بهبود ویژگی‌های جذب جاذب شده است. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که با افزایش بیش‌تر مقدار نانوذرات TiO₂ در ورای ۲۰ درصد وزنی، ظرفیت جذب جاذب برای توریم کاهش یافته است. دلیل این امر آن است که در مقدارهای خیلی بالای TiO₂، تجمع و تراکم ذرات موجب کلوخه‌ای شدن آن‌ها در اثر وجود نیروهای فیزیکی مانند نیروهای واندروالسی مابین ذرات شده و در نتیجه مساحت سطح ویژه‌ی قابل دسترس کاهش یافته است. این پدیده توسط سایر پژوهش‌گران نیز گزارش شده است [۱۵]. با توجه به نتایج به دست آمده، درصد وزنی بهینه‌ی TiO₂ در جاذب ترکیبی، برای آزمایش‌های بعدی ۲۰ درصد تعیین شد.

۳.۲ تأثیر مقدار APTES بر ظرفیت جذب جاذب PVA/TiO₂ (۲۰٪)/APTES برای توریم

تأثیر درصد وزنی APTES (گروه عاملی آمین) در نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂ (۲۰٪)/APTES بر ظرفیت جذب آن برای یون توریم بررسی و نتایج حاصل از آن در شکل ۴ آورده شد. در این مجموعه از آزمایش‌ها غلظت اولیه‌ی محلول توریم ۳۰ mg/L، pH محیط برابر ۵ و مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر بوده است. همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب جاذب برای توریم با افزایش مقدار APTES تا ۱۰ درصد وزنی افزایش یافته و افزایش بیش‌تر مقدار APTES منجر به کاهش ظرفیت جذب برای توریم شده است. افزایش ظرفیت جذب با افزایش مقدار APTES به دلیل افزایش میزان آب‌دوستی جاذب و در نتیجه دسترسی آسان‌تر یون‌های توریم از محلول به داخل منافذ جاذب است. از طرف دیگر با افزایش مقدار APTES، غلظت گروه‌های عاملی آمین در جاذب افزایش یافته و در نتیجه منجر به افزایش ظرفیت جذب جاذب برای توریم شده است. کاهش ظرفیت جذب جاذب برای توریم در مقدارهای بالاتر APTES به دلیل کاهش اندازه‌ی منافذ جاذب به دلیل مسدود شدن آن‌ها با آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و غیریکنواخت‌تر شدن جاذب هیبریدی بوده است. بنابراین ۱۰ درصد وزنی APTES در نانوجاذب ترکیبی به عنوان مقدار بهینه برای جذب توریم انتخاب شد و آزمایش‌های بعدی جذب با جاذب PVA/TiO₂ (۲۰٪)/APTES (۱۰٪) انجام شد.

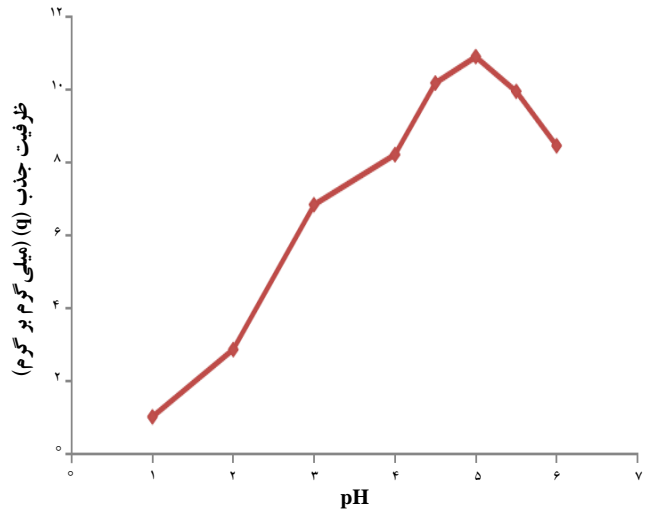


شکل ۶. رابطه‌ی بین مقدار جاذب و ظرفیت جذب آن برای توریم. (غلظت اولیه‌ی محلول توریم ۳۰ میلی گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد، pH=۵).

تجمع و چسبیدن ذرات جاذب به یکدیگر افزایش یافته و در نتیجه سطح ویژه‌ی کل قابل تماس کاهش یافته است. این امر باعث می‌شود تعدادی از جایگاه‌های فعال، غیراشباع باقی مانده و میزان دسترسی یون فلزی به جایگاه‌های فعال باقی مانده‌ی غیراشباع کاهش یابد. بنابراین مقدار ۱ گرم بر لیتر جاذب به عنوان مقدار بهینه‌ی جاذب برای آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

۶.۳ اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم

نتایج اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES برای توریم در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی گراد و در pH بهینه در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب افزایش یافته و با اشغال تمامی جایگاه‌های پیوندی فعال در سطح جاذب، سرعت جذب کاهش یافته است تا نهایتاً به تعادل برسد. شکل ۷ نشان می‌دهد که فرایند جذب توریم شامل دو مرحله است. یک مرحله‌ی سریع اولیه جایی که سرعت جذب زیاد است و دیگری مرحله‌ی ثانویه که سرعت جذب در آن کم است. مرحله‌ی سریع اولیه به علت توانایی بالای جایگاه‌های فعال برای انجام برهم‌کنش با یون‌های توریم موجود در محلول است. این پدیده ممکن است به این حقیقت برگردد که در

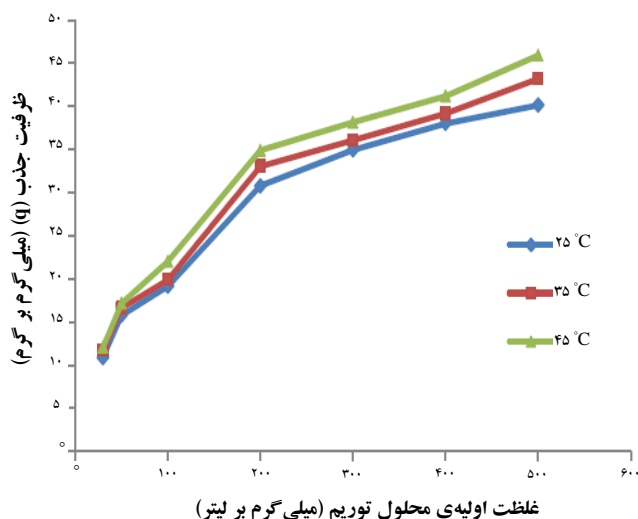


شکل ۵. تغییر ظرفیت جذب نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES برای توریم، با pH محیط. (غلظت اولیه‌ی محلول توریم ۳۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی گراد).

با جایگاه‌های فعال سطحی جاذب افزایش می‌یابد که منجر به جذب اندک توریم به وسیله‌ی جاذب می‌شود. با افزایش pH مقدار بار مثبت بر روی جایگاه‌های پیوندی فعال موجود در سطح جاذب کاهش می‌یابد. کاهش مقدار بار مثبت جاذب، تعامل بین گروه‌های عاملی جاذب و یون فلزی را افزایش داده و منجر به افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌شود. در pHهای بالاتر از ۵ به دلیل هیدرولیز توریم و ایجاد کمپلکس‌های پایدار توریم به شکل $Th_2(OH)_7^{6+}$ ، $Th_3(OH)_8^{5+}$ و $Th_4(OH)_9^{4+}$ [۱۶] که تمایل کم‌تری برای ایجاد پیوند با جایگاه‌های فعال سطحی جاذب دارند، ظرفیت جذب جاذب کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، آزمایش‌های بعدی جذب برای بررسی سایر عامل‌های مؤثر بر فرایند جذب در pH بهینه‌ی ۵ انجام شدند.

۵.۳ تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب آن برای توریم

اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب آن برای توریم در محدوده‌ی ۰/۱ تا ۵ گرم بر لیتر جاذب بررسی و نتایج در شکل ۶ آورده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب جاذب برای توریم در محدوده‌ی زیر ۱ گرم بر لیتر جاذب با افزایش مقدار جاذب به دلیل وجود جایگاه‌های فعال سطحی قابل دسترس کافی افزایش یافته و در محدوده‌ی بالاتر از ۱ گرم بر لیتر با افزایش مقدار جاذب کاهش یافته است زیرا با افزایش مقدار جاذب احتمال



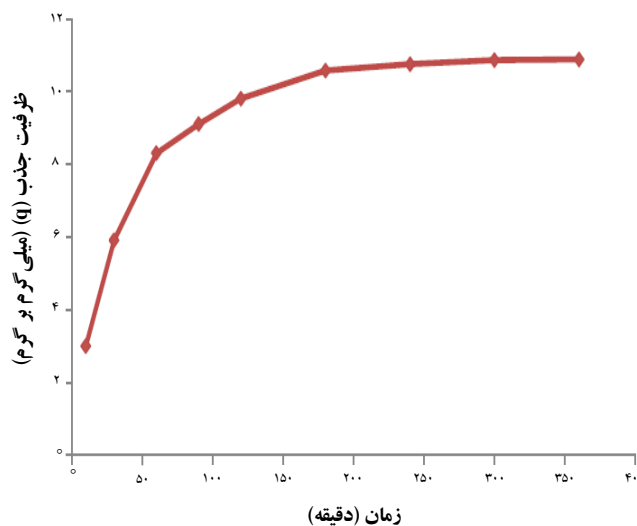
شکل ۸. رابطه‌ی بین ظرفیت جذب نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES و غلظت اولیه‌ی محلول توریم در دماهای مختلف. (مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، pH=۵، زمان تماس ۵ ساعت).

ظرفیت جذب جاذب برای توریم با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول توریم، به تدریج افزایش یافته و با افزایش بیش‌تر غلظت محلول، ظرفیت جذب به مقدار تقریباً ثابتی میل می‌کند. افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول توریم ناشی از افزایش نیروی محرکه‌ی انتقال جرم است. در غلظت‌های بالای محلول عدم تغییر عملی ظرفیت جذب جاذب به دلیل اشباع شدن جای‌گاه‌های فعال جاذب است به طوری که در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول توریم، تقریباً تمام جای‌گاه‌های فعال جاذب اشباع می‌شوند. هم‌چنین از شکل ۸ مشاهده می‌شود که با افزایش دما ظرفیت جذب جاذب برای توریم افزایش می‌یابد که این حساسی از گرماگیر بودن فرایند جذب توریم بر روی نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES است.

۸.۳ مدل‌های سینتیکی

مطالعه‌ی سینتیکی جذب سطحی اطلاعاتی را در مورد مرحله یا مرحله‌های کنترل‌کننده‌ی سرعت در اختیار ما قرار می‌دهد. در حالت کلی می‌توان جذب را به مرحله‌های زیر تقسیم نمود:

- انتقال جزء جذب‌شونده از توده‌ی سیال تا سطح جاذب از طریق نفوذ به درون فیلم مایع ساکن اطراف ذرات جامد (نفوذ خارجی)؛
- انتقال جزء جذب‌شونده از سطح جاذب به مراکز جذب فعال داخلی (نفوذ داخلی یا درون ذره‌ای)؛



شکل ۹. سینتیک جذب یون فلزی توریم با نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES. (غلظت اولیه‌ی محلول توریم ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، pH=۵).

زمان‌های نخستین تمام جای‌گاه‌های فعال سطح جاذب خالی هستند. مرحله‌ی دوم یک مرحله‌ی جذب تدریجی است که به وسیله‌ی سرعت نفوذ یون‌های توریم در داخل خلل و فرج جاذب (نفوذ داخلی) کنترل می‌شود. زمانی را که در آن فرایند جذب به تعادل و حالت اشباع رسیده و مقدار آن با زمان، دیگر تغییر چندانی نمی‌نماید زمان تعادل می‌نامند. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود که فرایند جذب بعد از ۵ ساعت به تعادل می‌رسد و بیش از ۹۰ درصد کل جذب در همان ۱۲۰ دقیقه‌ی اول اتفاق می‌افتد. بعد از ۱۲۰ دقیقه که جای‌گاه‌های فعال سطحی خارجی به اشباع می‌رسد، نیاز به زمان بیش‌تری است تا فرایند جذب توسط جای‌گاه‌های فعال سطحی داخلی انجام پذیرد. بعد از ۵ ساعت تقریباً تمام جای‌گاه‌های سطحی خارجی و داخلی اشباع شده و فرایند جذب توریم با نانوجاذب ترکیبی ساخته شده به تعادل می‌رسد.

۹.۳ تأثیر غلظت اولیه‌ی محلول توریم و دما بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم

اثر غلظت اولیه‌ی محلول توریم بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم، در گستره‌ی غلظتی ۳۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۸ ارایه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود،



که در آن، D_1 و D_2 برحسب میلی گرم بر لیتر، ثابت‌های نشان‌دهنده مرحله‌ی سریع و کند واکنش، K_{D1} و K_{D2} برحسب بر دقیقه ثابت‌های مربوط به سازوکار کنترل‌کننده، m_{ads} مقدار جاذب برحسب گرم بر لیتر است. پارامترهای مدل‌های سینتیکی پیش‌گفته که از طریق رگرسیون غیرخطی آن‌ها با کمک داده‌های تجربی به دست آمده‌اند در جدول ۱ آورده شده‌اند. با مقایسه‌ی مقدارهای R^2 و RMSE این مدل‌ها، مشاهده می‌شود که مدل دونمایی از دو مدل دیگر بهتر بوده $R^2=0.999$ و $R^2=0.994$ (RMSE=0.074) و نشان‌دهنده‌ی این است که هر دو پدیده‌ی نفوذ داخلی و نفوذ خارجی در جذب توریم به وسیله نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES مؤثر هستند و فرایند جذب شامل دو مرحله‌ی سریع و کند است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که برازش مدل شبه مرتبه‌ی دوم بهتر از مدل شبه مرتبه‌ی اول بوده است که نشان‌دهنده‌ی آن است که شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است.

۹.۳ هم‌دمای تعادلی جذب

مطالعه‌ی هم‌دمای جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرایندهای جذب امری اساسی است. بنابراین داده‌های تعادلی جذب توریم به وسیله نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES با استفاده از سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دوبین - رادشکویچ به صورت خطی مدل‌سازی شد. در مدل لانگمویر فرض بر این است که یک مولکول جذب‌شونده تنها یک مرکز جذب را اشغال می‌کند و مولکول‌های جذب شده هیچ برهم‌کنشی با یک‌دیگر ندارند. بدین ترتیب جذب مولکول اول هیچ اثری بر جذب مولکول‌های بعدی نخواهد گذاشت. این مدل یک معادله‌ی دو پارامتری است که در آن فرض می‌شود جاذب دارای سطح همگن با انرژی‌های یکنواخت از جای‌گاه‌های فعال است. مدل هم‌دمای خطی لانگمویر چنین توصیف می‌شود

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (6)$$

- اتصال جزء جذب‌شونده به مراکز جذب (واکنش شیمیایی). در این مطالعه برای بررسی مرحله کنترل‌کننده‌ی سرعت، داده‌های سینتیکی جذب توریم به وسیله نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و دونمایی^(۴) مدل‌سازی شد. مدل شبه مرتبه‌ی دوم و مدل شبه مرتبه‌ی اول واکنش شیمیایی را به عنوان مقاومت اصلی در مرحله‌های مختلف جذب در نظر می‌گیرند؛ با این تفاوت که در مدل شبه مرتبه‌ی اول شدت پر شدن مراکز جذب به صورت خطی متناسب با تعداد مراکز خالی (نیروی محرکه‌ی جذب) است ولی در مدل شبه مرتبه‌ی دوم شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی متناسب است. این مدل‌ها چنین توصیف می‌شوند

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3) \quad \text{(مدل شبه مرتبه‌ی اول)}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4) \quad \text{(مدل شبه مرتبه‌ی دوم)}$$

که در آن‌ها، q_t (mg g^{-1}) و q_e (mg g^{-1}) به ترتیب، ظرفیت‌های جذب جاذب برای توریم در زمان t و زمان تعادل، $k_1 \text{ min}^{-1}$ مقدار ثابت مدل شبه مرتبه‌ی اول و k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) مقدار ثابت مدل شبه مرتبه‌ی دوم است [۱۷].

در مدل سینتیکی دونمایی پدیده‌ی نفوذ به عنوان مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت در فرایند جذب است. این مدل شامل دو مرحله‌ی مجزا است، مرحله‌ی اول، مرحله‌ی سریع جذب است که در آن نفوذ خارجی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت کلی جذب است و مرحله‌ی دوم، مرحله‌ی کند جذب است که در آن، نفوذ داخلی یون‌های فلزی به درون جاذب، مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت کلی فرایند جذب است [۱۸]. این مدل چنین توصیف می‌شود

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2} t) \quad (5) \quad \text{(مدل دونمایی)}$$

جدول ۱. مقدارهای پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب توریم به وسیله نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES

D_1 (mg L^{-1})	K_{D1} (min^{-1})	D_2 (mg L^{-1})	K_{D2} (min^{-1})	K_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	K_2 (min^{-1})	q (mg g^{-1})	RMSE	R^2	مدل
					0.025	10.67	0.228	0.991	شبه مرتبه‌ی اول
				0.003		12.11	0.225	0.994	شبه مرتبه‌ی دوم
581	0.014	540	0.051			10.96	0.074	0.999	دونمایی



سطح همگن و ناهمگن به کار رود. مدل هم‌دمای خطی دوبین رادشکوئچ چنین توصیف می‌شود [۲۰]

$$\ln(q_e) = \ln q_{DR} - B_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

که در آن، B_{DR} ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) ثابت هم‌دمای دوبین رادشکوئچ مربوط به انرژی جذب، q_{DR} (mmol g^{-1}) ثابت معادله و ε پتانسیل جذب پولانی است که چنین تعریف می‌شود

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (10)$$

که در آن، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T دمای مطلق برحسب کلوین است. برای تعیین سازوکار جذب به کمک هم‌دمای دوبین رادشکوئچ، می‌توان از پارامتر E استفاده کرد. پارامتر E (KJ mol^{-1}) نشان‌دهنده‌ی تغییر انرژی آزاد مورد نیاز برای انتقال یک مول جذب‌شونده از فاصله‌ی بی‌نهایت در محلول به سطح جذب است. پارامتر E را می‌توان چنین محاسبه نمود

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} B_{DR}} \quad (11)$$

هنگامی که E کوچک‌تر از ۸ باشد، جذب فیزیکی سازوکار غالب خواهد بود؛ این در حالی است که اگر مقدار E بین ۸ تا ۱۶ باشد، تبادل یون سازوکار غالب است [۲۱].

نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های تعادلی با سه مدل هم‌دمای فروندلیچ، لانگمویر، دوبین-رادشکوئچ در دماهای مختلف نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل هم‌دمای فروندلیچ نسبت به دو مدل دیگر بهتر برازش شده است (جدول ۲)، بنابراین، سطح نانو جاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES ناهمگن و با انرژی‌های نایک‌نواخت از جای‌گاه‌های فعال است. در شکل ۹ داده‌های تعادلی جذب توریم با نتایج حاصل از مدل فروندلیچ در دماهای مختلف مقایسه شده است. همان‌طور که در جدول ۲

که در آن، q_m (mg g^{-1}) و K_L (L mg^{-1}) ثابت‌های لانگمویر هستند که به ترتیب، به حداکثر میزان جذب تک لایه و انرژی جذب مرتبط هستند. K_L معرف میزان تمایل به برقراری پیوند بین جاذب و جذب‌شونده‌ی به خصوص در غلظت‌های پایین است و هر چه مقدار آن بیش‌تر باشد، جاذبه بین جزء جذب‌شونده و جاذب بیش‌تر است. هم‌چنین در این رابطه q_e (mg g^{-1}) و C_e (mg L^{-1}) به ترتیب، نشان‌دهنده‌ی ظرفیت جذب تعادلی جاذب و غلظت تعادلی جزء جذب‌شونده هستند. برای بررسی مطلوب بودن فرایند جذب، پارامتر تعادلی بدون بعد R_L چنین تعریف می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

که در آن، C_0 (mg L^{-1}) حداکثر غلظت اولیه‌ی جزء جذب‌شونده است. اگر R_L از یک بزرگ‌تر باشد، جذب نامطلوب و اگر $0 < R_L < 1$ باشد جذب مطلوب است [۱۹].

هم‌دمای فروندلیچ، جذب بر روی سطح ناهمگن را توصیف می‌کند. در این مدل فرض بر این است که سطح جاذب دارای مراکز جذب با انرژی و یا به عبارت دیگر با تمایل متفاوت است و در ابتدا مراکز جذب انرژی-بالا پر شده و سپس سایر مراکز جذب به ترتیب انرژی‌شان پر می‌شوند. مدل هم‌دمای خطی فروندلیچ چنین توصیف می‌شود

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n) \ln(C_e) \quad (8)$$

که در آن، K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{-1/n}$) ثابت فروندلیچ مرتبط با ظرفیت جذب، و $1/n$ ثابت بدون بعد فروندلیچ است. هر اندازه n بزرگ‌تر از یک باشد نیروی جاذبه بین جاذب و جذب‌شونده به همان اندازه قوی‌تر خواهد بود [۱۹].

هم‌دمای دوبین رادشکوئچ در محدوده‌ی غلظت‌های پایین معتبر است و می‌تواند برای توصیف جذب بر روی هر دو نوع



می‌شود. هم‌چنین انرژی آزاد جذب محاسبه شده از مدل دوبینین-رادشکوچ برای توریم نشان داد که سازوکار جذب توریم از نوع جذب فیزیکی است زیرا مقادیر E مدل در هر سه دمای مورد مطالعه قرار گرفته کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول است. از ایزوترم لانگمویر مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب برای فلز توریم ۴۳٫۷ میلی‌گرم بر گرم است. این مقدار در محدوده‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی به دست آمده به وسیله‌ی دیگر پژوهش‌گران برای توریم است (جدول ۳).

۱۰.۳ پارامترهای ترمودینامیکی فرایند

پارامترهای ترمودینامیکی نقش اساسی در فرایند جذب دارند و می‌توانند اطلاعات مهمی در مورد سازوکار فرایند جذب و خودبه‌خودی بودن آن در اختیار ما قرار دهند. برای محاسبه‌ی پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب، ابتدا واکنش تعادلی جذب به صورت زیر در نظر گرفته شد



که در آن B معرف مراکز جذب، M معرف یون فلزی و BM نشان‌دهنده‌ی یون جذب شده بر روی جاذب است. ثابت تعادل این واکنش (K_C) را می‌توان به صورت زیر تعریف و از آن برای محاسبه‌ی تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) استفاده نمود

$$K_C = \lim_{c_{el} \rightarrow 0} \frac{C_{es}}{C_{el}} \quad (13)$$

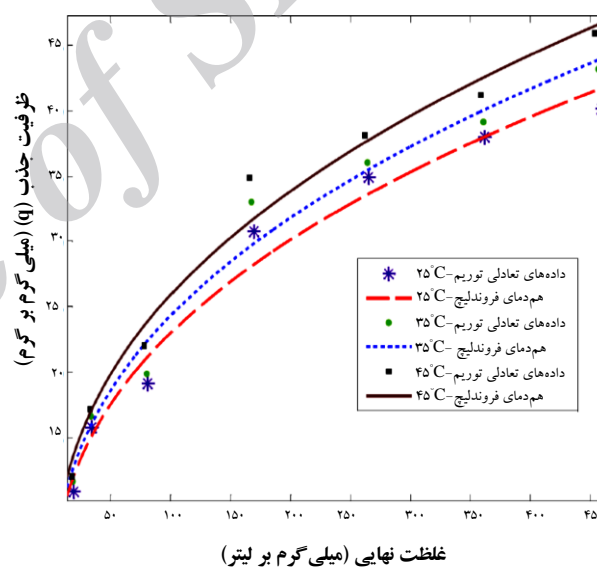
$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_C) \quad (14)$$

جدول ۳. مقایسه‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب‌های مختلف برای توریم

جاذب	ظرفیت جذب برای توریم (mg g^{-1})	مرجع
مزولیت	۱۰٫۹	[۱]
پلی‌آکریل آمید-آلومینوسیلیکات	۴۸٫۷	[۲۲]
پلی‌آکریلو نتریل-زنولیت	۹٫۳	[۲۳]
هیدروژل پلی ۴-وینیل پیریدین	۶۴٫۹	[۲۴]
کامپوزیت پلی متاکریلیک اسید-کیتوزان-بتونیت	۱۱۰	[۲۵]
پلی‌وینیل الکل-تیتانیم اکسید-آمینوپروپیل تری انوکسی سیلان	۴۳٫۷	کار حاضر

جدول ۲. مقادیر پارامترهای هم‌دمای جذب توریم به وسیله نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES در سه دمای مختلف

هم‌دمای لانگمویر			
دما	R_L	K_L (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})
۲۵ °C	۰٫۹۶۳	۰٫۰۱۹	۳۹٫۳۷
۳۵ °C	۰٫۹۵۲	۰٫۰۲۱	۴۰٫۴۷
۴۵ °C	۰٫۹۷۰	۰٫۰۲۰۵	۴۳٫۶۷
هم‌دمای فروندلیچ			
دما	R^T	n	K_F (mg g^{-1})
۲۵ °C	۰٫۹۸۲	۲٫۴۳۲	۳٫۴۰۹
۳۵ °C	۰٫۹۷۹	۲٫۴۸۳	۳٫۷۶۲
۴۵ °C	۰٫۹۸۵	۲٫۴۵۸	۳٫۹۲۱
هم‌دمای دوبینین رادشکوچ			
دما	R^T	E (KJ mol^{-1})	B_{DR} ($\text{mol}^T \text{J}^T * 10^4$)
۲۵ °C	۰٫۹۲۴	۴٫۹۶	۳٫۱۸۵
۳۵ °C	۰٫۹۱۲	۴٫۰۵	۳٫۰۴۵
۴۵ °C	۰٫۹۳۳	۴٫۰۳	۳٫۰۷۲



شکل ۹. مقایسه‌ی هم‌دمای فروندلیچ با داده‌های تعادلی جذب توریم در دماهای مختلف. (مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، pH=۵، زمان تماس ۵ ساعت.)

مشاهده می‌شود، مقادیر بزرگ‌تر از یک n برای توریم در معادله‌ی فروندلیچ در هر سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان‌دهنده‌ی میل بالای جذب این فلز به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی تهیه شده است. هم‌چنین این موضوع مجدداً با افزایش پارامتر K_L معادله‌ی لانگمویر با افزایش دما مشاهده



بالا تر بودن انرژی آب‌زدایی است که این امر نشان‌دهنده‌ی بالا بودن انحلال‌پذیری یون فلزی در آب است. مثبت بودن تغییرهای انتروپی بیان‌گر تمایل به بی‌نظمی بیش‌تر در سطح تماس جاذب و یون فلزی است؛ این در حالی است که تثبیت یون فلزی روی سطح جاذب از آزادی یون فلزی می‌کاهد. باید دقت کرد که در برخی از فرایندها مانند تبادل یون، یون‌های فلزی می‌توانند پس از جذب شدن بر روی سطح جاذب به محلول بازگردند. این امر موجب افزایش بی‌نظمی کلی سیستم می‌شود [۲۶]. سازوکار فرایند جذب را می‌توان با توجه به مقدار ΔG نیز بررسی نمود. مقدار بین صفر تا -20 کیلوژول بر مول تغییر انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی و بین -80 تا -400 کیلوژول بر مول نشان‌دهنده‌ی جذب شیمیایی است. هم‌چنین مقدار بین -20 تا -80 کیلوژول بر مول ΔG نشان‌دهنده‌ی این است که فرایند جذب انجام شده ترکیبی از جذب‌های فیزیکی و شیمیایی است. علاوه بر ΔH ، ΔG نیز می‌تواند تعیین‌کننده‌ی سازوکار جذب باشد. از این دیدگاه، مقدار بین 2 تا 21 کیلوژول بر مول تغییر انتالپی فرایند جذب نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی، بین 80 تا 200 کیلوژول بر مول نشان‌دهنده‌ی جذب شیمیایی است [۲۳].

پارامترهای ترمودینامیکی جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی عامل‌دار شده PVA/TiO₂/APTES در جدول ۴ آورده شده است. مقدار مثبت تغییر انتالپی نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی است. مقدار منفی بین صفر تا -20 کیلوژول بر مول تغییر انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی و خودبه‌خودی بودن فرایند جذب توریم است. تغییر انرژی آزاد گیبس با افزایش دما منفی‌تر شده که این موضوع نشان‌دهنده‌ی میل بالای نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES برای جذب توریم در دماهای بالاتر است. تغییر مثبت آنتروپی برای فرایند جذب توریم نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در لایه مرزی جامد-محلول است.

که در آن‌ها، C_{el} و C_{es} نشان‌دهنده‌ی غلظت تعادلی یون فلزی برحسب میلی‌گرم بر لیتر، به ترتیب، در جاذب و در محلول است. طبق معادله‌ی ۱۳ مقدار K_C در دماهای مختلف از رسم داده‌های تجربی C_{es}/C_{el} برحسب C_e به دست می‌آید. مقدارهای منفی ΔG بیان‌گر خودبه‌خودی بودن و امکان‌پذیری فرایند موردنظر است و هر چه این مقدار منفی، قدر مطلق بزرگ‌تری داشته باشد، آن فرایند مطلوب‌تر خواهد بود. از آن‌جایی که ΔG برابر است با

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

رابطه‌ی ترمودینامیکی وانتروف چنین به دست می‌آید

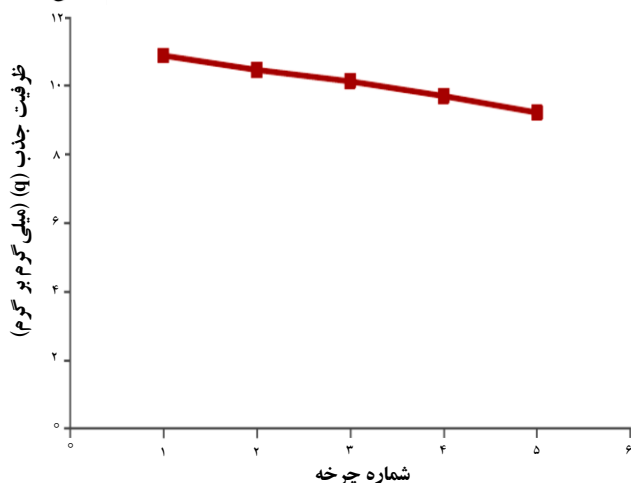
$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (16)$$

با رسم نمودار وانتروف $\ln(K_C)$ برحسب $1/T$ می‌توان پارامترهای ترمودینامیکی را به دست آورد. طبق معادله‌ی ۱۶، تغییر انتالپی جذب (ΔH) به کمک شیب خط و تغییر انتروپی جذب (ΔS) به کمک عرض از مبدأ نمودار وانتروف به دست می‌آید.

گرماگیری یا گرمایی یک فرایند با تغییرهای انتالپی آن سنجیده می‌شود؛ به طوری که اگر ΔH منفی باشد آن فرایند گرمازا و اگر ΔH مثبت باشد آن فرایند گرماگیر خواهد بود. برای جذب شدن، ابتدا یون فلزی باید شکل آب پوشیده‌ی خود را بشکند که به آن آب‌زدایی گفته می‌شود. سپس باید در خلل و فرج‌های جاذب نفوذ کرده و با سطح جاذب اتصال برقرار کند. مرحله‌ی آب‌زدایی یک فرایند گرماگیر است و برای انجام آن نیاز است تا یون آب پوشیده انرژی دریافت کند. این در حالی است که فرایند اتصال یون به سطح جاذب یک فرایند گرمازا است. در نتیجه گرماگیر یا گرمازا بودن فرایند جذب به مقدار گرماگیری آب‌زدایی و مقدار گرمایی اتصال یون به سطح جاذب وابسته است. گرماگیر بودن فرایند جذب نشان‌دهنده‌ی

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES

ΔG (KJ mol ⁻¹)			ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	K_C		
۴۵ °C	۳۵ °C	۲۵ °C			۴۵ °C	۳۵ °C	۲۵ °C
-۷,۶۲۲	-۶,۳۰۶	-۵,۶۵۴	۰,۰۷۱	۱۵,۳۳۱	۱۷,۸۶۵	۱۱,۷۱۰	۹,۷۹۶



شکل ۱۰. رابطه‌ی بین ظرفیت جذب نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES برای توریم، و تعداد دور جذب و واجذب. (غلظت اولیه‌ی محلول توریم ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، pH=۵.

جای گاه‌های فعال است. هم‌چنین از مدل لانگمویر جذب بیشینه‌ی جاذب برای توریم ۴۳/۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مقدارهای بزرگ‌تر از یک n در معادله‌ی فروندلیچ برای جذب توریم در هر سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان‌دهنده‌ی میل بالای نانوجاذب ترکیبی تهیه شده برای جذب توریم است. هم‌چنین افزایش مقدار پارامتر K_L معادله‌ی لانگمویر با افزایش دما نشان‌دهنده‌ی میل بالای نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES در دماهای بالاتر برای جذب توریم است. هم‌چنین انرژی آزاد جذب محاسبه شده از مدل دوینین-رادشکوویچ نشان داد که سازوکار جذب توریم از نوع فیزیکی است. مقدارهای مثبت تغییر انتالپی و تغییر آنتروپی به ترتیب، نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب و افزایش بی‌نظمی در لایه‌ی مرزی جامد-محلول است. مقدارهای منفی تغییر انرژی آزاد گیبس، خودبه‌خودی بودن فرایند جذب توریم بر روی جاذب را نشان داد. مقدارهای واقع در محدوده‌ی صفر تا ۲۰- کیلوژول بر مول تغییر انرژی آزاد گیبس فرایند جذب مجدداً سازوکار جذب فیزیکی برای فرایند جذب توریم را تأیید کرد. تغییر نه چندان زیاد ظرفیت جذب جاذب تهیه شده، پس از ۵ بار استفاده شدن نشان‌دهنده‌ی اقتصادی بودن استفاده از آن برای حذف توریم از محلول‌های آبی بود.

۱۱.۳ بازیابی نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES

از آن جایی که بازیابی جاذب از لحاظ اقتصادی بسیار مهم است، مطالعه‌های جذب-واجذب برای ۵ بار متوالی تکرار و نتایج آن در شکل ۱۰ آورده شد. شوینده‌های زیادی در مرجع‌های مختلف استفاده شده است؛ در این پژوهش از HNO₃/HCl به علت بازده بالای واجذب استفاده شد [۲۷]. مرحله‌ی واجذب یون‌های توریم از نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES به وسیله‌ی محلول ۰/۱ M HCl / ۰/۵ M HNO₃ با نسبت حجمی یکسان و در مدت ۴ ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب جاذب برای توریم بعد از ۵ دور جذب-واجذب کم‌تر از ۲۰ درصد کاهش یافت که بیان‌گر این موضوع است که جاذب تهیه شده می‌تواند برای چندین بار بدون تغییر قابل توجه در ظرفیت جذب، مورد استفاده قرار گیرد.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES تهیه شده از اختلاط ذرات اکسید فلزی اصلاح شده با گروه‌های آمین در ماتریس پلی‌مری با عملیات ریخته‌گری تهیه شد. طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) جاذب PVA/TiO₂/APTES نشان داد که گروه عاملی آمین روی جاذب به خوبی نشانده شده بود. آزمایش‌های جذب ناپیوسته‌ی توریم، نشان داد که ظرفیت جذب جاذب برای توریم تابعی از مقدار TiO₂ و APTES در جاذب، pH محیط، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی و دما است. ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب برای توریم با مقدار TiO₂ و APTES به ترتیب، برابر با ۲۰ و ۱۰ درصد وزنی به دست آمد. هم‌چنین مشاهده شد که pH بهینه برای جذب توریم برابر ۵ بوده و تعادل در مدت ۵ ساعت به دست می‌آید. مدل‌سازی سینتیک جذب نشان داد که هر دو پدیده‌ی نفوذ داخلی و نفوذ خارجی در جذب توریم به وسیله‌ی نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES نقش اساسی دارند و فرایند جذب شامل دو مرحله‌ی سریع و کند است. مدل‌سازی هم‌دماهای جذب نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل هم‌دمای فروندلیچ نسبت به مدل‌های لانگمویر و دوینین رادشکوویچ بهتر برازش می‌شود. بنابراین سطح نانوجاذب ترکیبی PVA/TiO₂/APTES ناهمگن با انرژی‌های نایک‌نواخت از



1. Fourier transform infrared spectroscopy
2. Inductivity coupled plasma

3. Residual root mean square error
4. Double-exponential kinetic model

- [1] P. Sharma, R. Tomar, Synthesis and application of an analogue of mesolite for the removal of uranium (VI), thorium(IV), and europium(III) from aqueous waste, *Micropore. Mesopore. Mater.* 116 (2008) 641-652.
- [2] A. Borowiak-Resterna, R. Cierpiszewski, K. Prochaska, Kinetic and equilibrium studies of the removal of cadmium ions from acidic chloride solutions by hydrophobic pyridinecarboxamide extractants, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 828-833.
- [3] F.A. Aydin, M. Soylak, Solid phase extraction and preconcentration of uranium (VI) and thorium (IV) on duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma spectrometric determination, *Talanta*, 72 (2007) 187-192.
- [4] M. Soylak, N.D. Erdogan, Copper(II)-rubeanic acid coprecipitation system for separation-preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1035-1041.
- [5] O.D. Uluzozlu, M. Tuzen, D. Mendil, M. Soylak, Coprecipitation of trace elements with Ni^{2+} /2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 1032-1037.
- [6] B.Yu. Kornilovich, I.A. Kovalchuk, G.N. Pshinko, E.A. Tsapyuk, A.P. Krivoruchko, Water purification of uranium by the method of ultrafiltration, *J. Water Chem. Technol.* 22 (2000) 43-47.
- [7] A.M. Shoushtari, M. Zargaran, M. Abdouss, Preparation and characterization of high efficiency ion-exchange cross linked acrylic fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 2202-2209.
- [8] S.D. Yusan, S. Akyil, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions by akaganeite, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 388-395.
- [9] S. Wu, F. Li, H. Wang, L. Fu, B. Zhang, G. Li, Effects of poly (vinyl alcohol) (PVA) content on preparation of novel thiol-functionalized mesoporous PVA/SiO₂ composite nanofiber membranes and their application for adsorption of heavy metal ions from aqueous solution, *Polymer*, 51 (2010) 6203-6211.
- [10] M. Irani, A.R. Keshtkar, M.A. Mousavian, Removal of cadmium from aqueous solution using mesoporous PVA/TEOS/APTES composite nanofiber prepared by sol-gel/electrospinning, *Chem. Eng. J.* 200-202 (2012) 192-201.
- [11] F. Rashidi, R.S. Sarabi, Z. Ghasemi, A. Seif, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO₂, *Superlattices and Microstructures*, 48 (2010) 577-591.
- [12] B. Bittmann, F. Hauptert, A.K. Schlarb, Preparation of TiO₂/epoxy nanocomposites by ultrasonic dispersion and their structure property relationship, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 120-126.
- [13] Sh. Mallakpoura, A. Baratia, Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 71 (2011) 391-398.
- [14] S.C. Tsai, K.W. Juang, Comparison of linear and non-linear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 243 (2000) 741-746.
- [15] T. Uragami, S. Yanagisawa, T. Miyata, Water/Ethanol Selectivity of New Organic-Inorganic Hybrid Membranes Fabricated from Poly(vinyl alcohol) and an Oligosilane, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 756-764.
- [16] L. Cromieres, V. Moulin, B. Fourest, R. Guillaumont, E. Giffaut, Sorption of thorium onto hematite colloids, *Radiochim. Acta* 82 (1998) 249-256.



- [17] G.D. Sheng, D.D. Shao, X.M. Ren, X.Q. Wang, J.X. Li, Y.X. Chen, X.K. Wang, Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 505-516.
- [18] N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica, isotherms and kinetic models, *Water Res.* 37 (2003) 3079-3086.
- [19] X. Zhao, G. Zhang, Q. Jia, Ch. Zhao, W. Zhou, W. Li, Adsorption of U(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cd(II) from aqueous solution by poly (aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups (PEK-L): Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 152-158.
- [20] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21 (1942) 1351-1362.
- [21] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA (1962).
- [22] D. Baybaş, U. Ulusoy, The use of polyacrylamide-aluminosilicate composites for thorium adsorption, *Appl. Clay. Sci.* 51 (2011) 138-146.
- [23] A.K. Kaygun, S. Akyil, Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 357-362.
- [24] O. Ozay, S. Ekici, N. Aktas, N. Sahiner, P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO_2^{+2} and Th^{+4} from aqueous environments, *J. Environ. Management*, 92 (2011) 3121-3129.
- [25] T.S. Anirudhan, S. Rijith, A.R. Tharun, Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 368 (2010) 13-22.
- [26] G. Vukovic, A. Marinkovic, M. Colic, M. Ristic, R. Aleksic, A. Peric-Grujic, P. Uskokovic, Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 238-248.
- [27] M. Irani, A.R. Keshtkar, M.A. Mousavian, Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution by PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 251-259.