



استفاده از روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی پارامترهای فرایند جذب توریم بر روی نانوذرات تیتانوسیلیکات عامل‌دار شده با گروه آمینه

پیمان منوچهری^۱، سعید علمدار میلانی^{۲*}، حسین ابوالقاسمی^۱

۱. دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵، تهران-ایران
۲. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران.
*Email: salamdar@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۸/۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۱۰/۱۶

چکیده

توانایی نانوذرات تیتانوسیلیکات ساخته‌شده به‌روش آب‌گرمایی و عامل‌دار شده با گروه عاملی آمینه (TiSiNH_2) برای جذب یون‌های توریم (IV) از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته بررسی شد. اثر چهار متغیر مستقل فرایندی شامل pH محلول، غلظت اولیه‌ی توریم (IV)، مقدار جاذب و دما با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بر پایه‌ی طرح مرکب مرکزی (CCD) مورد ارزیابی قرار گرفت. اعتبار مدل درجه‌ی دوم با استفاده از ضریب تعیین بررسی شد. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که میزان جذب توریم (IV) تحت شرایط بهینه، 83.04 mg g^{-1} میلی‌گرم بر گرم است. نتایج مدل سازی نشان داد که داده‌های تجربی سینتیک جذب توریم، به‌وسیله‌ی مدل دینمایی بهتر برازش می‌شوند و ایزوترم لانگمویر داده‌های تجربی تعادلی جذب را به خوبی توصیف می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب TiSiNH_2 برای توریم به‌وسیله‌ی ایزوترم لانگمویر 87.71 mg g^{-1} تخمین زده شد.

کلیدواژه‌ها: جذب توریم، تیتانوسیلیکات، عامل‌دار شده، روش سطح پاسخ، طرح مرکب مرکزی.

Use of response surface methodology for optimizing process parameters of thorium adsorption on amino-functionalized titanosilicate nanoparticles

P. Manouchehri¹, S.A. Milani^{2*}, H. Abolghasemi¹

1. Faculty of Chemical 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: 14893-836, Tehran – Iran

Research Article

Received 24.10.2020, Accepted 5.1.2021

Abstract

The ability of amino-functionalized hydrothermally synthesized titanosilicate nanoparticles (TiSiNH_2) was investigated for the adsorption of Th(IV) from aqueous solutions in batch mode. The effects of four process-independent variables including pH, initial metal concentration, sorbent amount, and temperature were investigated using response surface methodology (RSM) based on central composite design (CCD). The accuracy of model was verified by coefficient of determination. The results of optimization showed that the sorption capacity of TiSiNH_2 for Th(IV) under optimal conditions was 83.04 mg g^{-1} . The results of modeling showed that, experimental data of adsorption capacity of sorbent for Th(IV) were better fitted with double exponential kinetic model and Langmuir isotherm can describe the equilibrium data well. The maximum adsorption capacity of TiSiNH_2 for Th(IV) was estimated to be 87.71 mg g^{-1} by Langmuir isotherm.

Keywords: Adsorption of thorium, Titanosilicate, Functionalized, Response surface methodology (RSM), Central composite design (CCD)



۱. مقدمه

توریم (IV)، را با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مدل‌سازی و داده‌های سینتیکی جذب توریم را با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، نفوذ درون‌ذره‌ای و دونمایی مقایسه می‌کند.

۲. بخش تجربی

۱.۲ مواد

تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS؛ ۹۸/۰٪)، تیتانیوم ایزوپروپوکسید (TIPT؛ ۹۹/۹۹٪)، سدیم هیدروکسید (NaOH؛ ۹۹/۹٪)، و ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) ساخت شرکت مرک بودند. محلول ذخیره‌ی توریم (1000 mg L^{-1}) با استفاده از مقدار مناسب از H_2O ، $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (مرک) در آب بدون یون تهیه و به روش رقیق‌سازی متوالی، از آن محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف تهیه شد. برای تنظیم pH محلول از محلول‌های رقیق NaOH و HNO_3 استفاده شد.

۲.۲ دستگاه‌وری

برای تعیین ساختار جاذب، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده، با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل PW1800 ثبت شد. اندازه و سطح ویژه‌ی ذرات جاذب، با استفاده از تخلخل‌سنج کوانتوکروم^۲ مدل Nova Win2 تعیین شد. گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب با استفاده از طیف‌نمایی تبدیل فوری‌هی زیرقرمز (Thermo Scientific, Nicolet IR100) در گستره‌ی $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ بررسی شد. از pH متر مدل مترآهم ۷۴۴ برای اندازه‌گیری pH محیط واکنش بهره گرفته شد. غلظت محلول توریم در قبل و بعد از هر آزمایش جذب، توسط طیف‌سنج نشر نوری- پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی- ۲۲۰ واریان اندازه‌گیری شد.

۳.۲ ساخت جاذب

۳/۵۳ میلی‌لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات به‌عنوان منبع سیلیکات، ۳/۴۴ میلی‌لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکسید به‌عنوان منبع تیتانیوم در یک بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری به ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱۲/۶۴ گرم سدیم هیدروکسید افزوده شد و پس از ۱ ساعت هم‌خوردن با دور بالا بر روی هم‌زن مغناطیسی، محلول سفید رنگ به‌دست آمده به یک ظرف تفلونی منتقل و در درون اتوکلاو در دمای ۱۷۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۴ روز حرارت داده شد. ذرات سفید رنگ به‌دست آمده، پس از جداسدن با کمک سانتریفیوژ و چندین بار شسته‌شدن با آب به مدت ۱ شب در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس در درون آن خشک شدند.

۴.۲ عامل‌دار کردن جاذب

با هدف افزایش ظرفیت جذب، جاذب با ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان عامل‌دار شد. مقدار مشخصی از جاذب در آب مقطر حل و به‌منظور پراکندگی بهتر، به مدت یک ساعت در دستگاه فراآوایی قرار داده شد. آنگاه، ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان با درصدهای وزنی متفاوت (۰-۴۰٪) اضافه و

توریم یکی از عناصر گروه آکتینیدها و از مهم‌ترین منابع انرژی آینده محسوب می‌شود [۱]. از توریم در دیگر محصولات و فرایندهایی چون توری‌های گازی، لوله‌های الکترونیکی، سرامیک و بوتنه، و جوش‌کاری نیز استفاده شده است [۲، ۳]. توریم به‌عنوان یک محصول فرعی معدن‌کاری اورانیم و ساخت سوخت هسته‌ای در پسماندهای هسته‌ای حضور دارد و توجه اخیر به جداسازی آن از پسماندها بیش‌تر از قابلیت آن به‌عنوان سوخت بارور به‌ویژه برای راکتورهای تند زاینده‌ی پیشرفته ناشی می‌شود. استخراج با حلال [۴، ۵]، رسوب‌گیری شیمیایی [۶، ۷]، اسمز معکوس و فرایندهای غشایی [۸، ۹] و تبادل یون [۱۰] برخی از روش‌های متداول برای حذف و بازیابی یون‌های فلزی است و جذب سطحی به‌علت ارزان بودن جاذب‌ها، دسترس‌پذیری انواع مختلف آن‌ها و کاربرد در تمامی غلظت‌ها روشی ساده و مورد توجه است [۱۱]. تیتانوسیلیکات‌ها به‌دلیل ساختار بلوری- ورقه‌ای و حضور کاتیون‌های تبادل‌گر در ساختارشان، از ظرفیت تبادل یون و جذب فیزیکی و شیمیایی بالایی برخوردارند. به‌دلیل این ویژگی‌ها و سطح ویژه‌ی بالا، این مواد به‌عنوان جاذب در سال‌های اخیر موارد استفاده‌ی زیادی در حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی پیدا کرده‌اند [۱۲، ۱۳]. در بیش‌تر کاربردها برای بهبود تمایل و گزینش‌گری ذرات نسبت به یون‌های موردنظر، با پوشش سطح، عامل‌هایی را در سطح ذرات ایجاد می‌کنند [۱۴، ۱۵]. با عامل‌دار شدن توسط گروه‌های آمینه و ایجاد گونه‌ی اصلاح‌شده، به ظرفیت جذب بالاتری برای جذب یون‌های فلزی دست پیدا می‌کنند [۱۶]. اصلاح تیتانوسیلیکات‌ها منجر به تشکیل جاذبی با ظرفیت جذب بالا می‌شود [۱۷، ۱۸].

ال اتر و همکاران [۱۹] جذب اورانیم بر روی دو نمونه تیتانوسیلیکات را در محدوده‌ی وسیعی از غلظت اورانیم بررسی و درصد جذب اورانیم را، ۹۰ تا ۹۹٪ گزارش نمودند. این پژوهشگران، جذب یون‌های اورانیم بر روی نانوذرات تیتانوسیلیکات را نیز بررسی نمودند [۲۰]. پاول و همکاران [۲۱] از نانوذرات تیتانوسیلیکات در حذف ایزوتوپ‌های پرتوزا و پایدار $^{137}\text{Cs}^+$ ، $^{60}\text{Co}^{2+}$ ، $^{204}\text{Hg}^{2+}$ ، $^{115\text{m}}\text{Cd}^{2+}$ در سیستم‌های ناپیوسته استفاده نمودند. گرادینارو و همکاران [۲۲] با عامل‌دار کردن نانوذرات تیتانوسیلیکات با گروه‌های فسفات افزایش کمی را در ضریب توزیع اورانیم گزارش نمودند.

این مقاله توانایی نانوذرات تیتانوسیلیکات عامل‌دار شده با آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان برای جذب تعادلی و ناپیوسته‌ی یون‌های توریم (IV) از محلول‌های آبی را مورد ارزیابی قرار داده، اثرهای فردی و همزمان متغیرهای فرایندی pH محیط، غلظت اولیه‌ی یون‌های توریم (IV)، مقدار جاذب، دما، بر روی فرایند جذب را با استفاده از روش سطح پاسخ^۱ (RSM) براساس طرح مرکب مرکزی^۲ (CCD) مورد بحث و بررسی قرار می‌دهد. این مقاله هم‌چنین داده‌های تعادلی جذب

۶.۲ آزمایش‌های جذب

جذب توریم بر روی $TiSiNH_2$ به صورت تابعی از pH محیط (۲-۶)، مقدار جذب (۱-۵ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه محلول توریم (IV) (۵۰-۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، دما (۲۵-۴۵ درجه سانتیگراد) و زمان بررسی شد. آزمایش‌های جذب در ظروف ۱۰۰ میلی‌لیتری در شرایط تعیین شده به وسیله طراحی آزمایش و درون تکاننده گرم‌کننده با تندی ۱۵۰ دور بر دقیقه انجام شد. تمامی آزمایش‌ها ۲ بار تکرار شدند. بازایی، R، و مقدار توریم (IV) جذب شده، به ازای یکای جرم جذب (ظرفیت جذب جذب) به شکل زیر محاسبه شد:

$$R = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$q(mg\ g^{-1}) = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad (3)$$

در این جا، C_0 و C_{eq} به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی محلول توریم (IV) (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول (لیتر) و m جرم جذب (گرم) است.

۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ ساختار جذب

از مقایسه دو الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تیتانوسیلیکات ساخته شده و نمونه مرجع [۲۴، ۲۵] در شکل ۱ مشاهده می‌شود که دو الگو همخوانی خوبی دارند. تطابق بین این دو الگو، حاکی از تشکیل تیتانوسیلیکات در شرایط به کار گرفته شده است. میانگین اندازه‌ی بلوری ذرات جذب از رابطه‌ی شرر برابر ۲۴٫۶۵ نانومتر به دست آمد [۲۶]. مساحت سطح ویژه‌ی جذب، و مقدار میانگین قطر حفره‌ی آن با استفاده از جذب- و جذب نیتروژن (BET)، به ترتیب برابر با ۱۲۲٫۲۳۴ مترمربع بر گرم و ۲٫۴۲۲ نانومتر تعیین شد [۲۷].

گروه‌های عاملی موجود بر روی جذب از طریق طیف‌نمایی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FT-IR) بررسی و یافته‌های آن همراه با طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و تیتانوسیلیکات غیرعامل دار، به ترتیب، در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند. در طیف مربوط به ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان خالص، قله‌های ظاهر شده در ۱۱۶۴، ۱۱۰۹ و $1041\ cm^{-1}$ مربوط به پیوندهای Si-O-H و Si-O-Si و قله‌های واقع در ۲۹۴۰، ۱۳۲۳ و $924\ cm^{-1}$ به ترتیب، مربوط به پیوندهای CH_2 ، C-N و Si-CH₂ هستند. قله‌های مشاهده شده در ۳۳۶۸ و $3291\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی و قله در محدوده‌ی $1640\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی گروه عاملی آمینه NH₂ است. در طیف مربوط به تیتانوسیلیکات غیرعامل دار، قله‌ی پهن در محدوده‌ی ۳۲۰ تا $3500\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل است. قله‌های مشاهده شده در ۷۲۸، ۷۶۶، ۸۷۶ و $994\ cm^{-1}$ به ترتیب، مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Si-O-، Si-O-Ti، Ti-O-Ti، Ti-O و قله در $451\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوند O-Si-O است [۲۸، ۲۹].

به مدت ۲۰ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دور بالا هم‌زده شد. جذب، پس از جدا شدن با استفاده از سانتریفیوژ، به مدت ۱ شب در دمای $50^\circ C$ در درون آون خشک شد. درصد وزنی بهینه‌ی ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان از طریق آزمایش‌های جذب توریم در دمای محیط تعیین شد (بخش ۲-۳).

۵.۲ طراحی آزمایش

روش سطح پاسخ یک روش آماری جایگزین برای روش متغیر در هر زمان^۱ (OVAT) است که ضمن کاهش تعداد آزمایش‌ها، اثر هم‌زمان متغیرهای عملیاتی را می‌تواند آرایه دهد [۲۳]. در طراحی آزمایش‌ها معمولاً از متغیرهای مستقل کد شده‌ی X به جای متغیرهای مستقل کد نشده‌ی x استفاده می‌شود. در این مطالعه، اثر متغیرهای مستقل X_1 : pH، X_2 : غلظت اولیه محلول توریم (IV)، X_3 : مقدار جذب، و X_4 : دما در ۵ سطح مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۱).

مدل مورد استفاده در روش سطح پاسخ، عموماً مدل درجه‌ی دوم است. در روش سطح پاسخ، برای هر متغیر وابسته مدلی تعریف می‌شود که اثرهای اصلی و متقابل عامل‌ها بر روی هر متغیر را جداگانه بیان می‌نماید، مدل چند متغیره چنین است.

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

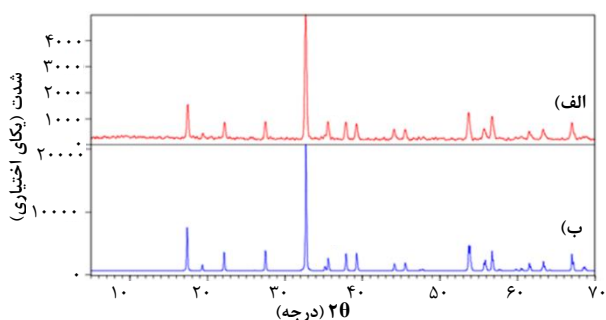
که در آن، Y پاسخ پیش‌بینی شده، β ضریب ثابت، β_i اثرهای خطی، β_{ii} اثرهای مربعی، β_{ij} اثرهای متقابل اند. از نرم‌افزار آماری دیزاین اکسپر^۳ برای تجزیه و تحلیل اطلاعات مربوط به روش سطح پاسخ استفاده شد. تعداد کل آزمایش‌ها برابر ۳۰ (۲۴ آزمایش اصلی و ۶ آزمایش در نقطه‌ی مرکزی طرح برای محاسبه‌ی تکرارپذیری فرایند) و متغیر وابسته (پاسخ)، ظرفیت جذب نانوذرات $TiSiNH_2$ برای یون‌های توریم (IV) بود.

جدول ۱. متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها برای طرح مرکب مرکزی

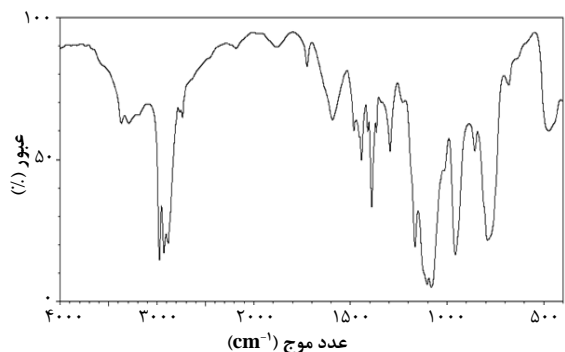
متغیرهای مستقل	نماد ریاضی	کد و سطح مربوطه				
		$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$
pH	X_1	۲	۳	۴	۵	۶
غلظت اولیه (میلی-گرم بر لیتر)	X_2	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰
مقدار جذب (گرم بر لیتر)	X_3	۱	۲	۳	۴	۵
دما (C)	X_4	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰	۴۵

1. One variable at time
2. Coded unit
3. Design Expert

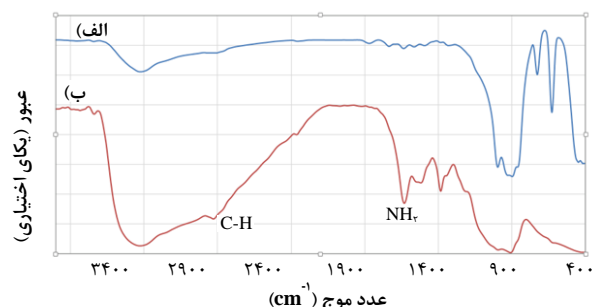
مربعی (دما)، X_1 (اثر مربعی غلظت توریم (IV)) و $X_2 X_3$ (اثر متقابل مقدار جاذب - دما) است. مدل‌ها و عبارت‌هایی که مقدار p آن‌ها از ۰/۰۵ کم‌تر است از لحاظ آماری می‌توانند داده‌ها را با خطای کم‌تر از ۵٪ پیش‌بینی کنند [۳۲]. عبارت‌هایی که مقدار p آن‌ها از ۰/۰۵ بیش‌تر است وارد مدل نمی‌شوند. هرچه مقدار p یک عبارت، کوچک‌تر باشد، معنی‌داری آن عبارت در مدل بیش‌تر خواهد بود [۳۳]. با حذف عامل‌های نامشخص (۱- مدل کاهیده به‌دست آمد. مقادیر بالای R^2 (۰/۹۸۸۳) و R^2 (کاهیده) (۰/۹۷۷۳) و هم‌چنین مقدار p کوچک‌تر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل چند جمله‌ای درجه‌ی دوم نشان از برازش خوب این مدل دارد [۳۴]. معادله‌ی مدل برای میزان جذب توریم به ازای یکای جرم ماده‌ی جاذب (ظرفیت جذب جاذب)، برحسب متغیرهای به‌ترتیب، کدگذاری نشده و شده به قرار زیر است.



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس الف) تیتانوسیلیکات ساخته شده و ب) تیتانوسیلیکات مرجع [۱۸، ۱۷].



شکل ۲. طیف تبدیل فوریبه‌ی زیرقرمز (FT-IR) ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) خالص.



شکل ۳. طیف تبدیل فوریبه‌ی زیرقرمز (FT-IR) الف) نانوذرات تیتانوسیلیکات غیرعامل‌دار و ب) نانوذرات تیتانوسیلیکات عامل‌دار شده.

از مقایسه‌ی طیف نانوذرات در قبل و بعد از عامل‌دار شدن مشخص می‌شود که قله‌هایی به طیف اضافه شده است؛ قله‌ی پهن در محدوده‌ی ۳۱۰۰ تا 3600 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل، Si-OH و هم‌چنین ارتعاش‌های کششی گروه NH است که در این محدوده با هم هم‌پوشانی دارند. ظهور یک قله‌ی نسبتاً ضعیف در حدود 2900 cm^{-1} دلیلی بر وجود ارتعاش‌های کششی پیوند C-H در نانوذرات عامل‌دار شده است. قله‌ی مشاهده‌شده در 1639 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه عاملی NH_2 است، قله‌ی متناظر با 1382 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه CH_2 است [۳۱، ۳۰]. جذب APTES بر روی نانوذرات با اضافه شدن قله‌های مربوط به گروه‌های Si-O-Si و Si-O-H در ۱۱۶۴، ۱۱۰۹ و 1041 cm^{-1} مورد تأیید قرار گرفت.

۲.۲ درصد وزنی بهینه‌ی APTES

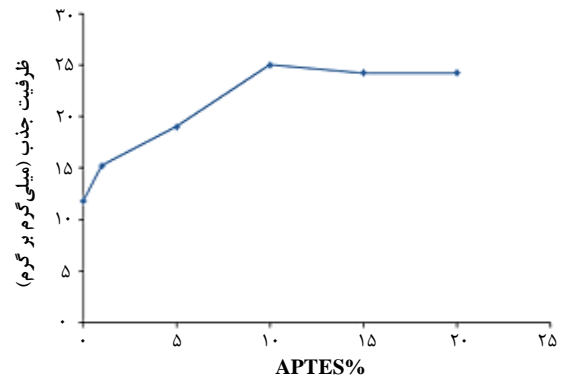
برای تعیین نسبت وزنی بهینه‌ی APTES در TiSiNH_3 ، تیتانوسیلیکات با نسبت‌های وزنی متفاوت ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان عامل‌دار شده و تاثیر مقدار آن بر میزان جذب توریم (IV) از طریق آزمایش‌های جذب با مقدار ۱ گرم بر لیتر جاذب، در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر توریم (IV) در دمای 25°C در سیستم ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود میزان جذب توریم (IV) با افزایش درصد وزنی APTES تا ۱۰٪ افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد. دلیل افزایش ظرفیت جذب با افزایش APTES توانایی بالای گروه‌های عاملی آمینه‌ی موجود در جاذب برای کی‌لیت شدن با یون‌های توریم (IV) است. کاهش ظرفیت جذب در درصدهای بالاتر APTES نیز به دلیل کاهش سطح ویژه و اندازه‌ی منافذ روی جاذب است که باعث می‌شود از تعداد جایگاه‌های فعال دسترس‌پذیر برای یون‌های توریم (IV) کاسته شود.

۳.۲ مدل‌سازی و تحلیل آماری

در جدول ۲ نتایج به‌دست آمده برای ظرفیت جذب ارایه شده است. تاثیر pH محلول، غلظت اولیه‌ی توریم (IV)، مقدار جاذب و دما بر جذب توریم (IV)، به روش سطح پاسخ مدل شده است. بر پایه‌ی تحلیل واریانس^۱ (جدول ۳)، مدل با ضریب تعیین^۲ 0.9883 از معنی‌داری خوبی برخوردار بوده و چهار اثر خطی عامل‌های X_1 (pH)، X_2 (غلظت توریم (IV))، X_3 (مقدار جاذب)، و X_4 (دما)، دو اثر مربعی X_1^2 و X_2^2 و سه اثر متقابل $X_1 X_2$ ، $X_2 X_3$ و $X_3 X_4$ همان‌گونه که مقادیر p کوچک‌تر از ۰/۰۵ و مقادیر بالاتر F نشان می‌دهند، دارای بیش‌ترین تأثیرند. درجه‌ی اهمیت این عامل‌ها، براساس مقدار F ، به‌ترتیب X_2 (غلظت توریم (IV))، X_3 (مقدار جاذب)، X_1^2 (اثر مربعی pH)، X_1 (pH)، X_4 (دما)، $X_2 X_3$ (اثر متقابل غلظت محلول - مقدار جاذب)، $X_2 X_1$ (اثر متقابل pH - غلظت توریم (IV))، X_1^2 (اثر

1. Analysis of variance
2. Coefficient of determination

یون فلزی شدت بیش‌تری دارد. در pHهای پایین، گروه‌های آمینهای موجود در سطح جاذب که با یون فلزی تشکیل کی‌لیت می‌دهند، پروتونه شده و قابلیت خود را برای کمپلکس‌سازی با یون‌های فلزی از دست می‌دهند. یعنی با کاهش pH درصد پروتونه شدن گروه‌های آمین افزایش و مکان‌های فعال برای کی‌لیت نمودن یون‌های فلزی کاهش می‌یابد. به همین دلیل در pHهای پایین، ظرفیت جذب $TiSiNH_2$ برای یون‌های فلزی کم می‌شود [۳۵]. با افزایش pH، از مقدار H^+ و یا H_2O^+ کاسته شده و بر میزان جذب Th^{4+} ، که یون غالب است، افزوده می‌شود. در pHهای بالاتر، واکنش‌های هیدرولیز توریم در جهت تشکیل کمپلکس‌های یونی، پیش‌رفته و ترکیب‌های یونی از قبیل $Th(OH)_5^{4+}$ ، $Th(OH)_6^{3+}$ ، $Th(OH)_7^{2+}$ و $Th(OH)_8^{+}$ افزایش و در مقابل، کاهش می‌یابد [۳۶]. رقابت این کمپلکس‌ها با جایگاه‌های پیوندی، از دسترس‌پذیری یون‌های توریم (IV) برای جاذب می‌کاهد [۳۷]. از شکل ۵ هم‌چنین مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه ی توریم (IV) از ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به تدریج افزایش می‌یابد و با افزایش بیش‌تر غلظت توریم به مقدار ثابتی میل می‌کند. با افزایش غلظت توریم نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز محلول و فاز جامد زیاد شده و جذب افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش غلظت توریم، تماس بین یون‌های توریم (IV) و جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر تقریباً تمامی جایگاه‌های فعال با یون‌های فلزی، اشباع شده و افزایش بیش‌تر غلظت توریم منجر به افزایش قابل توجه در ظرفیت جذب نمی‌شود و از این‌رو ظرفیت جذب به مقدار ثابتی میل می‌کند.



شکل ۴. اثر درصد وزنی APTES در جاذب $TiSiNH_2$ بر میزان جذب توریم (IV).

$$Y = -65,825 + 30,433x_1 + 0,178x_2 - 0,666x_3 + 0,412x_4 + 0,28x_1x_2 - 0,32x_1x_3 - 3,862x_1^2 \quad (4)$$

$$Y = 36,125 + 3,388x_1 + 9,80x_2 - 4,80x_3 + 2,06x_4 + 1,41x_1x_2 - 1,58x_1x_3 - 3,86x_1^2 \quad (5)$$

۴.۳ تأثیر متغیرهای عملیاتی بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV)

۱.۴۳ اثر هم‌زمان pH محلول و غلظت اولیه ی آن

اثر هم‌زمان pH اولیه ی محلول و غلظت اولیه ی توریم، در مقدار جاذب و دمای ثابت (به ترتیب برابر با ۳ گرم بر لیتر و ۳۵ درجه -ی سلسیوس) بر میزان جذب توریم به ازای یکای جرم جاذب $TiSiNH_2$ در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب با افزایش pH محلول از ۱ تا حدود ۴/۵ افزایش می‌یابد و روند افزایش در مقدارهای بالاتر غلظت

جدول ۲. تیمارهای به‌کار گرفته شده در جذب توریم (IV) بر روی $TiSiNH_2$

تیمار	pH محلول	غلظت اولیه ی توریم ($mg L^{-1}$)	مقدار جاذب ($g L^{-1}$)	دما ($^{\circ}C$)	ظرفیت جذب ($mg g^{-1}$)	تیمار	pH محلول	غلظت اولیه ی توریم ($mg L^{-1}$)	مقدار جاذب ($g L^{-1}$)	دما ($^{\circ}C$)	ظرفیت جذب ($mg g^{-1}$)
۱	۳	۱۰۰	۲	۳۰	۱۹,۷۶	۱۶	۵	۲۰۰	۴	۴۰	۴۳,۸۸
۲	۵	۱۰۰	۲	۳۰	۲۲,۸۵	۱۷	۲	۱۵۰	۳	۳۵	۱۴,۰۷
۳	۳	۲۰۰	۲	۳۰	۴۱,۱۲	۱۸	۶	۱۵۰	۳	۳۵	۲۸,۰۴
۴	۵	۲۰۰	۲	۳۰	۴۹,۶۰	۱۹	۴	۵۰	۳	۳۵	۱۵,۰۴
۵	۳	۱۰۰	۴	۳۰	۱۵,۸۹	۲۰	۴	۲۵۰	۳	۳۵	۵۲,۵۰
۶	۵	۱۰۰	۴	۳۰	۱۸,۶۳	۲۱	۴	۱۵۰	۱	۳۵	۵۱,۰۰
۷	۳	۲۰۰	۴	۳۰	۳۳,۲۰	۲۲	۴	۱۵۰	۵	۳۵	۲۷,۴۸
۸	۵	۲۰۰	۴	۳۰	۳۹,۱۹	۲۳	۴	۱۵۰	۳	۲۵	۳۱,۳۳
۹	۳	۱۰۰	۲	۴۰	۲۵,۰۴	۲۴	۴	۱۵۰	۳	۴۵	۳۹,۳۳
۱۰	۵	۱۰۰	۲	۴۰	۳۱,۵۰	۲۵	۴	۱۵۰	۳	۳۵	۳۷,۷۳
۱۱	۳	۲۰۰	۲	۴۰	۴۶,۳۳	۲۶	۴	۱۵۰	۳	۳۵	۳۶,۰۶
۱۲	۵	۲۰۰	۲	۴۰	۵۴,۸۰	۲۷	۴	۱۵۰	۳	۳۵	۳۵,۴۷
۱۳	۳	۱۰۰	۴	۴۰	۲۰,۰۹	۲۸	۴	۱۵۰	۳	۳۵	۳۵,۱۸
۱۴	۵	۱۰۰	۴	۴۰	۲۳,۰۹	۲۹	۴	۱۵۰	۳	۳۵	۳۸,۸۲
۱۵	۳	۲۰۰	۴	۴۰	۲۸,۹۲	۳۰	۴	۱۵۰	۳	۳۵	۳۶,۰۱

جدول ۳. تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ درجه‌ی دوم برای ظرفیت جذب جاذب $TiSiNH_2$ برای توریم

منبع	مجموع مربعات	df	میانگین مربعی	ارزش F	ارزش p	منبع	مجموع مربعات	df	میانگین مربعی	ارزش F	ارزش p
مدل	۳۷۹۹,۴۶	۱۴	۲۷۱,۳۹	۹۰,۲۳	۰,۰۰۰۱	X_2, X_1	۳۱,۹۱	۱	۳۱,۹۱	۱۰,۶۱	۰,۰۰۵۳
X_1	۲۷۴,۴۰	۱	۲۷۴,۴۰	۹۱,۲۳	۰,۰۰۰۱	X_2, X_1	$2,139 \times 10^{-2}$	۱	$2,139 \times 10^{-2}$	$7,112 \times 10^{-2}$	۰,۹۷۹۱
X_2	۲۳۰,۳۱۲	۱	۲۳۰,۳۱۲	۷۶۵,۷۱	< ۰,۰۰۰۱	X_2, X_1	۹,۹۱	۱	۹,۹۱	۳,۳۰	۰,۰۸۹۵
X_3	۵۵۲,۲۸	۱	۵۵۲,۲۸	۱۸۳,۷۱	< ۰,۰۰۰۱	X_2, X_2	۳۹,۸۲	۱	۳۹,۸۲	۱۳,۲۴	۰,۰۰۲۴
X_4	۱۰۱,۷۲	۱	۱۰۱,۷۲	۳۳,۸۲	< ۰,۰۰۰۱	X_2, X_2	۸,۶۶	۱	۸,۶۶	۲,۸۸	۰,۱۱۰۴
X_1^2	۴۱۹,۵۶	۱	۴۱۹,۵۶	۱۳۹,۴۹	< ۰,۰۰۰۱	X_2, X_2	۱۴,۵۷	۱	۱۴,۵۷	۴,۸۵	۰,۰۴۳۸
X_2^2	۱۴,۷۱	۱	۱۴,۷۱	۴,۸۹	۰,۰۴۲۹	باقی‌مانده	۴۵,۱۲	۱۵	۳,۰۱		
X_3^2	۱۱,۰۸	۱	۱۱,۰۸	۳,۶۸	۰,۰۷۴۲	عدم برازش	۳۵,۰۱	۱۰	۳,۵۰		
X_4^2	۳,۲۱	۱	۳,۲۱	۱,۰۷	۰,۳۱۸۱	خطای خالص	۱۰,۱۰	۵	۲,۰۲		

$R^2 = ۰,۹۸۸۳$ $R^2_{\text{کاهیده}} = ۰,۹۷۷۳$

۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، و دما ۴۵ درجه‌ی سلسیوس تعیین شد. تحت این شرایط ظرفیت جذب پیش‌بینی شده‌ی جاذب برای یون‌های توریم (IV)، ۸۰/۵۶ میلی‌گرم بر گرم، از طریق آزمایش (۸۱/۰۴ میلی‌گرم بر گرم) تأیید شد.

۳.۴.۳ اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

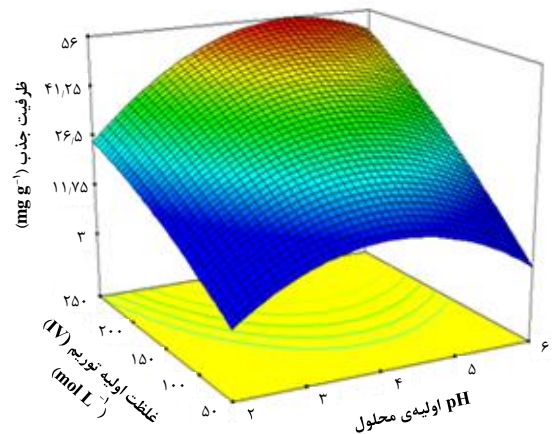
اثر دما بر جذب یون‌های توریم (IV) در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۵۰ درجه‌ی سلسیوس، نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه‌ی سلسیوس، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (واکنش گرماگیر) در حالی که در دماهای بالاتر ظرفیت جذب ثابت می‌شود یا تغییرات ناچیزی با دما دارد (شکل ۷). پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات آنتالپی (ΔH)، تغییرات آنتروپی (ΔS) و تغییرات انرژی آزاد (ΔG) منعکس‌کننده‌ی امکان‌پذیری و خودبه‌خودی بودن فرایندها، گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش و تغییرات بی‌نظمی یا آزادی یون فلزی در طی عمل جذب است. ثابت تعادل (K_C) واکنش جذب را می‌توان به صورت $K_C = q/C_e$ نوشت و از آن برای محاسبه‌ی تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) استفاده نمود:

$$\Delta G = -RT \ln(K_C) \quad (۶)$$

و با توجه به این که $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ است، معادله‌ی وانتروف چنین به دست می‌آید:

$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۷)$$

رسم $\ln K_C$ برحسب معکوس دما (نمودار وانتروف) خط راستی به دست داد (شکل ۸) که از روی شیب آن تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS)، و با استفاده از معادله‌ی (۶)، تغییرات انرژی آزاد گیبس تعیین شد (جدول ۴). مقدار مثبت ΔH تأییدکننده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب و تغییرات



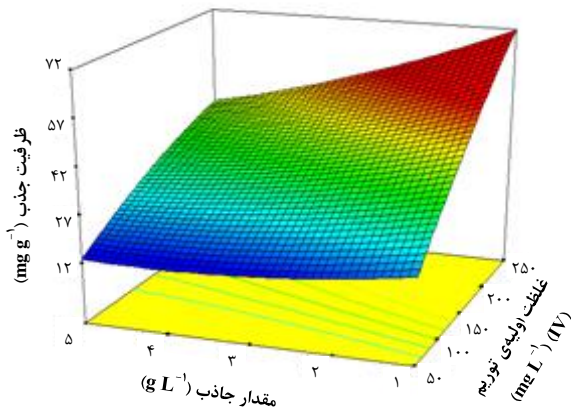
شکل ۵. اثر همزمان pH محلول و غلظت اولیه‌ی توریم (IV) بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV).

$$(T = ۳۵ \text{ }^\circ\text{C}, t_c = ۲۰ \text{ hours, [sorbent amount]} = ۳,۰ \text{ g L}^{-1})$$

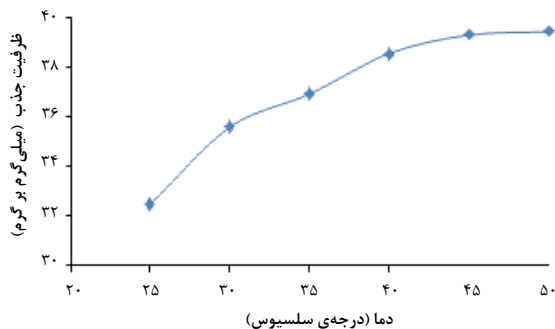
۳.۴.۳ اثر همزمان مقدار جاذب و غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)

شکل ۶ اثر همزمان مقدار جاذب و غلظت اولیه‌ی توریم (IV) بر میزان جذب توریم (IV) را ترسیم می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار جاذب، کاهش ظرفیت جذب را در پی دارد. این کاهش با این نظر که سطح جاذب از جایگاه‌های جذب ناهمگن با انرژی متفاوت تشکیل شده است مطابقت می‌کند [۳۸]. در مقدارهای پایین جاذب، همه‌ی انواع جایگاه‌های جذب به‌طور کامل در دسترس قرار گرفته و به سرعت با جذب یون‌های فلزی اشباع می‌شوند؛ این امر منجر به یک مقدار بزرگتر q می‌شود. اما در مقدارهای بالاتر جاذب، دسترس‌پذیری جایگاه‌های انرژی-بالا با افزایش در تعداد جایگاه‌های انرژی-پایین اشغال شده، کاهش می‌یابد؛ این امر منجر به یک مقدار کوچکتر q می‌شود [۳۸، ۳۹].

با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ مقدار بهینه‌ی جاذب ۱ گرم بر لیتر، pH برابر با ۴,۹۶ و غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)،

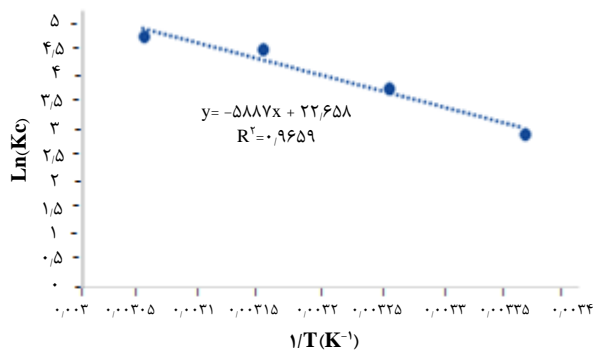


شکل ۶. اثر همزمان مقدار جاذب و غلظت اولیه‌ی توریم (IV) بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV) ($T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_c=20\text{ hours}$, $\text{pH}=4.0$).

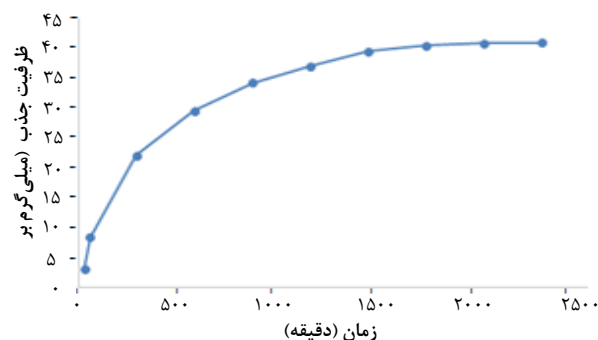


شکل ۷. رابطه‌ی بین دما و ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV).

$[C_i]=150\text{ mg L}^{-1}$, $t_c=20\text{ hours}$, [sorbent amount] = 370 g L^{-1} , $\text{pH}=4.0$



شکل ۸. نمودار وانتروف (اثر دما بر جذب توریم).



شکل ۹. سینتیک جذب توریم (IV) از محلول‌های آبی.

آنتروپی مثبت نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در لایه‌ی مرزی جامد- محلول است. این در حالی است که تثبیت یون فلزی روی سطح جاذب از بی‌نظمی و یا آزادی یون فلزی می‌کاهد. همچنین، مقدار منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG) حاکی از آن است که فرایند جذب توریم یک فرایند خودبه‌خودی است. ضمناً، منفی‌تر شدن تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما نشان‌دهنده‌ی میل بالای جاذب توریم توسط TiSiNH_4 در دماهای بالاتر است.

۵.۳ سینتیک جذب توریم (IV)

شکل ۹ تغییرات ظرفیت جذب TiSiNH_4 برای توریم را به صورت تابعی از زمان ترسیم می‌کند. ملاحظه می‌شود با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و با اشغال تمامی جایگاه‌های پیوندی فعال، سیر یکنواختی را طی می‌کند. بنابراین جذب شامل دو مرحله است: یک مرحله‌ی سریع اولیه که بخش زیادی از جذب یون فلزی را به خود اختصاص می‌دهد، مرحله-ی دوم، مرحله‌ی کند ثانویه که مشارکت آن در کل جذب یون فلزی معنی‌دار نیست. مرحله‌ی سریع اولیه به دلیل توانایی بالای جایگاه‌های واکنش به دلیل خالی بودن جایگاه‌های سطح جاذب است. در مرحله‌ی دوم با اشغال جایگاه‌های سطح جاذب، یون فلزی تمایل به نفوذ در درون خلل و فرج جاذب دارد. در این مرحله که مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت جذب است، تا رسیدن ظرفیت جذب به یک مقدار ثابت، مقدار جذب تغییر زیادی نمی‌کند.

برای درک دینامیک واکنش‌های جذب توسط جاذب، باید اطلاعات حاصل از سینتیک جذب را بررسی نمود. در این مطالعه، داده‌های سینتیک جذب توریم، با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، نفوذ درون‌ذره‌ای و دونمایی برازش شدند. در مدل شبه مرتبه‌ی اول فرض می‌شود که سرعت اشغال جایگاه‌های فعال جذب متناسب با تعداد جایگاه‌های اشغال نشده است [۴۰]، یعنی،

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (8)$$

که در آن، q_e و q_t (میلی‌گرم بر گرم) به ترتیب، مقدار ماده‌ی جذب شده به ازای یکای جرم ماده‌ی جاذب (ظرفیت جذب) در زمان تعادل و زمان t و k_1 (بر دقیقه) ثابت سرعت واکنش درجه‌ی اول است.

جدول ۴. کمیت‌های ترمودینامیکی فرایند جذب توریم (IV) بر روی

TiSiNH_4

	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})			
			۲۹۸ K	۳۰۸ K	۳۱۸ K	۳۲۸ K
TiSiNH_4	۱۸۸	۴۸۹۴	-۷۰۸۴	-۸۹۶۴	-۱۰۸۴۴	-۱۲۷۳۴

دقیقه) ثابت‌های مربوط به سازوکار کنترل‌کننده‌اند و m_{ads} (گرم بر لیتر) مقدار جاذب است [۴۳].

نتایج برآزش غیرخطی داده‌های تجربی جذب به این مدل‌های سینتیکی، در جدول ۵ درج شده است. با مقایسه‌ی ضریب تعیین این مدل‌ها مشخص می‌شود که جذب توریم (IV) از محلول‌های آبی توسط نانوجاذب $TiSiNH_2$ از مدل دونمایی تبعیت می‌کند، که به معنی آن است که هر دو پدیده‌ی نفوذ داخلی و نفوذ خارجی در فرایند جذب مؤثرند.

۶.۳ مدل سازی ایزوترم جذب تعادلی توریم

ایزوترم‌های جذب سطحی در واقع روابطی ریاضی هستند که هدفشان برقراری رابطه‌ای کمی میان مقدار ماده‌ی جذب شده بر سطح جامد و غلظت آن در فاز مایع است. ایزوترم جذب تعادلی اطلاعات مهمی راجع به سازوکار جذب به‌دست می‌دهد.

۱.۶.۳ ایزوترم لانگمویر

در این ایزوترم، فرایند جذب بر روی جاذب به‌صورت تک‌لایه و انرژی جذب همه‌ی جایگاه‌های روی سطح جاذب برابر فرض می‌شود. هم‌چنین فرض می‌شود تنها یک جذب‌شونده وجود دارد یا یکی از نمونه‌های موجود در محلول جذب می‌شود؛ و هر مولکول جذب‌شونده تنها با یک جایگاه فعال واکنش می‌دهد. با این فرض‌ها معادله‌ی لانگمویر به‌صورت زیر است:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

که در آن q_e و q_m (میلی‌گرم بر گرم) به‌ترتیب، ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب، C_e (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت تعادلی محلول ماده‌ی جذب‌شونده و K_L ضریب لانگمویر است.

۲.۶.۳ ایزوترم فروندلیچ

در ایزوترم فروندلیچ برخلاف ایزوترم لانگمویر، جذب چند لایه بوده و سطح جاذب ناهمگن است. معادله‌ی فروندلیچ این است،

$$q_e = K_F C_e^n \quad (13)$$

که در آن K_F (میلی‌گرم بر گرم بر (میلی‌گرم بر لیتر)ⁿ) ثابت فروندلیچ و مربوط به ظرفیت جذب و n ثابت بدون بعد است که استحکام پیوند را نشان می‌دهد. اگر n برابر ۱ باشد، جذب خطی خواهد بود و این نشان‌دهنده‌ی برابر بودن انرژی همه‌ی جایگاه‌های جذب است.

جدول ۵. پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های توریم (IV)

q_{exp} (mg g ⁻¹)	شبه مرتبه‌ی اول			شبه مرتبه‌ی دوم			نفوذ درون‌ذره‌ای		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	k_{id}	C	R^2
۴۰	۰٫۰۰۲۴	۴۰٫۴۴	۰٫۹۸۹۷	۰٫۰۰۰۰۸	۴۴٫۹۸	۰٫۹۹۳۵	۰٫۸۶۷۷	۳٫۹۸۹	۰٫۹۲۴۵
	دونمایی								
	D_1	D_2	k_1	k_2	m	q_e	R^2		
	۸٫۲۸	۳٫۹۱	۰٫۰۰۱۶	۰٫۰۲۱	۰٫۲۵۷۳	۴۲٫۰۷	۰٫۹۹۹۷		

در مدل شبه مرتبه‌ی دوم، سرعت اشغال جایگاه‌های فعال جذب با توان دوم تعداد جایگاه‌های اشغال نشده متناسب فرض می‌شود [۴۱]، یعنی،

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

که در آن، k_2 (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه) ثابت سرعت واکنش درجه‌ی دوم است.

هنگامی که هیچکدام از مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم نتوانند سینتیک جذب را به خوبی توصیف کنند، از مدل نفوذ درون‌ذره‌ای استفاده می‌شود. در این مدل فرض می‌شود که سرعت جذب، تنها توسط مرحله‌ی نفوذ داخلی یون‌های فلزی در داخل خلل و فرج جاذب کنترل می‌شود. و مرحله‌های نفوذ خارجی و جذب روی سطح جاذب کنترل-کننده‌ی فرایند نیستند. مدل نفوذ درون‌ذره‌ای به‌صورت زیر بیان می‌شود [۴۲]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (10)$$

که در آن، k_{id} (میلی‌گرم بر گرم بر جذر دقیقه) ثابت مدل سینتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای و C (میلی‌گرم بر گرم) ثابت مرتبط با ضخامت لایه‌ی مرزی است که هر چه مقدار آن بزرگ‌تر باشد، اثر لایه‌ی مرزی بیش‌تر می‌شود. اگر نمودار q_t برحسب زمان یک خط راست گذرنده از مبدأ باشد، فرایند جذب، تنها با نفوذ درون‌ذره‌ای و اگر از حالت خطی انحراف داشته باشد با نفوذ در لایه‌ی مرزی کنترل می‌شود. اگر این نمودار از چندین خط تشکیل شده باشد، ترکیبی از آن‌ها، فرایند جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در مدل سینتیکی دونمایی، فرایند جذب در دو مرحله رخ می‌دهد: 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 یون‌های فلزی به داخل جاذب، مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت کلی جذب است. این مدل با رابطه‌ی زیر توصیف می‌شود.

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D_1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D_2} t) \quad (11)$$

که در آن D_1 و D_2 (میلی‌گرم بر لیتر)، ثابت‌های مرحله‌های سریع و آهسته‌ی واکنش را نشان می‌دهند و k_{D_1} و k_{D_2} (بر

مراجع

1. D.K. Hays, A. Mushakov, *Nuclear Energy Review*, www.Thoriumpower.com, **45** (2006).
2. J. E. Crawford, *Thorium mineral facts and problems*, *U.S Bur. Mines Bull* **556** (1956).
3. F. Habashi, *Textbook of Hydrometallurgy*, Department of mining and metallurgy, (Laval University, Quebec city, Canada, 1993).
4. H. C. Hahm et al. *Predispersed Solvent Extraction of Negatively Complexed Copper from Water Using Colloidal Liquid Aphron Containing a Quaternary Ammonium Salt*, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 716 (2003).
5. M. Eskandari Nasab et al. *Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction*, *Hydrometallurgy*, **106**, 141 (2011).
6. M. Soylak and 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**, 1035 (2006).
7. M.M. Matlock et al. *Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage*, *Water Res.*, **36** 4757 (2002).
8. S. Prabhakar et al. *Reverse Osmosis Separation of Radiocontaminants from Ammonium Diuranate Effluents*, *Sep Sci Technol*, **29**, 1001 (1994).
9. H.A. Qdais and H. Moussa, *Removal of Heavy Metals from Wastewater by Membrane Processes: A Comparative Study*, *Desalination*, **164**, 105 (2004).
10. P. Rule et al. *Uranium(VI) remediation from aqueous environment using impregnated cellulose beads*, *J Environ Radioact*, **136**, 22 (2014).
11. P. Cañizares et al. *Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters*, *Desalination*, **144**, 279 (2002).
12. A. Tripathi et al. *Optimizing Cs-exchange in Titanosilicate with the Mineral Pharmacosiderite Topology: Framework Substitution of Nb and Ge*, *J. Solid State Chem.*, **177**, 2903 (2004).
13. A.M. Puziy, *Cesium and strontium exchange by the framework potassium titanium silicate $K_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$* , *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **237**, 73 (1998).
14. M. D. Kaminski et al. *Evaluation of extractant – coated ferromagnetic microparticles for the recovery of hazardous metals from waste solution*, *Separation Science and Technology*, **34**, 1103 (1999).
15. D. A. Fleming et al. *Chemically functional alkanethiol derivatized magnetic nanoparticles* *Proc. Mater. Res. Soc.*, **746**, 207 (2002).
16. H.A. Tsai et al. *Influence of surface hydrophobic groups on the adsorption of proteins onto nonporous Polymeric particles with immobilized*

ثابت‌های مدل‌ها از برازش خطی داده‌های تجربی به آن‌ها به‌دست آمدند (جدول ۶). نتایج مدل‌سازی نشان داد که داده‌های تعادلی به مدل ایزوترم لانگمویر بهتر برازش شده است. بیشینه ظرفیت جذب پیش‌بینی‌شده برای توریم بر مبنای ایزوترم لانگمویر ۸۷/۷۱ میلی‌گرم بر گرم جاذب است. این مقدار در محدوده‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی به‌دست آمده از طراحی (۸۳/۰۴ میلی‌گرم بر گرم) است.

۴. نتیجه‌گیری

بررسی‌های انجام شده نشان داد که نانوجاذب تیتانوسیلیکات عامل‌دارشده با گروه آمینه ($TiSiNH_2$) از توانایی مناسبی برای جذب یون چهار ظرفیتی فلز سنگین توریم از محلول‌های آبی برخوردار است. مطالعات سینتیکی نشان داد جذب توریم در مراحل اولیه سریع بوده و با نزدیک شدن به لحظه‌ی تعادل کاهش می‌یابد. داده‌های تعادلی جذب توریم بر روی نانوجاذب $TiSiNH_2$ از سینتیک دونمایی پیروی می‌کند. با افزایش غلظت محلول حاوی یون توریم چهار ظرفیتی، میزان جذب به ازای یکای جرم ماده‌ی جاذب افزایش می‌یابد. افزایش دما نیز باعث افزایش فرایند جذب شد و از این‌رو فرایند جذب را می‌توان یک فرایند گرماگیر دانست. منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس نشان‌دهنده‌ی خودبه‌خودی بودن فرایند جذب، مثبت بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش نشانه‌ی گرماگیر بودن فرایند در سیستم جذب و مثبت بودن تغییرات آنتروپی استاندارد سیستم نیز نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در فصل مشترک جامد/ محلول است. هم‌چنین با توجه به نتایج ایزوترم‌های جذب رسم شده، دیده شد که معادله‌ی ایزوترم جذب لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ دارای ضریب تعیین بالاتر و مناسب‌تری است. بازیابی توریم با نانوجاذب $TiSiNH_2$ در pH ۴٫۹۶، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)، ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، و دمای ۴۵ درجه‌ی سلسیوس، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲۰ ساعت به خوبی صورت گرفت.

جدول ۶. پارامترهای ایزوترم‌های جذب تعادلی یون‌های توریم (IV) توسط $TiSiNH_2$

مدل ایزوترم جذب	پارامترهای مدل	
لانگمویر	$Q_{max}(mg\ g^{-1})$	۸۷٫۷۱
	$K_L(L\ mg^{-1})$	۰٫۰۸۲۶۶
	R^2	۰٫۹۹۸۹
فروندلیچ	$K_F((mg\ g^{-1}) \cdot (L\ mg^{-1})^n)$	۱۴٫۴۸۹
	n	۰٫۴۰۰۷
	R^2	۰٫۹۰۵۸

- metal ions, *J Colloid Interface Sci.*, **15**, 379 (2001).
17. V. Luca et al. *Nb-substitution and Cs⁺ ion-exchange in the titanosilicat sitinakite*, *Microporous Mesoporous mater.*, **55**, 1 (2002).
 18. A. Tripathi et al. *Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanosilicate with sitinakite topology*, *Journal of Solid State Chemistry*, **175** [1], 72 (2003).
 19. L. Al-Attar et al. *Uptake of uranium on ETS-10 microporous titanosilicate*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **246** [2], 451 (2000).
 20. L. Al Attar and A. Dyer, *Sorption of uranium onto titanosilicate materials*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **247** [1], 121 (2001).
 21. C.C. Pavel et al. *The sorption of some radiocations on microporous titanosilicate ETS-10*, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **258** [2], 243 (2003).
 22. R. Grădinarul et al. *On the influence of ETS-10 porosity and surface properties in retention of some nanoions and nanomolecules*, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8** [4], 901 (2009).
 23. M. A. Bezerra et al. *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*, *Talanta*, **76**, 965 (2008).
 24. A. Altomare et al. *Solving crystal structures from powder data. IV. The use of patterson information for estimating the |F|'s*, *J. Appl. Cryst.*, **31**, 74 (1998).
 25. A. Altomare et al. *New techniques for indexing: N-treor in expojournal of applied crystallography*, **33**, 1180 (2000).
 26. Y. Guifen et al., in: *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, (IEEE, Viena, 2006), pp. 649.
 27. A. Ahmadpour and D.D. Do, *The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation*, *Carbon*, **34**, 471 (1996).
 28. A.M. McDonald et al. *a new hydrated sodium calcium titanosilicate from MontSaint-Hilaire, Quebec: description, structure determination and genetic implications*. *The Canadian Mineralogist*, **42** [3], 769 (2004).
 29. L.L.F. Su and X. Zhao, *Synthesis and characterization of microporous titanosilicate ETS-10 with different titanium precursors*. *Journal of Porous Materials*, **13** [3-4], 263 (2006).
 30. A. Bayat et al. *A magnetic supported iron complex for selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide at room temperature*. *RSC Advances*, **4** [83], 44274 (2014).
 31. G.H. Mirzabe and A.R. Keshtkar, *Application of response surface methodology for thorium adsorption on PVA/Fe₃O₄/SiO₂ APTES nanohybrid adsorbent*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **26**, 277–285 (2015).
 32. O. Corzo et al. *Optimization of a thin layer drying process for coroba slices*, *Journal of Food Engineering*, **85**, 372 (2008).
 33. K. Ravikumar et al. *Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent*, *Dyes and Pigments*, **72**, 66 (2007).
 34. D. C. M. R. H. Myers and C. M. Anderson, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 3rd Edition. (Wiley Pub Inc, New York., 2009).
 35. M. Algarra et al. *Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41*, *Chemosphere*, **59** [6], 779 (2005).
 36. M. Wazne et al. *Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nanocrystalline titanium dioxide*, *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 47 (2006).
 37. S. Saxena et al. *Radionuclide Sorption onto Low-Cost Mineral Adsorbent*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 9122 (2006).
 38. X.-p. Liao and B. Shi, *Adsorption of Fluoride on Zirconium(IV)-Impregnated Collagen Fiber*, *Environmental Science & Technology*, **39**, 4628 (2005).
 39. S. Senthilkumaar et al. *Kinetic Approach for the Adsorption of Organophosphorous Pesticides from Aqueous Solution Using "Waste" Jute Fiber Carbon*, *E-Journal of Chemistry*, **7**[S1], S511 (2010).
 40. M. Torab-Mostaedi et al. *Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, *Research on Chemical Intermediates*, **41** [2], 559 (2015).
 41. Y.-Shan Ho and A. E. Ofomaja, *Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber*, *Journal of Hazardous Materials B*, **129**, 137 (2006).
 42. D. Daset al. *Recovery of lanthanum(III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies*, *Minerals Engineering*, **69**, 40 (2014).
 43. C.-Y. Kuo and H.-Y. Lin, *Adsorption of aqueous cadmium(II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment*. *Desalination*, **249** [2], 792 (2009).

استناد به این مقاله

پیمان منوچهری، سعید علمدار میلانی، حسین ابوالقاسمی (۱۴۰۰)، استفاده از روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی پارامترهای فرایند جذب توریم بر روی نانوذرات تیتانوسیلیکات عامل‌دار شده با گروه آمینه، ۹۵، ۶۶-۵۷

DOI: 10.24200/nst.2020.1115

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1115.html