



## تأثیر ساختار لیگاندهای بازشیف نشانده شده بر روی نانوسیلیکا در بهبود میزان حذف یون توریم از محلول آبی

زهرا شیری یکتا\*، عبدالرضا نیلچی

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

**چکیده:** یکی از مهم‌ترین مسائل ایمنی و چالش‌های اصلی کشورهای دارای فن‌آوری هسته‌ای، یافتن راهی برای کنترل مواد پرتوزای موجود در پس‌مانده‌های هسته‌ای است. توریم یکی از این عناصری است که باید در پس‌مانده‌های هسته‌ای مدیریت شود. در این مطالعه، از جاذب‌های نانوسیلیکای اصلاح شده با لیگاندهای بازشیف سالیسیل آلدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان ( $L_1$ ) و پیریدیل متیلیدین پروپیل تری اتوکسی سیلان ( $L_2$ ) جهت بهبود جذب یون توریم استفاده شده‌اند. به همین منظور، علاوه بر بررسی اثر ساختار لیگاند به کار برده شده، تأثیر متغیرهای مختلفی از جمله pH، زمان تماس و میزان جاذب، بررسی و شرایط بهینه برای عملکرد مطلوب مبادله‌کننده تعیین گردید. نتایج نشان داد که جاذب اصلاح شده با لیگاند  $L_1$  عملکرد بهتری را از این جهت فراهم می‌آورد.

**کلیدواژه‌ها:** نانوسیلیکا، جذب، لیگاند بازشیف، توریم

## The Effect of Embedded Schiff Base Ligands on the Silica Nanoparticles to Improve the Removal of Thorium Ions from Aqueous Solution

Z. Shiri-Yekta\*, A. Nilchi

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

**Abstract:** One of the most important safety problems and challenges of the countries having the nuclear technology is to find the methods for the treatment of the radioactive materials in the nuclear wastes. Thorium ion is one of the elements required to manage in the nuclear wastes. In this study, the modified nano-silica adsorbents with Schiff base ligands salicylaldehyde propyl triethoxysilane ( $L_1$ ) and pyridylmethyl idenepropyl triethoxysilane ( $L_2$ ) were used for improvement of the thorium ions adsorption. Besides the influence of the used ligand structure, the effects of different variables such as the pH, contact time and adsorbent were investigated, and the optimum conditions were determined. The results showed that the modified adsorbent with ligand  $L_1$  provides better performance in this regard.

**Keywords:** Nanosilica, Adsorption, Schiff base ligand, Thorium





## ۱. مقدمه

توریم از عناصر شیمیایی جدول تناوبی با عدد اتمی ۹۰ و نشانه Th که ترکیبات و آلیاژهای آن کاربردهای گسترده‌ای دارند. اگر توریم به  $^{233}\text{U}$  تبدیل شود می‌تواند به عنوان سوخت هسته‌ای جای‌گزین شود. اکسید توریم به عنوان کاتالیزور در سرمایه‌های دمای بالا و عدسی‌های باکیفیت کاربرد دارد. آلیاژهای توریم و منگنز در موتور هواپیما و آلیاژ توریم و تنگستن در ساخت سیم‌های الکتریکی نیز استفاده می‌شوند. نگه‌داری و جابه‌جایی توریم دو خطر عمده دارد که مربوط به تابش پرتوهای آلفا و گاما است و طی مدت زمان کار با توریم گسیل می‌شوند. میزان گستردگی این خطرات به درصد خلوص توریم و مدت زمان سپری شده از آخرین مرحله‌ی خلوص‌سازی آن بستگی دارد. علاوه بر این، افراد شاغل در صنایعی که از توریم یا ترکیبات آن در آن‌جا استفاده می‌شود، ممکن است با خطر نفوذ توریم مواجه باشند که منجر به ایجاد التهابات عمیقی روی پوست و هم‌چنین آسیب همیشگی به مغز استخوان و یا مرگ شود [۱].

بنابراین کاهش و حذف یون‌های توریم موجود در آب‌های آلوده در مدیریت پس‌مانداری هسته‌ای به خاطر خطرهای فراوان شناخته شده‌ی آن برای بشر اهمیت دارند. روش‌های رسوب‌گیری، تبادل یونی و استخراج حلالی، از جمله روش‌های جداسازی یون توریم به شمار می‌آیند [۲]، اما در دهه‌های اخیر استفاده از روش جذب با استفاده از نانوذرات برای این منظور در مقایسه با روش‌های ذکر شده، دارای کارایی و سادگی قابل توجهی است. با بررسی پارامترهای مؤثر بر این روش تغلیظ به وسیله‌ی نانوذرات، می‌توان به نتایج ارزشمندی رسید. با این رویکرد، امروزه از جاذب‌های جامد گوناگونی برای پالایش پس‌ماندهای مایع استفاده می‌شود، اما نانوذرات جاذب به دلیل داشتن نسبت مساحت سطح به حجم بالا، از نظر حذف مواد پرتوزا کارایی بهتری دارند. بنابراین می‌توان با استفاده از نانوذرات، مقادیر بسیار ناچیز از این مواد را در مدت زمان کوتاهی از نمونه‌های آلوده به این مواد حذف نمود که حتی در برخی موارد کارایی نانوذرات با اصلاح سطح آن با استفاده از عامل‌های کمپلکس‌کننده بهبود می‌یابد [۳]. در این میان نانوذرات اکسید فلزی از جمله  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و ... کاربردهای وسیعی در حذف آلاینده‌ها از جمله فلزات

سنگین و مواد پرتوزا از نمونه‌های آبی پیدا کرده‌اند [۴]. نانوذرات  $\text{SiO}_2$  به دلیل غیرسمی بودن کاربرد بیش‌تری داشته‌اند و با اصلاح سطح آن با عوامل کمپلکس‌کننده‌ی گوناگون از جمله لیگاندهای بازشیف، می‌توان حتی کارایی آن را بهبود بخشید [۵-۱۴]. از جمله پژوهش‌های انجام شده می‌توان به چند مورد که در سال‌های اخیر جهت جذب و حذف فلزات سنگین به کار برده شده‌اند، اشاره نمود. در سال ۲۰۱۰ پنگ و همکاران توانستند با استفاده از لیگاند بازشیف حاوی اتم‌های دهنده‌ی نیتروژن و گوگرد جهت اصلاح نانوذرات سیلیکا، جاذبی گزینش‌پذیر با قابلیت تنظیم pH برای حذف یون‌های سرب (II) و نقره (I) تهیه کنند. با تنظیم pH در مقادیر ۵ تا ۶، جاذب تمایل بالایی برای یون‌های سرب (II) و نقره (I) با کم‌ترین میزان مزاحمت سایر یون‌های فلزی نشان داد، در حالی که در pH کم‌تر از ۲ گزینش‌پذیری نسبت به یون نقره به میزان زیادی افزایش می‌یابد [۹]. دامرول و همکاران در سال ۲۰۱۱ از سه آلدئید به نام‌های ۴،۳-دی‌هیدروکسی بنزالدهید، ۵-برموسالسیل آلدئید و فورفور آلدئید برای اصلاح سطح سیلیکاژل از طریق تشکیل بازشیف استفاده کردند و توانایی جذب یون‌های مس و نیکل بر سطح این جاذب‌ها بررسی شدند [۱۰]. در سال ۲۰۱۲، قانیدی و شریف‌پور سطح جاذب نانوسیلیکا را با استفاده از ۲-((۳-سیلیل پروپیل ایمین) متیل)-۲-هیدروکسی-۱-نفتول (SPIMHN) از طریق تشکیل بازشیف اصلاح کردند تا جاذبی پایدار و با کارایی بالا برای پیش‌تغلیظ یون‌های آهن (III)، سرب، مس، نیکل، کبالت و روی به دست آورند [۱۱]. رادی و همکاران در سال ۲۰۱۳ از روش همگن برای پیوند گروه‌های فنیل آمین و فنیل دی آمین به سطح سیلیکا استفاده کردند. این روش سنتز، شامل واکنش مشتقات کربالدهید با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان قبل از تثبیت بر روی سطح است. این جاذب‌های جدید، پایداری شیمیایی و گرمایی خوبی داشتند و برای جذب مس از محلول‌های آبی استفاده شدند. پس از بهینه کردن عامل‌های مؤثر بر جذب، مشخص شد که این جاذب می‌تواند جاذب مؤثری برای حذف مس از محیط‌های آبی باشد [۱۲]. در سال ۲۰۱۴ وانگ و همکاران، جذب هم‌زمان یون مس (II) و آنیون سولفات را توسط جاذب سیلیکاژل اصلاح شده با لیگاند بازشیف یون دوقطبی از محلول‌های آبی بررسی کردند. فرایند جذب سریع بود و pH مناسب برای حذف هم‌زمان کاتیون و



اسید (مرک) به کار گرفته شدند. از توریم نیترات ۴ آبه (مرک) با خلوص تجزیه‌ای جهت تهیه‌ی محلول‌های فلزی استفاده شد. جهت انجام آزمایش، علاوه بر وسایل شیشه‌ای متداول، ترازوی تجزیه‌ای Ohaus مدل GA۲۰۰D با دقت  $\pm 0.001$  گرم، کوره Exiton مدل ۱۲۰۰-Atash، دستگاه pH متر Metrohm مدل ۷۸۰، هم‌زن مغناطیسی Heidolf مدل MR۳۰۰۱ k، سانتریفیوژ Sigma و ترموستات Julabo استفاده شدند. هم‌چنین به منظور اندازه‌گیری میزان جذب یون توریم، از طیف‌سنج پلاسمای جفت شده‌ی القایی، Varian مدل ۱۵۰AX Turbo Liberty استفاده گردید. دستگاه‌های طیف‌سنجی مادون قرمز Varian (FT-IR) مدل Cary۳، میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips (SEM) مدل XL۳۰ و آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن (CHN) مدل Perkin-Elmer ۲۴۰۰ جهت شناسایی لیگاند بازشیف و اندازه‌ی نانوذرات اصلاح شده به کار برده شدند.

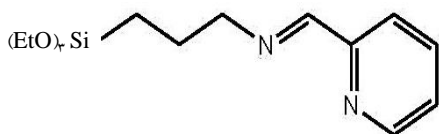
## ۲.۲ روش انجام آزمایش

### ۱.۲.۲ سنتز لیگاندهای بازشیف

بازشیف‌های  $L_1$  و  $L_2$  با استفاده از واکنش سلسیل آلدهید یا پیریدین ۲- کربالدهید با آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در حلال متانول مطابق با روش گزارش شده [۱۶] با بازده ۸۰٪ تهیه شدند.

### ۲.۲.۲ آماده‌سازی جاذب

ابتدا مقداری از نانوسیلیکا به مدت ۲۴ ساعت در کوره‌ی با دمای  $500^\circ\text{C}$  حرارت داده شد. سپس ۵ g از نانوسیلیکا با ۲/۵ mmol از بازشیف‌های سنتز شده در ۵۰  $\mu\text{l}$  حلال تولوئن به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. بعد از صاف کردن محلول، محصول به دست آمده با استفاده از حلال دی‌اتیل اتر شسته و سپس پودر حاصل به مدت ۲۴ ساعت در حلال متانول سوکسله<sup>(۲)</sup> و تحت خلأ به مدت ۱۸ ساعت در دمای اتاق خشک گردید.



پیریدیل متیلیدین پروپیل تری اتوکسی سیلان ( $L_1$ )

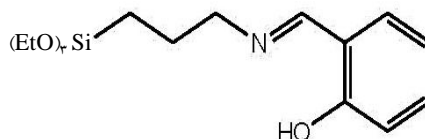
آنیون در ناحیه خنثی قرار داشت. بیش‌ترین ظرفیت جذب برای هر دو یون یکسان و برابر با ۰/۶۵ mmol/g بود. به دلیل خاصیت یون دوقطبی لیگاند، واجذب یون‌ها از سطح جاذب و بازیابی مجدد آن به راحتی با تنظیم pH توسط اسید سولفوریک (۰/۵ مولار) و آمونیاک (pH=۱۰) انجام شد [۱۳]. در سال ۲۰۱۵، ۴-آمینو-۲-هیدروکسی استوفنون از طریق تشکیل بازشیف بر سطح سیلیکاژل اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان تثبیت شد. سپس شرایط مناسب برای جذب مؤثر یون‌های مس، نیکل و کبالت بررسی شدند [۱۴].

بنابراین استفاده از این نوع جاذب‌ها می‌تواند برای آماده‌سازی، خالص‌سازی، تغلیظ و جداسازی در مقیاس کوچک و هم‌چنین مقیاس صنعتی به کار رود. هم‌چنین آن‌ها می‌توانند در شیمی هسته‌ای به منظور بازیابی و غنی‌سازی سوخت‌های هسته‌ای نقش بسیار مهمی را ایفا کنند. با توجه به این‌که کارهای انجام شده با این نوع جاذب‌های اصلاح شده برای یون‌های لاتانیدی و اکتینیدی پیش‌تر انجام نشده و با در نظر گرفتن کارهای مشابه برای حذف این یون‌ها [۱۵]، در این پژوهش سعی شده است با استفاده از سنتز نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با لیگاندهای  $L_1$  و  $L_2$  در نقش جاذب جامد، به جداسازی و اندازه‌گیری یون‌های توریم از محلول‌های آبی توسط دستگاه پلاسمای جفت شده‌ی القایی<sup>(۱)</sup> (ICP) پرداخته و تأثیر ساختار لیگاندهای به کار برده شده در میزان حذف یون توریم بررسی شوند. برای تعیین مشخصات نانوذرات برای این یون، پارامترهایی مانند pH، زمان، جرم جاذب و ... آزمایش شدند تا شرایط بهینه برای میزان جذب تعیین گردد.

## ۲. روش پژوهش

### ۱.۲ مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

ساختار شیمیایی لیگاندهای بازشیف در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوسیلیکا (مرک)، سلسیل آلدهید و پیریدین ۲- کربالدهید (مرک)، آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (فلوکا)، متانول (مرک)، سدیم هیدروکسید (فلوکا) و نیتریک



سلسیل آلدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان ( $L_2$ )

شکل ۱. ساختار لیگاندهای بازشیف.

**۳.۲.۲ روش انجام آزمایش**

۲۵ ml از محلول شامل یون فلزی توریم جهت آزمایش‌های جذب آماده شد. ۲۰ ml از محلول آبی شامل ۲۰ mg/l یون فلزی با ۰٫۰۵ g از نانوذرات سیلیکا در ظرف شیشه‌ای درب‌دار به وسیله هم‌زخم‌مغناطیسی (با سرعت ۱۰۰۰ rpm) به مدت ۶۰ دقیقه به هم‌زده شد. دمای ظرف آزمایش با استفاده از ترموستات کنترل شد. بعد از هر آزمایش با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، نانوذرات سیلیکا از محلول آبی جدا و محلول شفاف برای اندازه‌گیری با ICP استفاده شد و درصد جذب ( $U_p$ ) توسط جاذب از رابطه زیر محاسبه گردید

$$U_p = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

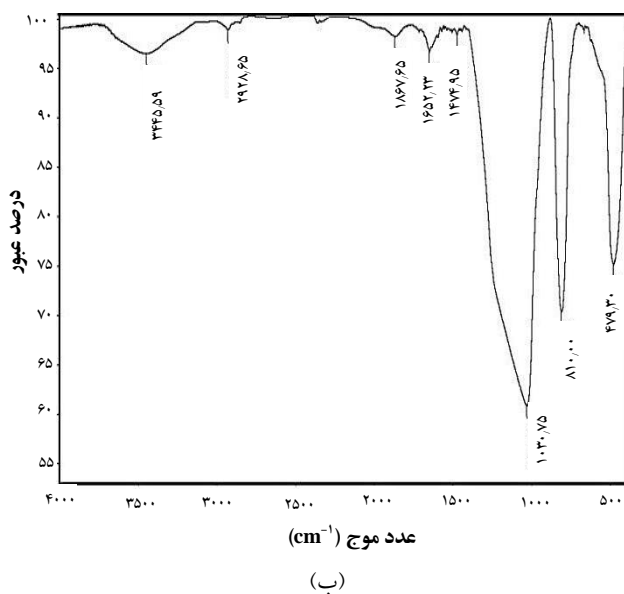
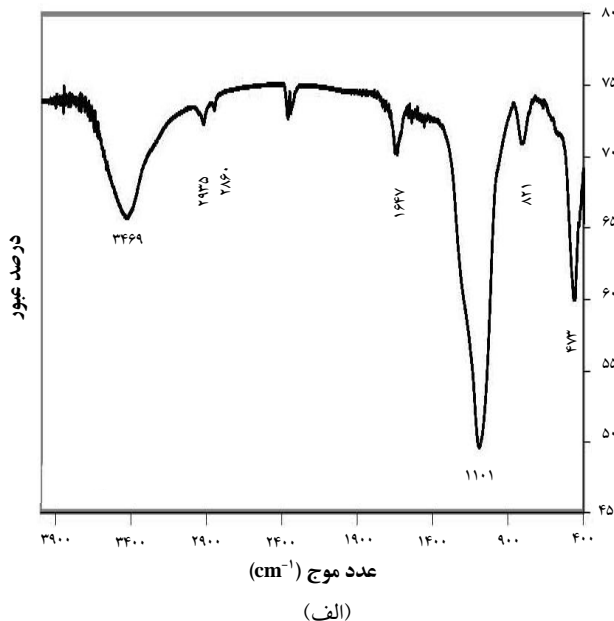
$C_o$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت تعادلی و غلظت اولیه‌ی فلز برحسب میلی‌گرم بر لیتر هستند.

**۳. نتایج و بحث**

**۳.۱ شناسایی بازشیف‌های تهیه شده و نانوسیلیکای اصلاح شده**  
 بازشیف‌های  $L_1$  و  $L_2$  و نانوسیلیکای اصلاح شده با استفاده از روش‌های FT-IR، SEM و CHN شناسایی شدند. طیف‌های حاصل از FT-IR لیگاندها در جدول ۱ ارائه شده‌اند. هم‌چنین طیف FT-IR سیلیکای عامل‌دار شده با  $L_1$  و  $L_2$  نشان دادند که نوارهای  $1647$  و  $2935$   $cm^{-1}$  (برای  $L_1$ ) و  $1652$  و  $2928$   $cm^{-1}$  به ترتیب متعلق به لرزش‌های کششی ارگانوسیلان و گروه ایمین هستند که تأییدکننده‌ی پیوند کووالانسی گروه سالیسیل آلدیمین و پیریدیل متیلیدین به سطح سیلیکا می‌باشند (شکل ۲). با توجه به تصویر SEM گرفته شده از نانوسیلیکای اصلاح شده، نشان داده شد که اندازه‌ی ذرات نانوسیلیکا پس از اصلاح سطح با لیگاندها تغییر چندانی نکرده و حدود ۳۴ nm است (شکل ۳). این ترکیب‌ها با استفاده از آنالیز عنصری کربن، هیدروژن و نیتروژن نیز مطالعه شدند که نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که میزان بارگذاری لیگاندها  $L_1$  بر روی نانوسیلیکا بیش‌تر از لیگاندها  $L_2$  است.

**جدول ۱. قله‌های مهم طیف IR بازشیف‌های سنتز شده**

عدد موج ( $cm^{-1}$ )		نوع پیوند	نوع ارتعاش
$L_2$	$L_1$		
۳۴۳۵٫۵	۳۰۶۹٫۱	O-H	کششی
۱۶۴۹٫۴	۱۶۳۴٫۳	C=N	کششی
۱۱۰۴٫۸	۱۱۰۷٫۶	Si-O-Si	کششی نامتقارن
۴۷۰٫۸	۴۶۵٫۷	Si-O-Si	خمشی



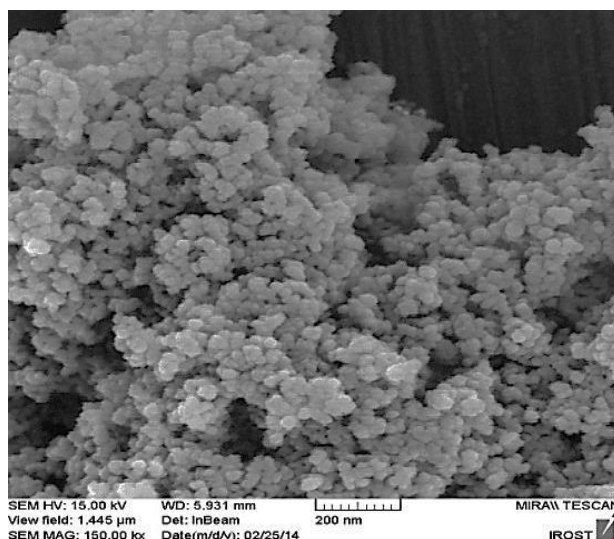
**شکل ۲. طیف‌های FT-IR، نانوسیلیکای اصلاح شده با  $L_1$  (الف) و  $L_2$  (ب) در پتاسیم برمید.**



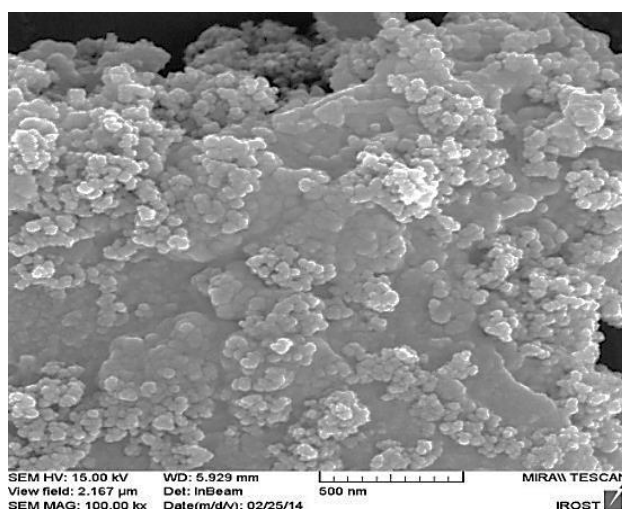
اکسیژن موجود در ساختار لیگاند در سطح سیلیکا است. خواص جذبی این دو جاذب برای یون توریم به روش ناپیوسته بررسی شد. برای انتخاب pH مناسب محلول، ۰/۰۵ g از جاذب به همراه ۲۰ ml از محلول حاوی ۲۰ mg/l از یون توریم برای مدت ۱ ساعت در pHهای مختلف از ۲ تا ۷ در هم‌زن ترموستاتیک قرار داده شد. پس از گذشت زمان تعادل، غلظت توریم در محلول با استفاده از روش پلاسمای جفت شده‌ی القایی اندازه‌گیری و درصد جذب از رابطه‌ی ۱ محاسبه شد. نتایج در شکل ۴ نشان داد که با افزایش pH در محدوده‌ی ۲ تا ۷، میزان جذب یون توریم افزایش یافته است. کم بودن میزان جذب در pHهای اسیدی به رقابت یونهای  $H^+$  و یونهای فلزی برای جذب روی سطح نسبت داده می‌شود. بنابراین لیگاند  $L_1$  با توجه به داشتن گروه‌های عاملی N و OH، باعث افزایش میزان جذب نسبت به نانوسیلیکای اصلاح نشده در pHهای پایین‌تر شده است، در حالی که لیگاند  $L_2$  به دلیل داشتن تنها اتم نیتروژن و تمایل کم‌تر اتم نیتروژن نسبت به اتم اکسیژن جهت اتصال به فلز، میزان جذب یون توریم را در pHهای پایین کاهش داده و نمودار به pHهای بالاتر منتقل شده است. بنابراین برای جذب کامل،  $pH=3.5$  برای  $L_1$  و  $pH=4.5$  برای  $L_2$  انتخاب شد.

### ۲.۲.۳ بررسی اثر زمان هم‌زدن در میزان جذب

در بررسی اثر زمان، یعنی میزان تأثیری که زمان تماس دو فاز محلول حاوی یون با جاذب بر روی درصد جذب یون توریم دارد، با ثابت نگه داشتن شرایطی چون دمای  $25^\circ C$ ، غلظت یون فلزی و pH بهینه و سرعت هم‌زدن ۱۰۰۰ rpm، وابستگی جذب یون توریم توسط جاذب‌ها با زمان بین ۵ تا ۱۲۰ دقیقه مطالعه شدند. با توجه به این که تعداد مشخصی جایگاه‌های تبادل یونی و میزان معینی یون‌های قابل تبادل در واحد گرم هر مبادله‌کننده وجود دارد، با گذشت زمان، این جایگاه‌ها توسط یون‌های مبادله‌شونده اشباع شده و در زمان مشخصی جذب به حداکثر می‌رسد [۱۷، ۱۸]. نتایج در شکل ۵ نشان می‌دهد که سینتیک جذب، بالا بوده و در کوتاه‌ترین زمان، تقریباً تمام یون‌های موردنظر جذب سطح جاذب می‌شوند.



(الف)



(ب)

شکل ۳. تصویر SEM گرفته شده از، الف) نانوسیلیکای اصلاح نشده، ب) اصلاح شده با بازشیف  $L_2$ .

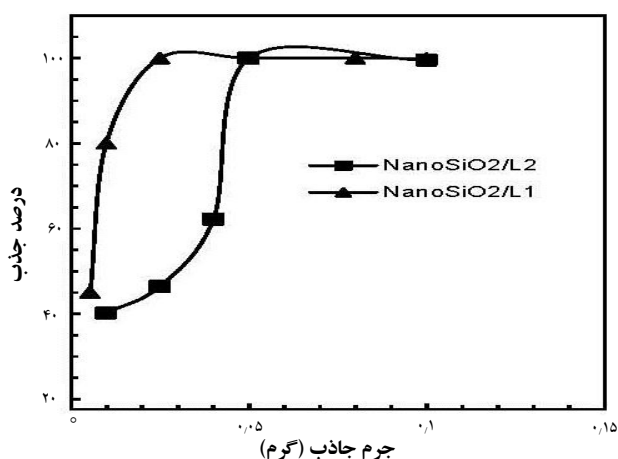
### جدول ۲. نتایج آنالیز عنصری

N(%)	H(%)	C(%)	میزان بارگذاری	نوع جاذب
۰.۸۳۱	۰.۹۲۲	۷.۵۳۱	۰.۵۲ mmol ایمین بر گرم سیلیکا	نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_1$
۰.۷۲۲	۰.۶۵۳	۳.۱۲۸	۰.۲۶ mmol ایمین بر گرم سیلیکا	نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_2$

### ۲.۳ مقایسه‌ی خواص جذبی جاذب‌ها

#### ۱.۲.۳ بررسی اثر pH

مقدار pH عاملی مهم در قابلیت جذب سطحی است. وابستگی جذب سطحی به pH، به دلیل تأثیر این عامل در میزان یونش گروه عاملی OH موجود در سطح سیلیکا و هم‌چنین میزان پروتون‌دار شدن یا از دست دادن پروتون اتم‌های نیتروژن و



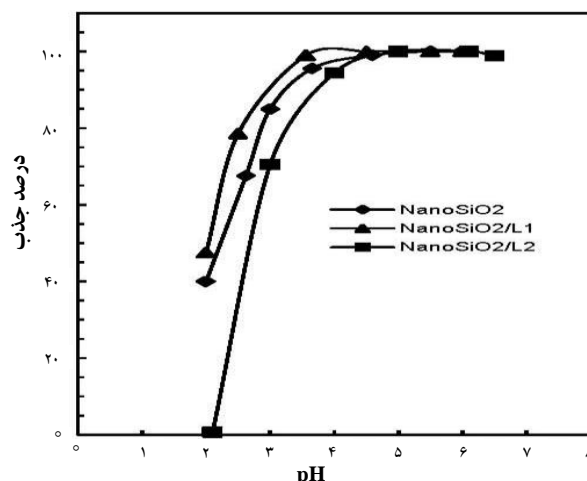
شکل ۶. تأثیر جرم جاذب در جذب یون توریم با استفاده از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده.

۴.۲.۳ بررسی بازیابی جاذب‌ها (استفاده دوباره) در میزان جذب یون توریم پس از انجام آزمایش جذب یون توریم در شرایط بهینه، جاذب در تماس با نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید (۰/۱ مولار) قرار گرفت. نتایج نشان داد که یون‌های توریم به صورت کمی می‌تواند با استفاده از نیتریک اسید، واجذب بهتری داشته باشد. تعداد دفعات بازیابی از جاذب‌ها در جدول ۳ نشان داد که تعداد دفعات بازیابی برای جاذب اصلاح شده با لیگاندها  $L_1$  بیش‌تر از  $L_2$  است.

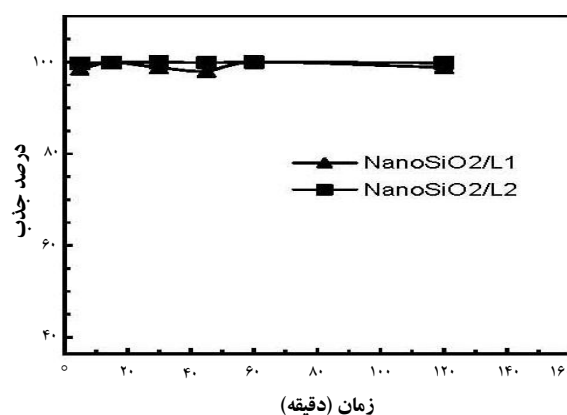
#### ۵.۲.۳ بررسی سینتیک فرایند جذب

در این بخش، معادلات سینتیکی شبه مرتبه اول<sup>(۳)</sup>، شبه مرتبه دوم<sup>(۴)</sup>، معادله‌ی ساده‌ی ایلویچ<sup>(۵)</sup> و تابع توان<sup>(۶)</sup> بررسی شدند. مطابق با شرایط آزمایش انجام شده در بخش ۲.۲.۳، به بررسی و مطالعه‌ی سینتیک فرایند جذب یون توریم با استفاده از جاذب‌ها پرداخته شد. پارامترهای مربوط به این معادلات سینتیک با استفاده از رسم منحنی‌های مربوط، محاسبه و در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به داده‌های جدول مربوط، ضرایب همبستگی به دست آمده برای معادلات سینتیکی نشان می‌دهد که برای هر دو جاذب، مدل شبه مرتبه دوم نسبت به سایر معادلات استفاده شده، توصیف بهتری از داده‌های به دست آمده را ارائه می‌کند (شکل ۷). معادله‌ی شبه مرتبه دوم در معادله‌ی ۲ نشان داده شده است

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_{\text{rads}} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$



شکل ۴. تأثیر pH در جذب یون توریم.



شکل ۵. تأثیر زمان هم‌زدن در جذب یون توریم.

#### ۳.۲.۳ بررسی اثر جرم جاذب بر میزان جذب

بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب یون نیز به دلیل بیش‌تر شدن سطح تماس و امکان قرار گرفتن یون‌های بیش‌تر بر سطح جاذب نیز افزایش خواهد یافت. برای بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب، مقادیر ۰/۰۵ تا ۰/۱ g از نانوسیلیکای اصلاح شده با محلول حاوی یون توریم مخلوط گردید و پس از ۳۰ دقیقه هم‌زدن، غلظت یون محلول قبل و بعد از جذب اندازه‌گیری و بازده جذب محاسبه شد. با توجه به شکل ۶، نانوسیلیکای اصلاح شده با  $L_1$  در مقدار جرم‌های پایین‌تر، قابلیت جذب مقدار بالایی از یون توریم را نسبت به  $L_2$  نشان می‌دهد. این مشاهده می‌تواند به دلیل میزان بارگذاری بالای لیگاندها  $L_1$  بر روی جاذب باشد. بنابراین مقادیر بهینه‌ی ۰/۰۴ و ۰/۰۵ g از نانوسیلیکای اصلاح شده به ترتیب با  $L_1$  و  $L_2$  انتخاب شدند.

**جدول ۳.** میزان درصد جذب و واجذب یون توریم از سطح نانوسیلیکاهای اصلاح شده از محیط نیتریک اسید

$M^{n+}$	جذب (%)	واجذب ۱ (%)	واجذب ۲ (%)	واجذب ۳ (%)	واجذب ۴ (%)	واجذب ۵ (%)
نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_1$	$\approx 100$	۹۸,۲۲	۹۳,۷۲	۹۹,۶۰	۹۹,۳۸	۸۱,۵۳
نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_2$	۹۸,۹۹	۹۵,۵۳	۹۷,۵۳	۸۵,۳۷	۷۲,۲۸	۵۵,۴۱

**جدول ۴.** پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم یون توریم با استفاده از جاذب‌های نانوسیلیکای اصلاح شده با  $L_1$  و  $L_2$ 

معادله سینتیک شبه مرتبه دوم	نوع جاذب	پارامترها		
		$R^2$	$K_2$ (g/mg.min)	$q_e$ (mg/g)
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{rads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_1$	۱,۰۰۰	۱,۱۸۰	۸,۰۶۰
	نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_2$	۰,۹۹۹	۱,۱۵۵	۳,۹۶۸

محاسبه‌ی هم‌دماها استفاده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی هم‌دماهای جذب یون توریم، جذب این یون به وسیله‌ی هر دو جاذب از رابطه‌ی لانگ‌مویر پیروی می‌کند که نشان‌دهنده‌ی تک‌لایه‌ای بودن جذب می‌باشد (شکل ۸). معادله‌ی ریاضی توصیف‌کننده‌ی مدل لانگ‌مویر که برای محلول‌ها استفاده می‌شود به صورت زیر ارائه می‌شود

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

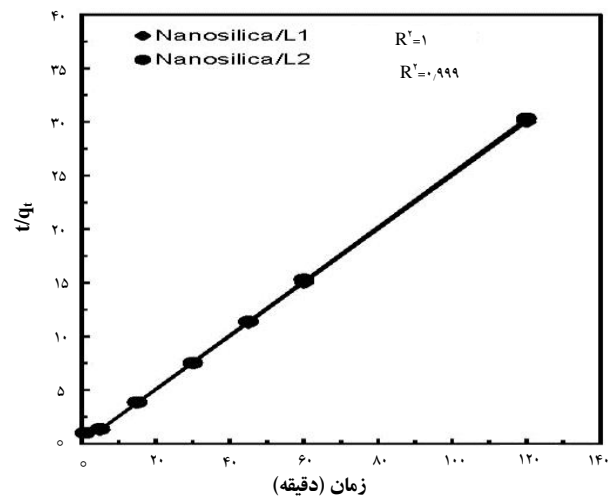
در رابطه‌ی ۳،  $q_{max}$  بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی (میلی گرم بر گرم) و  $b$  ثابت تعادلی جذب لانگ‌مویر (لیتر بر میلی گرم) است. ضریب همبستگی و پارامترهای هم‌دما لانگ‌مویر از رسم نمودار  $C_e/q_e$  نسبت به  $C_e$  محاسبه می‌شوند (جدول ۵).

### ۷.۲.۳ مطالعه‌ی ترمودینامیک جذب یون توریم بر روی نانوسیلیکای اصلاح شده

به منظور بررسی اثر دما بر جذب یون توریم با استفاده از نانوسیلیکای اصلاح شده در محدوده‌ی دمایی ۱۰ تا ۳۵ °C، یک رشته آزمایش‌های جذب انجام شد. رابطه‌ی تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) با توجه به ثابت‌های توزیع  $K_d$  در دماهای مختلف با استفاده از معادله‌ی ۴ محاسبه می‌شود

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4)$$

که در آن  $R$ ، ثابت گازها است.



**شکل ۷.** مدل‌سازی سینتیک جذب سطحی یون توریم بر روی جاذب‌های نانوسیلیکای اصلاح شده با  $L_1$  و  $L_2$  با استفاده از معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم.

که در این روابط،  $q_e$  و  $q$  به ترتیب، میزان جذب یون فلزی بر روی جاذب در حالت تعادل و در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه برحسب میلی گرم بر گرم و  $K_2$  ثابت معادله‌ی شبه درجه دوم برحسب گرم بر میلی گرم بر دقیقه هستند.

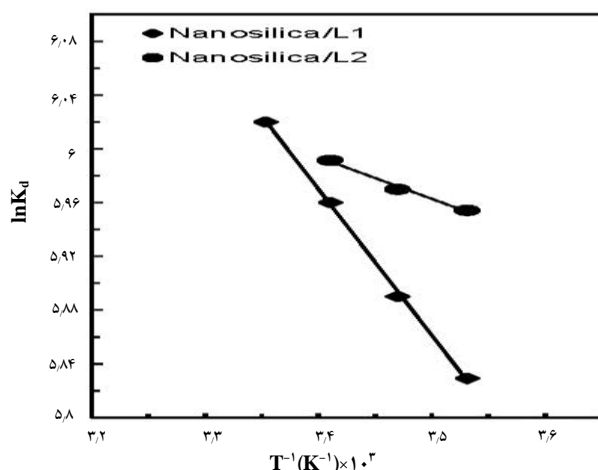
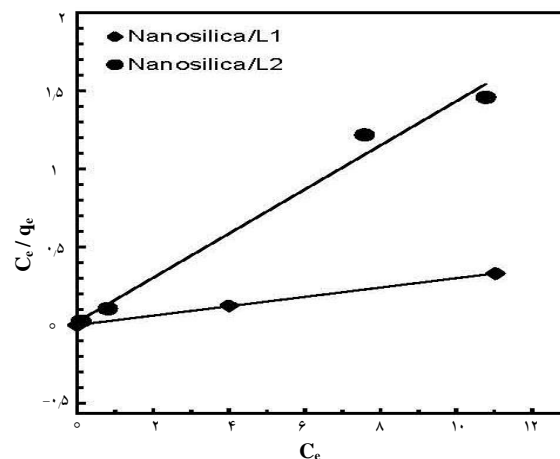
### ۶.۲.۳ بررسی هم‌دماهای<sup>(۳)</sup> جذب

هم‌دماهای جذب، معادلاتی برای بیان حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال هستند. توصیف هم‌دماهای جذب به دو روش کمی و کیفی انجام می‌شود. در توصیف کمی، مهم‌ترین هم‌دماها عبارتند از لانگ‌مویر<sup>(۸)</sup>، فروندلیچ<sup>(۹)</sup> و تمکین<sup>(۱۰)</sup> که در آن‌ها با استفاده از بررسی ضرایب همبستگی و ثابت هم‌دماها، می‌توان به توانایی و ظرفیت جاذب در جذب یون‌های فلزی پی برد. در این جا از داده‌های بخش ۳.۲.۳ برای



**جدول ۵.** پارامترهای هم‌دمای جذب لانگ‌مویر برای جذب یون توریم با استفاده از جاذب‌های نانوسیلیکای اصلاح شده با  $L_1$  و  $L_2$ 

پارامترها			نوع جاذب	معادله‌ی هم‌دمای لانگ‌مویر
$q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$		
۳۴٫۵۰۰	۲۹٫۰۰۰	۱٫۰۰۰	نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_1$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}}$
۷٫۰۹۲	۷٫۰۵۰	۰٫۹۸۵	نانوسیلیکای اصلاح شده با $L_2$	


**شکل ۹.** تغییرات  $\log K_d$  بر حسب  $T^{-1}$  در جذب یون توریم با استفاده از جاذب‌های نانوسیلیکای اصلاح شده با  $L_1$  و  $L_2$ .

**شکل ۸.** هم‌دمای لانگ‌مویر برای جذب یون توریم بر روی جاذب‌های نانوسیلیکای اصلاح شده با  $L_1$  و  $L_2$ .

**جدول ۶.** داده‌های ترمودینامیکی  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  جذب یون توریم بر روی نانوسیلیکای اصلاح شده با بازشیف‌های  $L_1$  و  $L_2$  در ۲۹۸ K

$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	نوع جاذب
-۱۴٫۸۹۰	۰٫۰۷۹۰	۸٫۶۵۰	$L_1$ نانوسیلیکای اصلاح شده با
-۱۴٫۸۹۴	۰٫۰۵۸۶	۲٫۵۶۹	$L_2$ نانوسیلیکای اصلاح شده با

#### ۴. نتیجه‌گیری

مطالعه‌ی انجام شده بر روی خواص جذبی نانوسیلیکا نسبت به یون توریم نشان داد که اصلاح سطح این جاذب با استفاده از لیگاندهای بازشیف می‌تواند خواص جذبی آن را تا حدودی بهبود ببخشد و هم‌چنین نوع ساختار این لیگاندها در میزان جذب یون توریم مؤثر می‌باشد. با اصلاح سطح نانوسیلیکا به وسیله‌ی بازشیف‌های سالیسیل آلدهید پروپیل تری اتوکسی سیلان ( $L_1$ ) و پیریدیل متیلیدین پروپیل تری اتوکسی سیلان ( $L_2$ )، ضمن حذف کامل یون‌های توریم از محلول آبی، جاذب اصلاح شده با لیگاندها در pH پایین‌تر، قابلیت جذب بالایی نسبت به یون توریم از خود نشان می‌دهد. این خاصیت به دلیل میزان بارگذاری بیش‌تر لیگاندها بر روی نانوسیلیکا بوده و هم‌چنین لیگاندها  $L_1$  به دلیل داشتن گروه‌های عاملی N و OH، باعث افزایش میزان

از طرفی تغییر انرژی آزاد با آنتالپی و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$ ) از طریق معادله‌ی گیبس - هلمهولتز مربوط می‌شود

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۵)$$

با ترکیب دو رابطه‌ی ۴ و ۵، معادله‌ی ۶ که نشان‌دهنده‌ی وابستگی دمایی  $K_d$  می‌باشد، به دست می‌آید

$$\log K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} \quad (۶)$$

با رسم تغییرات  $\log K_d$  به صورت تابعی از معکوس دمای مطلق ( $T^{-1}$ ) در محدوده‌ی دمایی مشخص شده، خطوط راستی به دست می‌آید (شکل ۹) که با توجه به اطلاعات آن (عرض از مبدأ و شیب آن) امکان تعیین داده‌های ترمودینامیکی  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  فراهم می‌شود. جدول ۶ مقادیر ترمودینامیکی محاسبه شده را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول ۶، فرایندهای جذب یون توریم گرماگیر است. لذا مقادیر آنتروپی (مثبت)، نیروی محرکه فرایند جذب خواهند بود.



### پی‌نوشت‌ها

1. Inductive coupled plasma
2. Soxhlet
3. Pseudo first order
4. Pseudo second order
5. Simple elovich
6. Power function
7. Isoterm
8. Langmuir
9. Freundlich
10. Temkin

جذب نسبت به نانوسیلیکای اصلاح نشده در pHهای پایین‌تر شده است. این در حالی است که لیگاندها L<sub>۲</sub> با توجه به داشتن تنها اتم نیتروژن و تمایل کم‌تر اتم نیتروژن نسبت به اتم اکسیژن جهت پیوند به فلز، میزان جذب یون توریم را در pHهای پایین کاهش داده و میزان جذب بیش‌تر یون توریم در pHهای بالاتر مشاهده شده است. فرایند جذب سطحی برای یون‌های توریم با استفاده از هر دو جاذب نانوسیلیکای اصلاح شده از هم‌دمای لانگ‌مویر پیروی می‌کند و معادله‌ی سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم مطابقت بهتری با داده‌های حاصل از هر دو جاذب دارد.

### مرجع‌ها

- [1] A. Nilchi, S. Rasouli Garmarodi, T. Shariati Dehaghan, Sorption of Uranium(VI) and Thorium(IV) Ions from Aqueous Solutions by Nano Particle of Ion Exchanger SnO<sub>2</sub>, Journal of Nuclear Science and Technology, 60 (2012) 15-21.
- [2] K.A. Gscheider, Jr. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publishing Company (1979).
- [3] A. Kaur, U. Gupta, Application of 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol Anchored SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for the Preconcentration of Trace Pb<sup>2+</sup> from Different Water and Food Samples, Chinese Journal of Chemistry, 27 (2009) 1833-1838.
- [4] A. Afkhami, M.S. Tehrani, H. Bagheri, Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution, Desalination, 263 (2010) 240-248.
- [5] A. Kaur, U. Gupta, Preconcentration of Nickel Using Chemically Modified Silica Nanoparticles, Eurasian Journal of Analytical Chemistry, 4 (2009) 175-183.
- [6] A. Kaur, U. Gupta, Preconcentration of Zinc and Manganese using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol Anchored SiO<sub>2</sub> Nanoparticles, Eurasian Journal of Analytical Chemistry, 4 (2009) 234-244.
- [7] L. Zhang, Y. Zhai, X. Chang, Q. He, X. Huang, Z. Hu, Determination of trace metals in natural samples by ICP-OES after preconcentration on modified silica gel and on modified silica nanoparticles, Microchimica Acta, 165 (2009) 319-327.
- [8] A. Kaur, U. Gupta, Solid phase extraction of Cd(II) using Mesoporous organosilica nanoparticles modified with resacetophenone, Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 9 (2010) 1334-1342.
- [9] Y. Peng, Z. Li, Y. Zeng, X. Xie, H. Wang, L. Li, X. Liu, Solid phase extractors derived by functionalising sub-micro silica gel with chelating agents and their pH-tunable adsorbing capability towards Pb(II) and Ag(I), Microchimica Acta, 170 (2010) 17-26.
- [10] H. Dumrul, A. Nuri Kursunlu, O. Kocyigit, E. Guler, S. Ertul, Adsorptive removal of Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous media by chemical immobilization of three different aldehydes, Desalination, 271 (2011) 92-99.
- [11] M. Ghaedi, E. Sharifpour, Chemically modified nano silica gel with 2-((3silylpropylimino) methyl)-2-hydroxy-1-naphthol (SPIMHN) as good and efficient adsorbent for solid phase extraction, Desalination and Water Treatment, 41 (2012) 315-324.
- [12] S. Radi, N. Basbas, S. Tighadouini, M. Bacquet, S. Degoutin, F. Cazier, New amine-modified silica: Synthesis, characterisation and its use in the Cu(II)-Removal from aqueous solutions, Progress in Nanotechnology and Nanomaterials., 2 (2013) 108-116.
- [13] Q. Wang, W. Gao, Y. Liu, J. Yuan, Z. Xu, Q. Zeng, Y. Li, M. Schröder, Simultaneous adsorption of Cu(II) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions by a novel silica gel functionalized with a ditopic zwitterionic Schiff base ligand, Chemical Engineering Journal, 250 (2014) 55-65.



[14] A. Çimen, M. Torun, A. Bilgiç, Immobilization of 4-amino-2-hydroxyacetophenone onto silica gel surface and sorption studies of Cu(II), Ni(II), and Co(II) ions, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 2106-2116.

[15] Z. Shiri-Yekta, M.R. Yaftian, A. Nilchi, Silica nanoparticles modified with a Schiff base ligand: An efficient adsorbent for Th(IV), U(VI) and Eu(III) ions, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30 (2013) 1644-1651.

[16] M. Ghorbanloo, H.H. Monfared, C. Janiak, The catalytic function of a silica gel-immobilized Mn(II)-hydrazide complex for alkene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345 (2011) 12-20.

[17] R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu, Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect, *Journal of Environmental Radioactivity*, 93 (2007) 127-143.

[18] S. Aytas, M. Yurtlu, R. Donat, Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 667-674.