



## بررسی تجربی استفاده از نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با تری بوتیل فسفات $Fe_3O_4@PEG@TBP$ به عنوان یک جاذب جدید جهت جذب یون‌های زیرکونیم(IV) از محلول‌های آبکی مصنوعی

احمد رضا بهنام صبا<sup>۱</sup>، عزیزالله نژادعلی<sup>۱</sup>، هادی عادلخانی<sup>۲</sup>، محمد قنادی مراغه<sup>۲</sup>، کمال صابریان<sup>۲\*</sup>

۱. گروه شیمی، دانشگاه پیام نور خراسان رضوی، صندوق پستی: ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، مشهد - ایران

۲. گروه پژوهشی مواد اولیه و فن‌آوری سوخت، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران - ایران

\*Email: saberyan@aeoi.org.ir

### مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۶/۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۶/۳۱

### چکیده

در این پژوهش، جاذب جدید نانوذره مگنتیت پوشیده شده با تری بوتیل فسفات  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  جهت جذب یون‌های زیرکونیم(IV) از محلول آبکی مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر هر یک از عوامل pH اولیه، غلظت جاذب، مدت زمان تماس و غلظت اولیه زیرکونیم بر تغییرات درصد جذب بررسی شد. جذب زیرکونیم به وسیله نانوذرات فسفات  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  در pHهای مختلف یکسان نبود و بهترین نتیجه مربوط به pH ۶.۰ بود. در بررسی‌های سینتیکی، تعادل جذبی در مدت زمان تقریباً ۱۰ دقیقه به دست آمد و داده‌های تجربی به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم برازش شد. بر اساس نتایج، ظرفیت‌های تعادلی جذبی محاسبه شده با این مدل تقریباً با مقادیر تجربی یکسان بودند. در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، بیش‌ترین ظرفیت جذبی زیرکونیم سنتز شده به وسیله نانوذرات تقریباً ۵۰ میلی‌گرم بر گرم بود. ایزوترم جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد رسم شد. از محلول‌های سدیم استات، سدیم نیترات، سدیم فلوئورید و آمونیم اگزالات جهت دستیابی به عاری‌سازی مناسب استفاده شد. با استفاده از محلول ۰.۵ مول بر لیتر سدیم فلوئورید تقریباً ۱۰۰ درصد یون‌های جذب شده، واجذب شدند. تحقیق حاضر نشان داد که روش جداسازی حاضر روشی سریع، آسان و با کارایی بالا برای جذب زیرکونیم از محلول‌های آبکی و به کمک نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با تری بوتیل فسفات می‌باشد.

**کلیدواژه‌ها:** زیرکونیم(IV)، نانوذرات مگنتیت، تری بوتیل فسفات

## Experimental study of using TBP-coated magnetite nanoparticles $Fe_3O_4@PEG@TBP$ as a new adsorbent of Zr(IV) ions from aqueous synthetic solutions

A.R. Behnam-Saba<sup>1</sup>, A. Nezhadali<sup>1</sup>, H. Adelkhani<sup>2</sup>, M. Ghannadi-Maragheh<sup>2</sup>, K. Saberyan<sup>2\*</sup>

1. Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-4697, Mashed -Iran

2. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box: 11365-3486, Tehran - Iran

### Research Article

Received 27.8.2019, Accepted 22.9.2019

### Abstract

In this study, the removal of Zr (IV) from aqueous solutions was investigated using magnetic  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  nanoparticles as a new adsorbent. Experiments were conducted to study the effects of initial pH, amount of adsorbent, shaking time, and initial Zr (IV) concentrations on zirconium sorption efficiency. The sorption of zirconium on  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  nanoparticles was pH-dependent, and the optimal pH was 6.0. In kinetics studies, the sorption equilibrium was reached within 10 min, and the experimental data were well fitted by the pseudo-second-order model, and the equilibrium sorption capacities calculated by the model were almost the same as those determined by experiments. The maximum zirconium sorption capacity onto magnetic nanoparticles was estimated to be about 50 mg/g at 25 °C. Sodium acetate, sodium nitrate, sodium fluoride, and ammonium oxalate were used as desorbing agents. The highest values of zirconium desorption (100 %) was achieved using 0.5 M sodium fluoride as the desorbing agent. The present study suggested that this method is simple, fast, and highly efficient for zirconium removal from aqueous solutions by using magnetic nanoparticles.

**Keywords:** Zirconium (IV), Magnetite Nanoparticles (MNPs), Tri Butyl Phosphate (TBP)



## ۱. مقدمه

می‌کند. نظریه‌ای که برای تشخیص و پیش‌بینی این نوع رقابت‌ها به‌کار گرفته می‌شود نظریه اسید و باز نرم و سخت<sup>۵</sup> می‌باشد.

پرشینا<sup>۶</sup> و همکارانش با بیان مدل‌های ریاضی که در این مدل‌ها اثرات جاذبه کولنی و همپوشانی اوربیتالی به‌صورت توامان در نظر گرفته شده‌اند، تشریح کردند که در بین عناصر گروه IVB، یون‌های زیرکونیم به‌عنوان اسیدی سخت‌تر تمایل شیمیایی بیش‌تری جهت پذیرش جفت الکترون‌های اتم‌های کوچکی مانند O، N و F (بازهای سخت) را از خود نشان می‌دهند در حالی‌که یون‌های هافنیم به‌عنوان اسیدی نرم‌تر تمایل شیمیایی بیش‌تری جهت پذیرش جفت الکترون‌های اتم‌های بزرگ‌تری مانند P، S و I (بازهای نرم) را دارا هستند [۸]. به‌عنوان مثال، در روش استخراج حلالی با استفاده از استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات که در حلالی آلی نظیر کروزن حل شده است و در آن اتم اکسیژن گروه عاملی P=O به‌عنوان باز دهنده جفت الکترون عمل می‌کند، یون‌های زیرکونیم را به‌صورت انتخابی نسبت به هافنیم جذب می‌کند.

رحمتی<sup>۷</sup> و همکارانش در آزمایشی نیمه‌صنعتی با استفاده از میکسر ستلر گزارش کردند که ۹۲٫۸ درصد زیرکونیم از محلول آبی به داخل فاز آلی وارد شده است که البته رسیدن به چنین درصدی پس از ۶ مرحله تماس انتقالی بین دو فاز رخ داده است [۹]. وانگ<sup>۸</sup> و همکارانش با بهره‌گیری از اثرات هم‌افزایی دو لیگاند TOPO و D<sub>2</sub>EHPA در غلظت‌های ۱ تا ۴ مولار اسیدی جذب صددرصدی زیرکونیم را به فاز آلی گزارش کرده‌اند [۱۰]. فاطمی<sup>۹</sup> و همکارانش با به‌کارگیری حلال‌های قطبی نظیر استون و متانول که میت‌وانند سولفوریک اسید را به‌صورت محلول با خود حمل کنند در پایین‌ترین غلظت به‌کار برده شده برای سولفوریک اسید بیش‌ترین ضریب توزیع را ۱۵۰۰ میلی‌لیتر بر گرم یافتند که جهت دستیابی به این عدد، به نسبت حجم زیادی از حلال مصرف شده است [۱۱]. الاین<sup>۱۰</sup> و همکارانش تنها از یک محلول شستشو استفاده کردند ولی با تغییر رزین، در یک آزمایش پیمان‌های با استفاده از رزین Dowex 50wx6(100-200mesh) مقدار ضریب توزیع  $K_D = 98.61 \text{ mL/g}$  را به دست آوردند [۱۲].

فراوان‌ترین منبع زیرکونیم، زیرکن است که به‌طور عمده به‌صورت مستقیم و یا با تبدیل به زیرکونیم اکسید در صنایع مصرف می‌گردد (۹۵ درصد). تنها حدود ۵ درصد از این کانی برای تولید فلز زیرکونیم مصرف می‌شود که همین درصد کم نیز تولید این فلز را در سال ۱۹۹۵ به بیش از نصد هزار تن رسانده است. ویژگی‌های فلز زیرکونیم از جمله نقطه ذوب بالا، مقاومت در برابر خوردگی، پایداری در درجه حرارت‌های بالا، درجه سختی زیاد در حالت خالص و افزایش انعطاف‌پذیری با افزایش ناخالصی، و هم‌چنین جذب نوترونی پایین آن، امکان استفاده این فلز را در ساخت آلیاژهایی که در محیط‌های سخت<sup>۱</sup> به‌کارگیری می‌شوند، در صنایع متالورژی، ساختن لوله‌های حمل سیالات اسیدی، آلیاژهای مورد مصرف در موتورهای جت و توربین‌های تولید برق و ابزارآلات به‌کارگیری شده در صنایع هسته‌ای و هوا و فضا امکان‌پذیر کرده است [۱].

عملیات صنعتی تولید زیرکونیم از سنگ معدنی زیرکن را می‌توان به سه بخش اصلی تقسیم کرد (۱) تولید زیرکونیم کلرید توسط فرایند کربوکلی‌ناسیون در یک بستر سیال از زیرکن (۲) جداسازی یون‌های زیرکونیم از محلول آبی و رساندن آن به درجه خلوص مورد نظر (۳) فن‌آوری تولید شمش زیرکونیم توسط واکنش کرول. دومین مرحله از بین مراحل فوق که تنظیم‌کننده درجه خلوص برای زیرکونیم و رساندن زیرکونیم تولیدی به استانداردهای مورد نیاز می‌باشد از حساسیت خاصی برخوردار است. بدین منظور، روش‌های متنوعی برای جداسازی یون‌های زیرکونیم از محلول آبی به‌ویژه در حضور یون‌های هافنیم مانند استخراج حلالی با استخراج‌کننده‌های مختلفی مانند متیل ایزوبوتیل کتون<sup>۲</sup> [۲]، تری اکتیل آمین<sup>۳</sup> [۳]، تری بوتیل فسفات<sup>۴</sup> [۴]، روش کروماتوگرافی و جداسازی تبادل یونی [۵، ۶] و یا روش جذب سطحی [۷] تدوین شده و گسترش یافته است. مرسوم‌ترین این روش‌ها به‌ترتیب استخراج حلالی و استفاده از تبادل‌گر یونی می‌باشد. در اغلب این روش‌ها به‌ویژه دو مورد پر استفاده اخیر، رقابت برای تشکیل کمپلکس‌های پایدارتر بین استخراج‌کننده با یون‌های فلزی زیرکونیم نقش مهمی در ارتقای بازدهی و افزایش گزینش‌پذیری هر روش جداسازی ایفا

5. Hard, Soft Acids and Bases (HSAB)

6. Pershina

7. Rahmati

8. Wang

9. Fatemi

10. Elaine

1. Aggressive

2. Methyl Isobutyl Ketone

3. Trioctyl Amine

4. Tributyl Phosphate



با استفاده از روش پراکندگی نوری دینامیکی<sup>۲</sup> (HORIBA Scientific Nano particle analyzer SZ-100) انجام شد.

## ۲.۲ روش کار و شرح آزمایشات

نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  مطابق با روش ارزیابی شده در مرجع [۱۴] سنتز شدند. جهت ساخت نانوذرات مغناطیسی و در شرایط بهینه شده، از ۰/۸۶ گرم کلرید آهن ۲، ۲/۳۵ گرم کلرید آهن ۳ با نسبت مولی  $(2Fe^{2+}/Fe^{3+})$  و ۳ گرم پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. این مواد توسط ۲۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۰/۶ مولار حل شد و به صورت قطره قطره به ۲۰ میلی لیتر سود ۲ مولار اضافه شد. فرایند در داخل یک بالن دو دهانه و در شرایط تزریق گاز آرگون جهت اکسیژن زدایی و هم زدن محلول انجام پذیرفت. قبل از شروع فرایند هر کدام از محلول‌ها به مدت ۲۰ دقیقه توسط گاز آرگون اکسیژن زدایی شدند. با افزودن هر قطره به سود، رنگ محلول سیاه می‌شد که نشان‌دهنده تشکیل نانو ذرات اکسید آهن بود. پس از گذشت ۳۰ دقیقه کل محلول حاوی یون‌های آهن به سود اضافه شد و محلول سیاه رنگ به دست آمده تحت تأثیر یک آهن‌ربا رسوب داده شد و از بقیه محلول جدا گردید. pH محلول برابر ۱۱/۲ بود که پس از ۴ مرتبه شستشو توسط آب مقطر به pH خنثی رسید. در نهایت ذرات به مدت ۵ ساعت در یک آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً خشک شدند. ذرات به دست آمده پایداری بالایی داشته و سوسپانسیون پایداری تشکیل دادند. پلی‌اتیلن گلیکول به دلیل مزایای زیر در سنتز نانوذرات استفاده گردید: (۱) موجب می‌شود که اندازه ذرات مگنتیت سنتز شده در حد نانو باقی بماند. (۲) با پوشاندن سطح نانوذرات مگنتیت موجب پایداری بیش‌تر آن‌ها می‌گردند. (۳) چون پوشش‌دهی سطح نانوذرات مگنتیت با تری بوتیل فسفات به صورت فیزیکی انجام می‌شود، لذا پلی‌اتیلن گلیکول موجب می‌گردد که تری بوتیل فسفات با برهم‌کنش‌های واندروالسی و یا احیاناً هیدروژنی که با پلی‌اتیلن گلیکول برقرار می‌نماید، محکم‌تر به سطح نانوذرات بچسبد و به آسانی از سطح جدا نگردد. برای پوشش‌دهی سطح ذرات با تری بوتیل فسفات در ابتدا ۴ میلی‌گرم از این استخراج‌کننده در ۲۰ میلی‌لیتر اتر حل شد و سپس ۳۰ میلی‌گرم از نانوذرات به محلول افزوده شده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار

روش تبادل یونی و استخراج حلالی، دو روش عمده مورد استفاده برای جداسازی عناصر از محلول‌های فرایندی و پساب‌ها هستند، اما هر دوی این‌ها، روش‌های پیچیده‌ای هستند که در بعضی موارد نیاز به تجهیزات گران‌قیمت و حجیم و مواد شیمیایی زیاد دارند. به علاوه در روش استخراج حلالی مقادیر قابل توجهی پساب ثانویه تولید می‌گردد. در عوض روش جدید مکس، روشی که در آن از نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با یک استخراج‌کننده برای جذب یون‌های فلزی استفاده شده و نانوذرات بارگذاری شده به وسیله یک میدان مغناطیسی جذب شده و با استفاده از یک عامل شستشو به راحتی استریپ می‌گردند، دارای مزایای زیر است: (۱) تجهیزات با پیچیدگی کم‌تر در مقایسه با روش استخراج حلالی و تبادل یونی، (۲) سادگی که موجب می‌شود به آسانی بتوان مقیاس این روش را افزایش داد، (۳) استفاده از نانوذرات مغناطیسی ارزان قیمت، (۴) تولید بسیار کم‌تر پساب‌های ثانویه [۱۳]. لذا با توجه به موفقیت این روش، در این تحقیق بر مبنای روش مکس از نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با استخراج‌کننده تری بوتیل فسفات برای جذب زیرکونیم از محلول‌های آبی استفاده شده است.

## ۲. مواد و روش پژوهش

### ۱.۲ مواد شیمیایی

کلرید آهن دو و سه، پلی اتیلن گلیکول و بقیه اقلام شیمیایی از جمله سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد، سدیم فلئورید، زیرکونیم (IV) اکسی کلرید، آمونیم اگزالات، سدیم استات و سدیم نیترات همگی از کمپانی مرک با درجه خلوص بالا تهیه و استفاده شدند.

### ۲.۲ دستگاه‌وری

غلظت زیرکونیم در محلول آبی با طیف‌سنج نشر نوری پلاسمای جفت‌شده القایی<sup>۱</sup> مدل Spectro Arcos اندازه‌گیری شد. از حمام اولتراسونیک مدل Banoelin Sonorex جهت پراکنده کردن نانوذرات مگنتیت استفاده شد. محلول‌ها توسط همزن مدل (GFL-۳۰۰۵) همزده شدند و میزان اسیدی بودن محلول‌ها توسط pH متر دیجیتال مدل JENWAY-۳۵۰۱ تعیین و تنظیم گردید. توزیع اندازه نانوذرات

2. Dynamic Light Scattering (DLS) Method

1. ICP-OES



وا جذب زیرکونیم از سطح نانوذرات باردار شده به وسیله چهار عامل سدیم فلئورید (۰/۵ مولار)، سدیم استات (۰/۵ مولار)، سدیم نیترات (۰/۵ مولار) و آمونیم اگزالات (۰/۲۵ مولار) مورد بررسی قرار گرفت. پس از فرایند جذب که در آن سطح نانوذرات مگنتیت به وسیله یون‌های زیرکونیم باردار شد، نانوذرات به وسیله آهن‌ربا از محلول جدا شدند و به هر یک، محلول‌های واجذب به طور جداگانه اضافه گردید. محلول حاصل به مدت مشخصی در هم‌زن قرار داده شد و پس از آن مجدداً نانوذرات به وسیله آهن‌ربا از محلول واجذب، جدا شدند و این محلول جهت آنالیز با دستگاه ICP به بخش آنالیز ارسال گردید. کلیه آزمایش‌ها به صورت پیمانه‌ای انجام شدند. حجم نهایی هنگام فرایند جذب ۲۰ میلی‌لیتر بود. جهت تعیین مشخصات جذب و واجذب از معادلات ۱ و ۲ استفاده شد.

$$E(\%) = 100 \times \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (2)$$

در روابط بالا  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت زیرکونیم در ابتدا و در زمان تعادل،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $m$  جرم جاذب خشک بر حسب گرم،  $q_e$  ظرفیت جذبی بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب می‌باشند.

### ۳. یافته‌ها و تحلیل نتایج

#### ۳.۱ تعیین اندازه ذرات مغناطیسی سنتز شده

توزیع اندازه نانوذرات سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. آن‌چنان‌که در شکل دیده می‌شود، متوسط اندازه نانوذرات حدود ۴۷ نانومتر می‌باشد. کم‌ترین مقدار نانوذرات حدود ۳۰ و بیش‌ترین مقدار آن‌ها حدود ۱۰۰ نانومتر است.

#### ۳.۲ اثر pH بر درصد جذب زیرکونیم (IV) از محلول آبی

بررسی تغییرات درصد جذب زیرکونیم در محدوده pH ۱ تا ۶/۵ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص شده است، هنگامی که از محیط اسیدی به سمت خنثی حرکت می‌کنیم، درصد جذب افزایش پیدا می‌کند. به‌طور کلی تغییر pH از دو طریق می‌تواند بر روی میزان جذب تأثیرگذار باشد. اول از طریق تأثیری که بر روی عامل جذب‌کننده که بر روی سطح نانوذرات قرار گرفته است و دیگری از طریق تغییر گونه‌های شیمیایی عنصر مورد

گرفتند تا ذرات کاملاً در اتر پخش شوند. سوسپانسیون به‌دست آمده به مدت ۱ ساعت در آون و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً خشک شد.

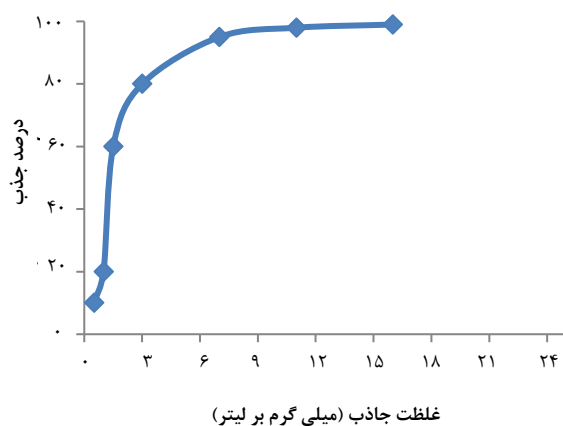
در کلیه آزمایش‌ها ۱۰ میلی‌لیتر محلول سوسپانسیون نانوذرات (با غلظت مشخصی از نانوذرات) به همراه ۱۰ میلی‌لیتر محلول زیرکونیم (با غلظت مشخص)، ۱۲۰ دقیقه در هم‌زن با سرعت ۳۰۰ rpm تکان داده شد. تنها در آزمایش‌ها مربوط به مدت زمان جذب، زمان هم‌زدن در هر آزمایش متفاوت بود. پس از اتمام فرایند جذب جمع‌آوری نانوذرات مگنتیت توسط آهن‌ربا انجام شد (شکل ۱) و محلول باقی‌مانده برای تعیین غلظت زیرکونیم توسط دستگاه ICP-OES به بخش آنالیز ارسال شد. برای بررسی تغییرات مقدار جاذب مصرفی به ظروفی که در آن‌ها به ترتیب ۱۰ میلی‌لیتر محلول سوسپانسیون نانوذرات با مقادیر مختلف از جاذب سنتز شده قرار داشتند ۱۰ میلی‌لیتر محلول زیرکونیم اضافه شده و محلول حاصل در هم‌زن قرار داده شد. جهت بررسی اثر pH، ۱ میلی‌لیتر از محلول استوک ۱۰۰۰ ppm زیرکونیم برداشته با اضافه کردن آب مقطر به حجم نهایی ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس حجم مشخصی از این محلول به ۱۰ میلی‌لیتر محلول سوسپانسیون نانوذرات اضافه شد و pH محلول حاصل روی عدد مشخص با اضافه کردن اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم رقیق تنظیم گردید. حجم نهایی محلول ۲۰ میلی‌لیتر بود و این محلول در داخل هم‌زن قرار داده شد. جهت تعیین مدت زمان جذب در چند ظرف مختلف ۱۰ میلی‌لیتر محلول زیرکونیم ریخته شد. بر روی آن‌ها به‌طور هم‌زمان ۱۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون از جاذب اضافه شد. با گذشت زمان‌های مشخص، غلظت زیرکونیم در محلول باقی‌مانده هر یک از ظروف اندازه‌گیری شد.



شکل ۱. سوسپانسیون نانوذرات مغناطیسی (شکل سمت راست) و نانوذرات جمع‌آوری شده توسط آهن‌ربا (شکل سمت چپ)



۳.۳ تغییرات درصد جذب نسبت به غلظت جاذب مصرفی نمودار شکل ۴ تغییرات درصد جذب بر حسب غلظت جاذب مصرفی را برای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر زیرکونیم نمایش می دهد. درصد جذب زیرکونیم از محلول تا غلظت ۱۲ میلی گرم بر لیتر جاذب افزایش یافته و پس از آن ثابت باقی می ماند. افزایش درصد جذب با افزایش در مقدار جاذب مربوط به وجود مساحت سطح بیشتر و در نتیجه تعداد سایت جذبی بیشتر می باشد. با افزایش مقدار نانوذرات، سایت های موجود بر روی سطح جاذب افزایش پیدا کرده و مقدار بیش تری از زیرکونیم از محلول جذب می گردد. ۱۲ میلی گرم بر لیتر جاذب را می توان به عنوان مقدار بهینه انتخاب کرد. باید توجه داشت که هر چه سطح تماس نانوذرات جاذب با محلول حاوی یون های مورد نظر بیشتر باشد، درصد جذب و ظرفیت جاذب افزایش خواهد یافت. ایجاد سوسپانسیونی از جاذب در هنگام فرایند جذب نفوذ بیشتر محلول بین نانوذرات را افزایش خواهد داد. از این طریق ظرفیت جذب نانوذرات جاذب مورد نظر فزونی می یابد. هر چه اندازه ذرات کوچک تر باشد، سطح تماس زیاد شده، بنابراین ظرفیت جذب نانوذرات افزایش می یابد، به طوری که با مقدار بسیار کمی از جاذب می توان به درصد بالایی از جذب دست یافت. بر اساس شکل ۴ تنها با استفاده از حداقل ۱۲ میلی گرم بر لیتر جاذب می توان به جذب تقریباً کمی دست یافت.

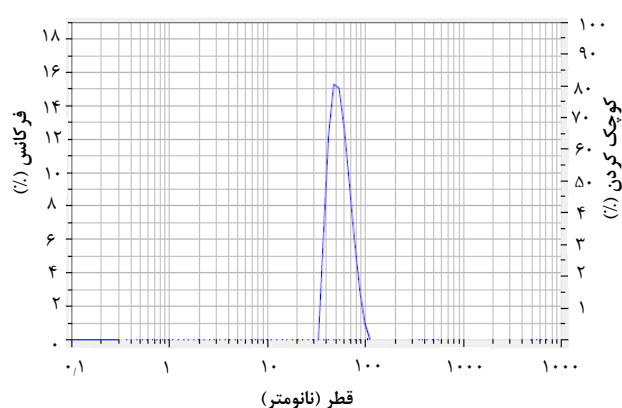


شکل ۴. تغییرات درصد جذب زیرکونیم به وسیله نانوذرات بر حسب غلظت جاذب. غلظت اولیه زیرکونیم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد، زمان هم زدن ۱۲۰ دقیقه،  $pH = 6.0$ .

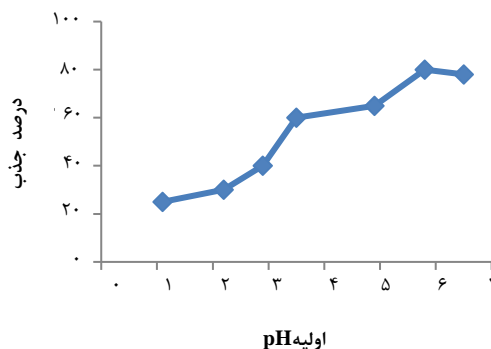
نظر در محلول. از آن جایی که تری بوتیل فسفات عمل جذب را با مکانیزم حلال پوشی انجام می دهد، پس تغییرات pH نمی تواند تأثیری بر روی قدرت جذب تری بوتیل فسفات داشته باشد. علاوه بر این، در pH های پایین تر غلظت یون های هیدروژن بیشتر است و این احتمال وجود دارد که اتم اکسیژن تری بوتیل فسفات با یون های هیدروژن پیوند هیدروژنی برقرار نماید که این مسئله موجب کاهش جذب یون های زیرکونیم در pH های پایین و افزایش آن در pH های بالا می گردد. اما از آن جایی که در pH های تقریباً خنثی غلظت گونه های خنثای زیرکونیم افزایش می یابد و نیز تری بوتیل فسفات با مکانیزم حلال پوشی عمل جذب را انجام می دهد، لذا کارایی جذب در این محدوده افزایش پیدا کند. در آزمایشات بعدی pH برابر با ۶.۰ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

### نتایج محاسبات

شماره قله	نسبت سطح S.P	میانگین	S. D.	مد
۱	۱.۰	۴۷.۵ nm	۱۰.۸ nm	۳۰.۲ nm
۲	...	... nm	... nm	... nm
۳	...	... nm	... nm	... nm
مجموع	۱.۰۰	۴۷.۵ nm	۱۰.۸ nm	۳۰.۲ nm

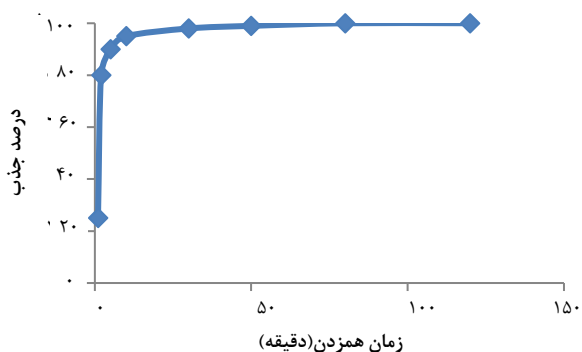


شکل ۲. توزیع اندازه نانوذرات  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  سنتز شده.

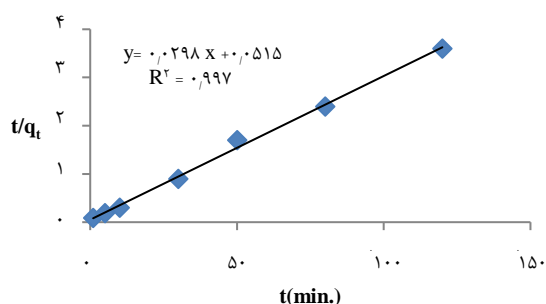


شکل ۳. تغییرات درصد جذب زیرکونیم به وسیله نانوذرات بر حسب pH اولیه. غلظت اولیه زیرکونیم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد، زمان هم زدن ۱۲۰ دقیقه، غلظت نانوذرات ۳ میلی گرم بر لیتر.





شکل ۵. تغییرات درصد استخراج برحسب زمان همزدن. غلظت اولیه زیرکونیم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت نانوذرات ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر،  $pH = 6.0$ .



شکل ۶. برازش داده‌های تجربی با معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم.

جدول ۱. ثابت‌های معادله شبه مرتبه دوم برای جذب زیرکونیم توسط نانوذرات  $Fe_3O_4@PEG@TBP$

مدل سینتیکی	$k_2$	$q_e^{cal.} (\frac{mg}{g})$	$R^2$
شبه مرتبه دوم	۰.۰۱۷۲	۳۳.۵۶	۰.۹۹۷

### ۵.۳ بررسی ایزوترم جذب زیرکونیم بر روی جاذب

جذب زیرکونیم بر روی جاذب وابسته به غلظت اولیه این عنصر است. در غلظت‌های پایین، زیرکونیم به وسیله سایت‌های جذبی ویژه جذب می‌گردد، ولی با افزایش غلظت زیرکونیم سایت‌های جذبی ویژه اشباع شده و پس از آن سایت‌های تبدالی پر می‌شوند. ایزوترم جذبی زیرکونیم به وسیله نانوذرات  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  در ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شکل ۷ نشان داده شده است. چنان‌که در این شکل دیده می‌شود، جذب یون‌های زیرکونیم با افزایش غلظت زیرکونیم افزایش می‌یابد.

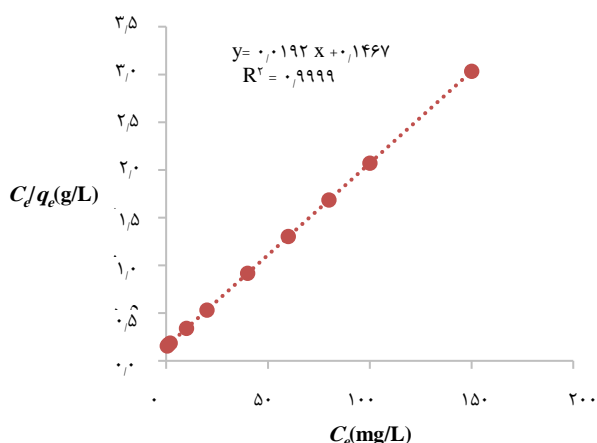
### ۴.۳ تأثیر زمان بر فرایند جذب و سینتیک جذب

جذب زیرکونیم از محلول به وسیله نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر زیرکونیم بر حسب مدت زمان هم‌زدن در شکل ۵ نشان داده شده است. واضح است که کارایی جذب زیرکونیم توسط نانوذرات، با زمان افزایش پیدا می‌کند. هم‌چنین افزایش غلظت اولیه زیرکونیم موجب افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. سینتیک جذب زیرکونیم به وسیله نانوذرات  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  بر اساس مدل شبه مرتبه دوم (معادله ۳) که به صورت زیر بیان می‌شوند، ارزیابی گردید:

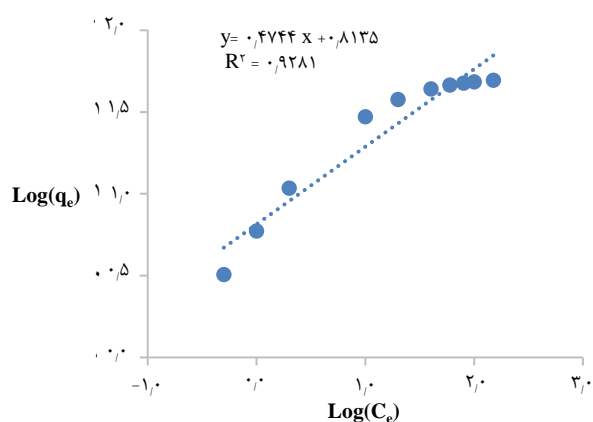
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

که در این روابط  $t$  (بر حسب دقیقه) زمان تماس،  $q_t$  و  $q_e$  (بر حسب میلی‌گرم بر گرم) به ترتیب مقدار زیرکونیم جذب شده در زمان  $t$  و در زمان تعادل است،  $k_2$  ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم (بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه) می‌باشد. چنان‌که از شکل ۶ مشخص است، معادله شبه مرتبه دوم به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت دارد و ضریب همبستگی نمودار خطی به‌دست آمده برای معادله شبه مرتبه دوم ۰.۹۹۷ برای محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر زیرکونیم می‌باشد.  $k_2$  محاسبه شده از شیب خط شکل ۶، ۰.۰۱۷۲ لیتر گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه است. علاوه بر این، ظرفیت جذب محاسبه شده به وسیله مدل شبه مرتبه دوم ( $q_e^{cal.}$ ) برابر با ۳۳.۵۶ میلی‌گرم بر گرم برای ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول زیرکونیم اولیه) به مقدار تجربی نزدیک است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت دارد و فرایند یک فرایند شیمیایی است. جدول ۱ پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه دوم را به صورت خلاصه ارائه می‌دهد. در آزمایش‌های مشابه که از نانوذرات مغناطیسی جهت عمل جذب استفاده شده است نیز سرعت فرایند جذب زیاد بوده است. به‌عنوان مثال، جذب کادمیم توسط بهرامی و همکارانش [۱۵] و یا جذب جیوه توسط نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده توسط پرهام و همکارانش [۱۶] که نشان‌دهنده سرعت عمل مناسبی در جذب یون‌ها توسط نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده Modified-MNPs، در جداسازی می‌باشد. این سرعت عمل مناسب می‌تواند از مزیت‌های قابل ذکر در به‌کارگیری نانوذرات مغناطیسی تلقی گردد.





شکل ۸. برازش داده‌های تجربی با مدل لانگمویر.

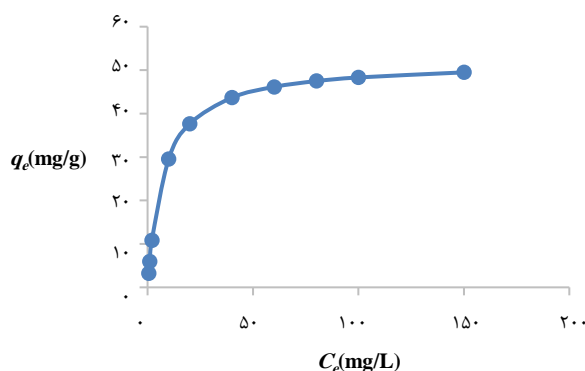


شکل ۹. برازش داده‌های تجربی با مدل فرن‌دلیچ.

ثابت‌های جذبی معادلات لانگمویر و فرن‌دلیچ و ضرایب همبستگی آن‌ها ( $R^2$ ) در جدول ۲ ارائه شده است. ضرایب همبستگی نشان می‌دهد که مدل لانگمویر به نحو بسیار بهتری از مدل فرن‌دلیچ با داده‌های تجربی مطابقت دارد. بر طبق ایزوترم لانگمویر، ظرفیت اشباع تک‌لایه نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}@\text{TBP}$  حدود ۵۰ میلی‌گرم بر گرم برای جذب زیرکونیم در ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. بیش‌ترین ظرفیت جذب به دست آمده توسط ذوالفنون و همکارانش [۷] از محیط اسید کلریدریکی به وسیله سبوس برنج نیز برابر ۵۰ میلی‌گرم بر گرم بود.

جدول ۲. ثابت‌های ایزوترم برای جذب زیرکونیم به وسیله نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}@\text{TBP}$  در pH برابر با ۶.۰ و در ۲۵ درجه سانتی‌گراد

ثابت‌های فرن‌دلیچ			ثابت‌های لانگمویر		
$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	$K_L$	$q_{max}$
۰.۹۷۵۴	۲.۱۰۷۹	۶.۵	۰.۹۹۹۹	۰.۱۳۰۷	۵۲.۰۸



شکل ۷. ایزوترم جذب زیرکونیم در شرایط بهینه.

جهت بررسی مکانیزم جذب، داده‌های ایزوترم بر اساس مدل‌های لانگمویر و فرن‌دلیچ ارزیابی شدند. مدل لانگمویر اغلب برای جذب تک‌لایه‌ای که بر روی یک سطح همگن با سایت‌های جذبی یکسان اتفاق می‌افتد [۱۷]، به کار می‌رود. مدل خطی شده لانگمویر با معادله ۴ بیان می‌گردد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

در این رابطه  $q_{max}$  ظرفیت جذب تک‌لایه لانگمویر (میلی‌گرم بر گرم)،  $q_e$  مقدار جذب شده در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_e$  غلظت تعادلی (میلی‌گرم بر لیتر) و  $K_L$  ثابت تعادلی لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) می‌باشند. مدل فرن‌دلیچ [۱۸] مدلی تجربی را پیشنهاد می‌دهد که بر اساس جذب بر روی سطح ناهمگن است و معادله آن به صورت زیر است:

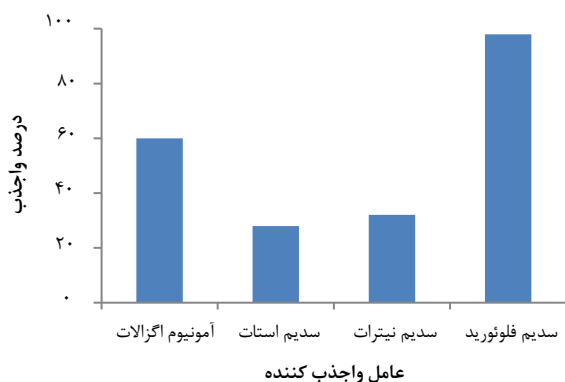
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

معادله فوق می‌تواند به شکل خطی زیر بازآرایی گردد:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (6)$$

$n$  و  $K_F(L/g)$  ثابت‌های فرن‌دلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت و شدت جذب مربوط می‌شوند. نمودار خطی معادلات لانگمویر و فرن‌دلیچ برای جذب زیرکونیم در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است.





شکل ۱۰. درصد واجذب یون‌های زیرکونیم با استفاده از محلول‌های مختلف.

## مراجع

1. J. Gamboge, *Zirconium and Hafnium, U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries*, 192-193 (2008).
2. D.O. Voit, *In Proceeding of International Solvent Extraction Conference, Belgium*, 59 (1980).
3. J. Swain, A. Sahoo, B.C. Bhatta, *Liquid-liquid Extraction of Zr (IV) from Sulphuric Acid Medium using Tri-n-octyl Amine in Kerosene, European Journal of Chemistry*, 9 (3), 222-227 (2018).
4. R. Banda, M.S. Lee, *Solvent Extraction for the Separation of Zr and Hf from Aqueous Solutions, Separation & Purification Reviews*, 44, 199-215 (2015).
5. W. Bruchle, et al, *Chromatographic Studies of Rf (element 104) with tributylphosphate (TBP), Journal of Alloys and Compounds*, 271-273, 300-302 (1998).
6. H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi, *Removal of Zirconium from Aqueous Solution by Modified Clinoptilolite, Journal of Hazardous Materials*, 178, 66-73 (2010).
7. E. Zolfonoun, et al, *Selective and Direct Sorption of Zirconium from Acidic Leach Liquor of Zircon Concentrate by Rice Bran, Minerals Engineering*, 23, 755-756 (2010).
8. V. Pershina, *Theoretical Predictions of Hydrolysis and Complex Formation of Group 4 Elements Zr, Hf, Rf in HF & HCl Solutions, RadioChem Acta*, 90, 869-877 (2002).
9. A. Rahmati, et al, *Study for Extraction and Separation Zirconium from Hafnium in TBP- HCl- HNO<sub>3</sub> process, Nuclear Society of Iran, 19th Iranians nuclear conference, Ferdosi University of Mashhad*, 1160-1165, (2013).

## ۶.۳ بررسی عوامل واجذب کننده

جهت واجذب یون‌های زیرکونیم و هدایت محلول تغلیظ شده زیرکونیم حاصل به مرحله بعد، جهت تولید ترکیبات زیرکونیم با عیار و استاندارد لازم، و در همان حال بازیافت مجدد نانوذرات مغناطیسی برای به‌کارگیری در چرخه بعدی فرایند، باید واجذب توسط عوامل کمپلکس‌دهنده پایدار با زیرکونیم مورد بررسی قرار گیرد. مطابق با شکل ۱۰، چهار عامل مورد بررسی قرار گرفت که از میان آن‌ها بیش‌ترین درصد واجذب مربوط به سدیم فلوئورید ۰/۵ مولار و برابر با ۹۸ درصد بود. از آن‌جایی‌که یون فلوئورید و یون زیرکونیم به ترتیب باز و اسید سخت هستند، لذا بر اساس نظریه اسید و باز نرم و سخت (HSAB) کمپلکس قوی با یک‌دیگر ایجاد می‌کنند و فلوئورید در رقابت با اکسیژن گروه P=O در مولکول تری بوتیل فسفات موفق‌تر عمل می‌کند. یک عامل واجذب کننده مناسب موجب می‌شود که هم حجم کم‌تری از این عامل استفاده شود و هم این‌که حتی در غلظت‌های ناچیز فلز کارآیی خوبی برای فرایند واجذب به‌دست آید.

## ۴. نتیجه‌گیری

هدف اصلی تحقیق حاضر توسعه یک روش ساده، سریع و مؤثر جهت جذب یون زیرکونیم(VI) از محلول‌های آبی بود. بنابراین نویسندگان این مقاله سعی کردند که جاذب جدید نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEG@TBP را جهت این کار ارزیابی نمایند. این نانوذرات توانستند زیرکونیم را از محیط آبی با pH برابر با ۶/۰ در مدت زمان ۱۰ دقیقه و با کارآیی ۱۰۰ درصد جذب کنند. بیش‌ترین ظرفیت جذبی این نانوذرات در شرایط بهینه ۵۰ میلی گرم بر گرم زیرکونیم بود. سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم و ایزوترم آن از مدل لانگمویر تبعیت کرد. نهایتاً سدیم فلوئورید ۰/۵ مولار توانست ۹۸ درصد زیرکونیم را واجذب کند. لذا بر اساس نتایج فوق می‌توان گفت که جاذب حاضر، یک جاذب بالقوه جهت جذب سریع، آسان و مؤثر یون زیرکونیم است و بررسی آن در مقیاس نیمه صنعتی توصیه می‌گردد.





10. Y. Wang, H. Lee, *Solvent Extraction of Zirconium and Hafnium from Hydrochloric acid Solutions using Acidic Organophosphorus Extractants and their Mixtures with TOPO*, *Materials Transactions*, **54**(8), 1460-1466 (2013).
11. S. Fatemi, A.R. Khanchi, M. Kalantari, *Separation and purification of Zr and Hf cations from each other bby using new ion exvchange chromatographic method*, *Journal of Faculty of Engineering (University of Tehran)*, **40**, 147-156 (2006) (In Persion).
12. C.B. Elaine, *Separation of Zirconium from Hafnium by Ion Exchange*, *International Nuclear Atlantic Conference. Recife, Brazil*, 24-29, (2013).
13. L. Nunez, M.D. Kaminski, *Magnetically Assisted Chemical Separation Process*, *Filtration & Seperation*, 351 (1998).
14. N. Mansouri, K. Saberyan, M. Noaparast, *Evaluation of Kinetic and Isotherm Models of Uranium Extraction from Acid Solutions using Trioctylamine (TOA) Functionalized Magnetite Nanoparticles*, *9th Iranian Student Mining EngineeringConference, University of Birjand*, 29-31 Oct. (2013).
15. M. Bahrami, *Synthesis of Magnetic Nanoparticles ( $Fe_3O_4$ ) and its Efficiency in Cadmium Removal from Aqueous Solutions*, *Journal of Water and Waste Water*, **3**, 54-62 (2012).
16. H. Parham, B. Zargar, *Fast and Efficient Removal of Mercury from Water Samples using 2-mercaptobenzothiazole Functionalized MNPs*, *Journal of Hazardous Materials*, 205-206, 94-100 (2012).
17. I. Langmuir, *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass Mica and Platinum*. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403 (1918).
18. H.M.F. Freundlich, *Uber die adsorption in lasungen*. *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385-470 (1906).

**COPYRIGHTS**

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

**استناد به این مقاله**

احمدرضا بهنام صبا، عزیزالله نژادعلی، هادی عادلخانی، محمد قنادی مراغه، کمال صابریان (۱۳۹۹)، بررسی تجربی استفاده از نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با تری بوتیل فسفات  $Fe_3O_4@PEG@TBP$  به عنوان یک جاذب جدید جهت جذب یون‌های زیرکونیوم(IV) از محلول‌های آبکی مصنوعی، ۹۴، ۱۵۳-۱۶۱

**DOI:** 10.24200/nst.2021.1168

**Url:** [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1168.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1168.html)

