

## اثر نسبت مولی اصلاح‌کننده به نانوذرات تیتانیا در حذف استرانسیم و مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی مربوط

عفت ایروانی\*

استادیار شیمی معدنی، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۴، پذیرش: آبان ۱۳۹۴

**چکیده:** در این پژوهش نانوذرات تیتانیا به‌وسیله ی ۲- آمینو اتیل دی هیدروژن فسفات، با نسبت‌های مولی متفاوت اصلاح سطح شد. هدف از این نوع اصلاح سطح، بهبود ویژگی‌های جذبی نانو ذرات تیتانیا و تبدیل آن به یک جاذب ارزان و کارآمد برای جذب استرانسیم از محلول‌های آبی بوده است. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های مشخصه‌یابی، با افزایش نسبت مولی گروه اصلاح‌کننده به نانو ذرات تیتانیا از ۰.۰۵ تا ۰.۲۵ درصد جذب استرانسیم از ۱۸.۰۳٪ تا ۷۲.۳۶٪ افزایش و پس از آن از نسبت مولی ۰.۲۵ تا ۱ با شیب ملایمی کاهش یافته است. بهینه‌سازی شرایط جذب، موجب حذف ۹۲٪ درصدی استرانسیم از محلول آبی با غلظت  $50 \text{ mg l}^{-1}$  در مقایسه با شرایط جذب عادی (۷۲.۳۶٪) شد. داده‌های تجربی به‌دست آمده به‌خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دو برازش شدند. بر اساس عامل‌های ترمودینامیکی محاسبه شده، فرایند جذب استرانسیم، فرایندی خودبه‌خودی و گرماگیر بوده است.

**واژه‌های کلیدی:** تیتانیا، اصلاح سطح، نسبت مولی، حذف فلز سنگین، استرانسیم

### مقدمه

تشکیل می‌دهند که استرانسیم-۹۰ یکی از آن‌هاست. واپاشی<sup>۲</sup> استرانسیم-۹۰ به سطح بی‌ضرر آن، به‌دلیل انرژی واپاشی بالا و نیمه‌عمر ۳۰ روزه آن، به صدها سال می‌رسد. استرانسیم-۹۰ جزء پسماندهای با درجه آلودگی بالا<sup>۱</sup> طبقه‌بندی می‌شود. فناوری‌های منتج به حذف استرانسیم به‌عنوان یکی از عمده‌ترین آلودگی‌های کاتیونی در پسماندهای رادیواکتیو همواره زمینه‌عالی در پژوهش هسته‌ای بوده است. استخراج حلالی، تبلور جزئی و تبادل یونی از جمله روش‌های مورد استفاده در جهت پاک‌سازی پسماندهای هسته‌ای هستند [۳]. در این بین جاذب‌هایی مانند فرو سیانیدهای فلزات واسطه نیز به‌عنوان کمپلکس دهنده‌های مناسب در حذف

استرانسیم فلزی سمی است که در خاک و آب‌های آلوده نیز یافت می‌شود، به دلیل شباهت زیاد به کلسیم، به‌راحتی جذب استخوان‌ها می‌شود. آلودگی به استرانسیم-۹۰ که در استخوان‌ها تجمع می‌یابد، از طریق آب، خاک و غذای آلوده اتفاق افتاده و منجر به سرطان استخوان می‌شود [۱ و ۲]. ایزوتوپ ناپایدار استرانسیم نیز به دلیل حالیت بالا در آب و نیمه‌عمر طولانی، یکی از خطرناک‌ترین مواد رادیواکتیو است که حذف آن از محیط، ضروری است. استرانسیم-۹۰ محصول جانبی واکنش‌های شکافت<sup>۱</sup> است. درواقع در حدود ۳٪ از جرم سوخت هسته‌ای مصرف‌شده را فراورده‌های شکافت

1. Fission

2. Decay

3. High level

تعیین کم‌ترین مقدار مورد نیاز از گروه اصلاح‌کننده برای دستیابی به بیش‌ترین مقدار جذب استرانسیم برای جداسازی آن از محلول‌های آبی در سامانه ناپیوسته<sup>۱</sup>، هدف این پروژه است.

### بخش تجربی

مواد

نانو ذرات تیتانیا (۹۹٫۵٪، Degussa, Germany؛ ۸۰٪ آنتاز؛ ۲۰٪ روتایل؛ P-۲۵)، ۲-آمینو اتیل دی هیدروژن فسفات (۹۸٪، Merck)، استرانسیم نیترات (۹۹٪، Aldrich)، سولفوریک اسید (۹۹٫۵٪، Aldrich)، نیتریک اسید (۹۹٫۵٪، Aldrich)، و سدیم هیدروکسید (۹۷٪، Aldrich).

روش‌ها و دستگاه‌ها

طیف بازتابندگی تام ضعیف شده (FTIR-ATR) بر روی تک‌بلور روی سلینید (ZnSe) با دستگاه طیف‌سنج BRUKERTENSOR 27 ATR-FT IR تهیه شد. طیف‌های رزونانس مغناطیس هسته‌ای در فاز مایع شامل هیدروژن، کربن و فسفر ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR) در حلال دوتره  $\text{D}_2\text{O}$ ، به کمک طیف‌سنج BRUKER TOPSPIN, 500 MHz تهیه شدند. جابه‌جایی‌های شیمیایی ( $\delta$ ) نسبت به استاندارد داخلی  $\text{Me}_4\text{Si}$  (TMS,  $\delta = 0.00$  ppm) گزارش شده‌اند. اورتوفسفریک اسید (۸۵٪) به‌عنوان استاندارد خارجی ( $\delta = 0.00$  ppm) برای اندازه‌گیری طیف  $^{31}\text{P}$ -NMR در فاز مایع مورد استفاده قرار گرفت. دو طیف‌سنج BRUKER AVANCE SPECTROSPIN, 400 MHz و BRUKER TOPSPIN, 500 MHz برای تهیه طیف‌های  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR و  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR در فاز جامد به کار گرفته شدند. الگوهای پراش پرتو ایکس پودری (XRD) نمونه‌ها با استفاده از پراش‌سنج STOE STADI-MP (40 kV, 30 mA)، مجهز به منبع تابش مس ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) تهیه شدند. حرارت‌سنجی نمونه‌ها با دستگاه RHEOMETRICSCIENTIFIC STA 1500 thermal analyzer

فلزات سنگین به کار رفته‌اند [۴ و ۵]. در هر حال استفاده از انواع روش‌های نام برده در مقیاس صنعتی وابسته به عوامل گوناگونی مانند غلظت یون‌های رقیب و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر مقاومت حرارتی، مکانیکی خواهد بود. از آن‌جا که مقدار پسماندهای رادیواکتیو در مراکز هسته‌ای قابل توجه است، قیمت کم جاذب مزیتی بااهمیت به حساب می‌آید. امروزه انواع جذب‌های سطحی فیزیکی، شیمی و تبادل با برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده به ترتیب از نوع واندروالسی، پیوند شیمیایی یا کووالانسی و نیروی جاذبه الکتریکی و یا ترکیبی از آن‌ها به‌عنوان روش‌هایی کارآمد برای حذف و یا جداسازی فلزات سنگین شناخته شده‌اند [۶-۷]. هزینه سنتز پایین، پایداری شیمیایی و فیزیکی، ظرفیت تبادل یونی بالا و غیر سمی بودن از مهم‌ترین ویژگی‌هایی به شمار می‌روند که نانو ذرات تیتانیا را در میان تعداد زیادی از نانوذرات شناخته شده، تبدیل به مورد مناسبی برای حذف فلزات سنگین می‌کنند. افزایش ۵ برابری سرعت جذب سرب بر روی نانوذرات تیتانیا در مقایسه با تیتانیای توده‌ای [۸] و نیز حذف ۹۶ درصدی جیوه [۹] نمونه‌هایی از این قبیل هستند. اصلاح جاذب یکی از راه‌های مؤثر برای بهبود ویژگی‌های جذبی از جمله ظرفیت جذب است [۱۰]. در این راستا، می‌توان به افزایش جذب کروم به‌وسیله‌ی مزوحفره سیلیکا-تیتانیا [۱۱] و جیوه به‌وسیله‌ی مخلوط تیتانیا و مونت موریلونیت [۱۲] در مقایسه با تیتانیای خالص اشاره کرد.

نانو ذرات تیتانیا به‌تنهایی از قدرت جذب چشمگیری برای حذف استرانسیم برخوردار نیست (تنها در حدود ۱۸٪). از طرفی تجاری و مقرون‌به‌صرفه بودن این نانوذرات از نظر اقتصادی، چشم‌انداز مناسبی را برای استفاده از آن‌ها، پیش رو قرار می‌دهند. به این ترتیب چنان‌که بتوان کارایی و قدرت جذب نانو ذرات تیتانیا را از طریق اصلاح سطح آن‌ها به شیوه‌ای ساده بهبود بخشید، گام مهمی در جهت کاربردی کردن این نانوذرات به‌عنوان جاذب مطلوب و مقرون‌به‌صرفه برای حذف استرانسیم برداشته می‌شود. از این‌رو، اصلاح سطح نانو ذرات تیتانیا به‌وسیله‌ی ترکیب آلی آمینو فسفات با نسبت‌های مولی گوناگون بین نانوذره و عامل اصلاح‌کننده به‌منظور

1. Batch                      2. Decay                      3. High level

در صورت وجود گروه‌های آمینی آزاد، رنگ پودر از سفید به بنفش تبدیل خواهد شد. در غیر این صورت، تغییر رنگی مشاهده نمی‌شود. این محلول معرف را می‌توان بدون استفاده از استیک اسید نیز تهیه کرد. با این تفاوت که حضور استیک اسید در مقایسه با نبود آن، در صورت مثبت بودن آزمون، منجر به ایجاد رنگ بنفش پررنگ‌تری می‌شود.

#### آزمایش‌های جذب

مقدار مشخصی از جاذب به یک ظرف پلی‌اتیلنی (PET) حاوی ۳۰ ml محلول آبی از Sr(II) با غلظت اولیه موردنظر ( $C_0$ ) افزوده شد، مخلوط به‌دست آمده در لرزاننده‌ای که دمای آن به کمک حمام آب قابل تنظیم است، برای مدت‌زمان مشخص و در دمای موردنظر هم‌زده شده و در پایان، جامد از مخلوط به کمک سانتریفیوژ جدا شد. غلظت Sr(II) در محلول سانتریفیوژ شده در زمان  $t$  ( $C_t$ ) یا در زمان تعادلی  $t_e$  ( $C_e$ ) مورد تجزیه قرار گرفت. مقدار Sr(II) جذب شده بر واحد جرم جاذب به‌وسیله‌ی معادله ۱ قابل محاسبه است:

$$q_{ad} = \frac{q_i - q_f}{m} \quad (1)$$

که در آن  $q_{ad}$  برحسب  $mg \ g^{-1}$  ظرفیت جذب در هر زمان  $t$  است.  $q_i$  و  $q_f$  به ترتیب مقدارهای اولیه و باقی‌مانده Sr(II) در محلول برحسب  $mg$  هستند.  $m$  نشان‌دهنده جرم جاذب مورد استفاده برحسب  $g$  است. اثر pH بر جذب Sr(II) در گستره pH بین ۲ و ۱۱ بر اساس روند فرایند توصیف شده، در دمای  $25^\circ C$  و غلظت اولیه Sr(II) برابر با  $50 \ mg \ l^{-1}$  به مدت  $150 \ min$  با استفاده از  $0.2 \ g$  از FG-T مورد بررسی قرار گرفت. درصد جذب Sr(II) در pH بهینه با تغییر مقدار جاذب از  $0.05 \ g$  تا  $0.5 \ g$  اندازه‌گیری شد. به‌منظور بررسی اثر زمان تماس، مقدار جذب Sr(II) در pH بهینه و با استفاده از مقدار بهینه جاذب در گستره زمانی  $150$  دقیقه‌ای اندازه‌گیری شد. مقدار جذب در گستره  $10$  تا  $200 \ mg \ l^{-1}$  و در سه دمای  $25$  و  $35$  و  $45^\circ C$  اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به‌دست آمده برای بررسی نمودار هم‌دما جذبی Sr(II)، محاسبه عامل‌های آن و بررسی ترمودینامیک جذب مورد استفاده قرار گرفتند.

تحت جریان هوا و با سرعت حرارت دهی  $1^\circ C \ min^{-1}$  در گستره دمایی  $25$  تا  $90^\circ C$  انجام شد. دستگاه COVANTO CROM-NOVA 2000 برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه با روش BET به کمک نیتروژن به‌عنوان گاز جذبی مورد استفاده قرار گرفت. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا (HRTEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به ترتیب با میکروسکوپ‌های JEOL 3010 microscope, 300kV و REM CamScan-4DV به‌دست آمدند. از آزمون ناین هیدرین برای تشخیص حضور گروه آمینی آزاد استفاده شد [۱۳]. غلظت نهایی یون‌های فلزی محلول در فرایند جذب با طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسما جفت‌شده القائی ICP-AES از نوع Optima, 7300DV اندازه‌گیری شد.

#### اصلاح سطح نانوذرات تیتانیا با نسبت‌های مولی متفاوت

$0.01 \ mol$  ( $0.799 \ g$ ) از نانو ذرات تیتانیا (T) به  $0.01 \ mol$  ( $0.14 \ g$ ) از محلول ۲-آمینو اتیل دی هیدروژن فسفات (FG) به  $100 \ ml$  آب مقطر افزوده شد. مخلوط به‌دست آمده به مدت  $24 \ h$  در دمای محیط هم‌زده شده و پس از جداسازی با سانتریفیوژ، نانوذرات تیتانیای به‌دست آمده (FG-T) در دمای محیط خشک و سپس در سامانه سوکسله توسط آب مقطر به مدت  $24 \ h$  تحت شستشو قرار گرفت. پس از پایان شست‌وشو، جامد به‌دست آمده طی مدت  $24 \ h$  در دمای  $120^\circ C$  در آون خشک شد [۱۴]. پس از شناسایی کامل فراورده به‌دست آمده، واکنش دوباره با نسبت‌های مولی FG:T برابر با  $0.05$ ،  $0.1$ ،  $0.25$ ،  $0.5$ ،  $0.75$  و  $1$  تکرار شد.

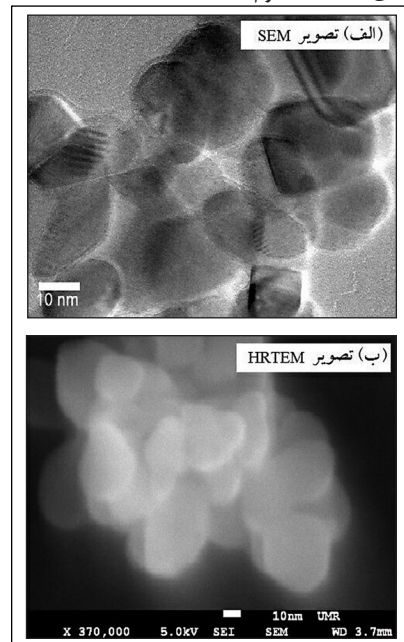
#### آزمون ناین هیدرین

۲-دی هیدروکسی ایندان ( $0.01 \ mol$ ،  $0.2 \ g$ ) در محلولی از اتیل استات ( $1 \ ml$ )، اتانول ( $3 \ ml$ )، نرمال هپتان ( $0.4 \ ml$ ) و استیک اسید ( $0.1 \ ml$ ) حل شد [۱۳]. برای انجام این آزمون، مقدار بسیار کمی از پودر نانو ذرات تیتانیا پیش و پس از اصلاح سطح، جداگانه در محلول ناین هیدرین غوطه‌ور و سپس صاف می‌شود.

## نتیجه‌ها و بحث

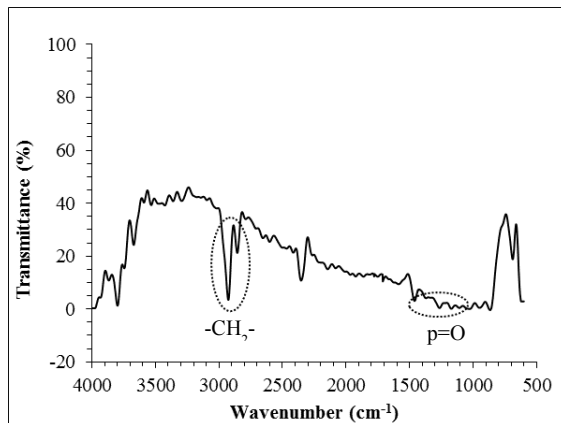
### اصلاح سطح نانوذرات تیتانیا

متوسط اندازه نانوذرات تیتانیای تجاری بر اساس اعلام شرکت سازنده در حدود ۲۰ تا ۳۰ nm و شکل آن‌ها به تقریب کروی گزارش شده است برای بررسی شکل و اندازه ذرات پس از اصلاح سطح، فن‌های میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده قرار گرفتند. بر اساس تصویر SEM، نانو ذرات تیتانیا پس از اصلاح سطح به وسیله‌ی ترکیب آلی آمینو فسفات‌ها ضمن همگن بودن، کم و بیش از شکل کروی و پخش به نسبت یکنواخت برخوردار بوده و تجمع قابل توجهی مشاهده نمی‌شود (شکل ۱-الف). تصویر HRTEM برای بررسی دقیق‌تر اندازه نانوذرات گرفته شد. بر اساس مقیاس قابل مشاهده، برابر ۱۰ nm، در تصویر HRTEM در شکل ۱-ب به نظر می‌رسد، اندازه نانوذرات پس از اصلاح سطح دچار تغییر قابل توجهی نشده‌اند. اصلاح سطح به روش دگرجا<sup>۱</sup> و نه در حین سنتز نانوذرات، انجام یافته است. اصلاح سطح در دمای محیط و شرایط ملایم صورت گرفته و نانو ذرات تیتانیای اصلاح‌شده در پایان، برای خشک شدن، تا دمای ۱۲۰ °C گرم شده است.



شکل ۱ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی مربوط به نمونه تهیه‌شده FG-T (الف) SEM و (ب) HRTEM

بر اساس نتیجه تجزیه عنصری با روش CHN مقدار کربن در نمونه FG-T برابر با ۰٫۵۴ درصد وزنی بود. هم‌چنین مساحت سطح این نمونه که با روش BET محاسبه شد، برابر با  $55.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  بود. با فرض این که گروه اصلاح‌کننده تنها بر روی سطح نانو ذرات تیتانیا قرار گرفته باشند می‌توان محاسبه کرد که مقدار پوشش سطح نانو ذرات تیتانیا به وسیله‌ی گروه اصلاح‌کننده FG (نسبت مولی ۰٫۱) به تقریب معادل ۳٫۱۷ درصد وزنی FG در هر  $\text{nm}^2$  از سطح نانو ذرات تیتانیا است. تجزیه حرارتی نشان‌دهنده آغاز کاهش وزنی در حدود ۴٪ در دمای ۶۰۰ °C برای FG-T بود. به دلیل مقدار اندک گروه اصلاح‌کننده و آن‌هم متراکم در سطح نانو ذرات، امکان بررسی طیف FTIR وجود نداشت. به این منظور از روش ATR-FTIR بهره گرفته شده که ویژه مطالعه‌ی نوارهای جذبی در سطح ذرات است. پیوند P=O به‌طور کلی منجر به ایجاد نوار جذبی در گستره ۱۱۴۰ تا  $1320 \text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR می‌شود که برای نانو تیتانیای اصلاح‌شده در گستره‌ی به نسبت مشابه قابل مشاهده بود. هم‌چنین وجود دو نوار جذبی تیز در طیف ATR-FTIR، در  $2926 \text{ cm}^{-1}$  و  $2856 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های متقارن و نامتقارن در گروه‌های  $-\text{CH}_2-$  نسبت داده شد (شکل ۲). وجود گروه‌های  $\text{NH}_2$  که در طیف ATR-FTIR امکان‌پذیر نبود، به کمک آزمون ناین‌هیدرین و مشاهده تغییر رنگ نانوتیتانیای اصلاح‌شده از سفید به بنفش پس از انجام آزمون اثبات شد.



شکل ۲ طیف ATR-FTIR مربوط به نمونه FG-T

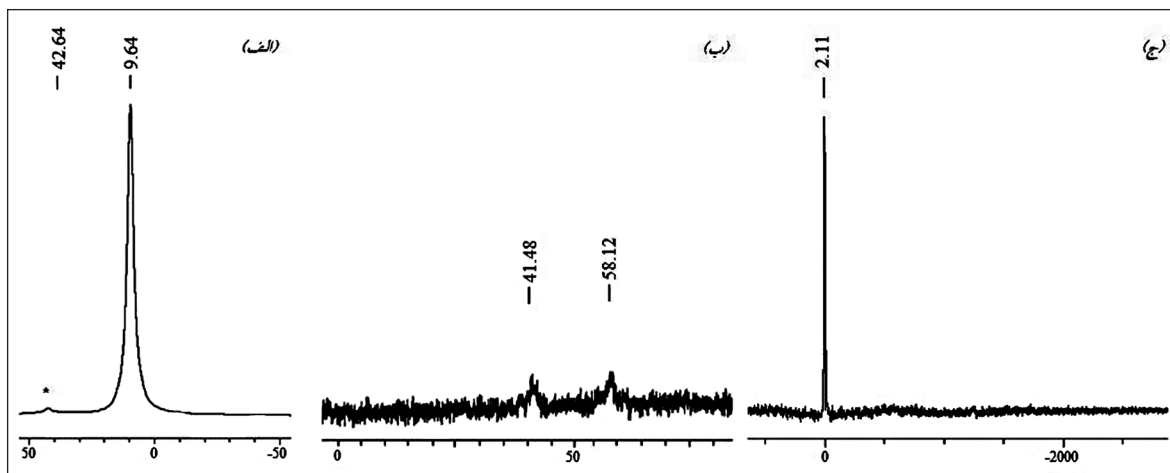
1. Ex-situ

شیمیایی به سمت میدان پایین در مقایسه با نانوذرات تیتانیا قبل از اصلاح نه تنها نشانه‌ای برای وجود گروه فسفات‌ها در سطح نانو ذرات تیتانیا است که شاهدهی بر تشکیل پیوند Ti-O-P است (شکل ۳).

#### اثر اصلاح سطح نانوتیتانیا با نسبت‌های متفاوت بر جذب کاتیون استرانسیم

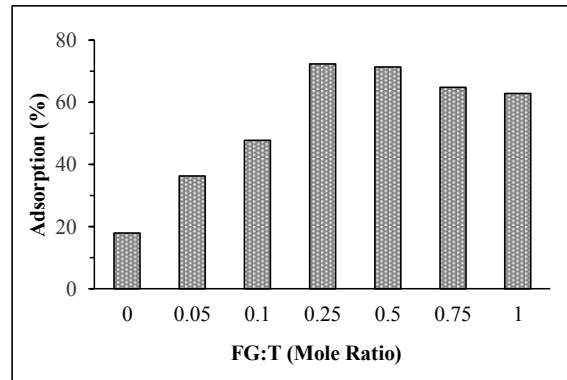
بر اساس نتیجه‌های تجزیه عنصری به‌دست آمده با روش EDX، با افزایش نسبت مولی FG به T از ۰٫۰۵ تا ۰٫۲۵ شاهد افزایش معنادار درصد اتمی فسفر بر سطح نانو ذرات تیتانیا بودیم که متناسب با مقدار گروه اصلاح‌کننده FG موجود در سطح است (جدول ۱). بررسی جذب استرانسیم به‌وسیله‌ی نانوذرات تیتانیا اصلاح‌شده با نسبت‌های مولی متفاوت گروه اصلاح‌کننده در شرایط عادی و مشابه نشان داد که جذب اصلاح‌شده (T-FG) با نسبت مولی FG به T برابر با ۰٫۲۵ به‌عنوان بهترین جذب، بیش‌ترین درصد جذب را برای استرانسیم به‌همراه داشت (شکل ۴). شاید بتوان اثر مثبت اصلاح سطح در فرایند جذب را به اثر لیگاندی FG و کمک آن به نزدیک کردن کاتیون‌های استرانسیم به سطح نسبت داد. با افزایش نسبت مولی FG به T از ۰٫۰۵ تا ۰٫۲۵ در مقایسه با نانوذرات تیتانیا خالص، درصد جذب استرانسیم از ۱۸٫۰۳٪ برای نانوذرات تیتانیا خالص تا ۷۲٫۳۶٪ افزایش یافته و پس از آن از نسبت مولی ۰٫۲۵ تا ۱ با شیب ملایمی رو به کاهش می‌نهد که به نظر می‌رسد

الگوی XRD پودری نانوذرات تیتانیا پس از اصلاح سطح تفاوت محسوسی با الگوی اصلاح‌نشده نشان نداد. اما الگوی XRD نمونه‌ای از نانوذرات تیتانیا اصلاح‌شده که تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شده بود، با الگوی تیتانیم پیروفسفات مرجع (با کد 1468-038-00) همخوانی داشت. این همخوانی شاهدهی بر وجود و پایداری حرارتی پیوندهای تشکیل شده P-O-Ti است. مشاهده پیک تک و پهنی با جابه‌جایی ۹٫۶۴ ppm (جابه‌جایی به سمت میدان پایین در مقایسه با نانوذرات تیتانیا خالص) در طیف  $^1\text{H MAS NMR}$ ، وجود هیدروژن‌های اسیدی  $\text{NH}_2$  و  $\text{POH}$  را در کنار گروه‌های هیدروکسیلی سطح نشان می‌دهند. پیک‌های ظاهر شده در ۴۱٫۴۸ و ۵۸٫۱۲ ppm در طیف  $^{13}\text{C CP/MAS}$  با جابه‌جایی به ترتیب، به سمت میدان‌های ضعیف‌تر و قوی‌تر در مقایسه با نانوذرات تیتانیا خالص، مربوط به کربن‌های  $\text{O}-\text{CH}_2$  و  $\text{N}-\text{CH}_2$  هستند. به این ترتیب روشن است که گروه فسفات‌ها که با سطح نانوذرات تیتانیا در پیوند است، همچنان زنجیره آمینو آلکیلی  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  را به همراه دارد. جابه‌جایی پیک مربوط به  $\text{O}-\text{CH}_2$  به سمت میدان بالا و جابه‌جایی پیک مربوط به  $\text{N}-\text{CH}_2$  به سمت میدان پایین در مقایسه با گروه آلی اصلاح‌کننده خالص (FG) شاهدهی دیگر بر آن است که گروه اصلاح‌کننده از سمت گروه فسفات‌ها با سطح نانوذرات تیتانیا در پیوند است. در پایان، مشاهده پیکی واضح در ۲٫۱۱ ppm با جابه‌جایی



شکل ۳ طیف‌های مربوط به نمونه FG-T: (الف)  $^1\text{H MAS NMR}$ ، (ب)  $^{13}\text{C CP/MAS NMR}$  و (ج)  $^{31}\text{P MAS NMR}$

ناشی از پوشش بالای سطح نانوذرات تیتانیا و ممانعت از نزدیکی و نفوذ کاتیون‌های استرانسیم به سطح نانوذرات تیتانیا باشد.



شکل ۴ اثر اصلاح سطح نانوذرات تیتانیا بر جذب استرانسیم در مقایسه با نانوذرات تیتانیای خالص

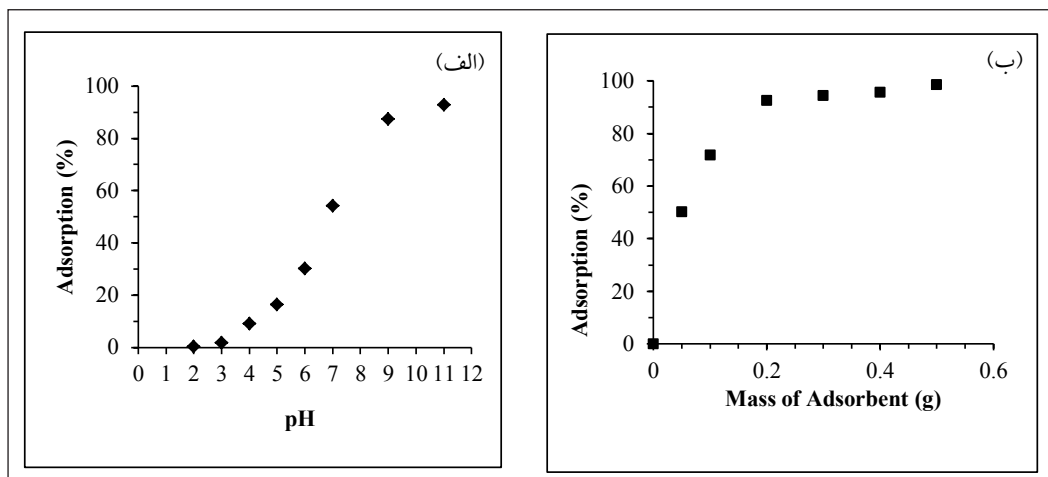
بهینه‌سازی شرایط جذب استرانسیم  
بررسی اثر pH و اثر مقدار جاذب

وابستگی pH به واکنش‌های تشکیل کمپلکس و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک در سطح نانومواد، موجب شده است که PH اولیه یکی از مؤثرترین عامل‌ها بر فرایند جذب باشد [۹]. با توجه به ثابت حاصل ضرب حلالیت ( $K_{sp}$ ) استرانسیم، گستره pH برابر ۲ تا ۱۱ برای بررسی جذب این کاتیون در نظر گرفته شد. بر اساس شکل ۵-الف شاهد افزایش درصد جذب استرانسیم همراه با افزایش pH بودیم که دلیل این روند را می‌توان در افزایش رقابت یون پروتونیم ( $H^+$ ) با یون‌های استرانسیم در pHهای پایین برای اشغال مکان‌های سطح جاذب دانست. pH برابر با ۱۱ با حداکثر درصد جذب استرانسیم برابر ۹۲٫۶٪ برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

اثر مقدار جاذب بر جذب استرانسیم با استفاده از جاذب اصلاح‌شده با ۶ مقدار متفاوت در گستره ۰٫۵ تا ۰٫۰۵ مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۵-ب قابل مشاهده است که افزودن مقدار جاذب به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال برای جذب یون فلزی منجر به افزایش چشمگیر درصد جذب استرانسیم شده است. درعین حال قابل ذکر است که افزایش مقدار جاذب به مقداری بیش از ۰٫۲ به علت کاهش شدید غلظت استرانسیم در مقدار جذب تأثیر معناداری نشان نمی‌دهد.

جدول ۱ درصد اتمی فسفر به دست آمده با تجزیه عنصری به روش EDX در نمونه‌های FG-T با نسبت‌های مولی متفاوت

FG:T(mole ratio)	P (atom%, EDX)
۰٫۰۰	۰٫۰۰
۰٫۰۵	۱٫۲۳
۰٫۱۰	۱٫۶۸
۰٫۲۵	۱٫۹۴
۰٫۵۰	۱٫۹۷
۰٫۷۵	۲٫۰۴
۱٫۰۰	۲٫۰۱



شکل ۵ الف) اثر pH بر جذب استرانسیم (مقدار جاذب: ۰٫۲ g) و ب) اثر مقدار جاذب بر جذب استرانسیم (pH=۱۱). شرایط مشترک: (غلظت اولیه:  $50 \text{ mg l}^{-1}$ ، دما:  $25^\circ \text{C}$ ، مقدار جاذب: ۰٫۲ g، زمان تماس: ۱۵۰ min)

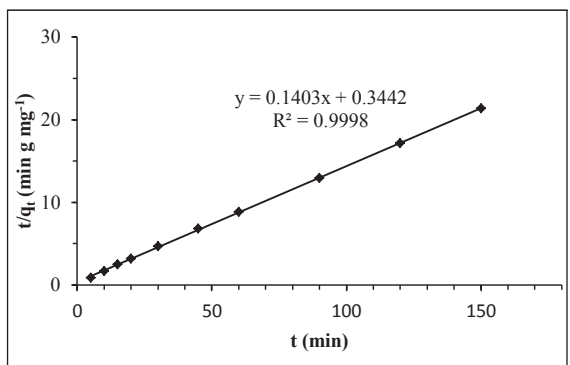


بررسی اثر زمان بر مقدار جذب و سینتیک جذب

مقدار جذب استرانسیم در گستره زمانی ۱۵۰ دقیقه‌ای اندازه‌گیری شد. جذب بسیار سریع به مقدار ۸۰٪ از استرانسیم در دقیقه‌های ابتدایی فرایند جذب (۵ min) را می‌توان به مکان‌های فعال خالی بسیاری که در سطح جاذب موجودند، نسبت داد. با گذشت زمان، اشغال مکان‌های فعال به‌وسیله یون‌های فلزی استرانسیم، منجر به کاهش سرعت جذب شده است، به طوری که پس از گذشت به تقریب ۹۰ min، فرایند جذب به تعادل رسیده و تأثیر زمان بر مقدار جذب قابل چشم‌پوشی بود. به نظر می‌رسد با پرشدن تدریجی مکان‌های فعال سطحی، نفوذ یون‌های استرانسیم از بین دیگر یون‌هایی که پیش از این جذب شده‌اند، مشکل‌تر شده است. به این ترتیب زمان تعادلی برای بقیه آزمایش‌ها، ۹۰ min در نظر گرفته شد.

عامل‌های سینتیکی با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول [۱۵]، شبه مرتبه دوم [۱۶] و مدل نفوذ درون ذره‌ای [۱۶] محاسبه شدند. نتایج به‌دست آمده، مقایسه ظرفیت جذب محاسبه شده به‌وسیله‌ی مدل‌های سینتیکی با ظرفیت جذب به‌دست آمده از آزمایش (داده‌های تجربی) و نیز مقدارهای هم‌بستگی نشان دادند که مدل شبه مرتبه دوم (معادله ۲)، بهترین توصیف را از سینتیک جذب استرانسیم روی نانو ذرات تیتانیای اصلاح‌شده ارائه می‌دهد (شکل ۶).  

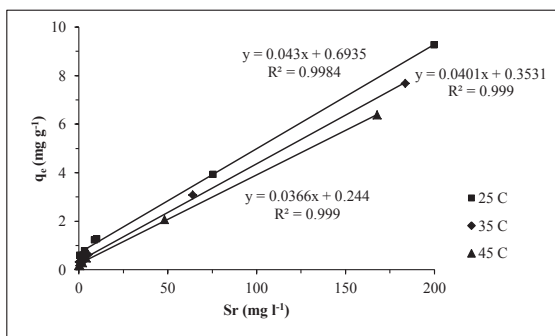
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$
 در معادله ۲،  $t$  زمان (min) و  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت جذب در هر زمان ( $mg\ g^{-1}$ ) و ظرفیت جذب تعادلی ( $mg\ g^{-1}$ ) و  $k_2$  ثابت سرعت شبه مرتبه دوم ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) هستند.



شکل ۶ سینتیک جذب استرانسیم، مدل شبه مرتبه دوم، غلظت اولیه:  $50\ mg\ l^{-1}$ ، دما:  $25\ ^\circ C$ ، مقدار جاذب:  $0.2\ g$ ، زمان تماس:  $150\ min$  و  $pH=11$

بررسی نمودار هم‌دما جذب

با اندازه‌گیری مقدار جذب یون‌های فلزی استرانسیم با غلظت‌هایی در گستره ۱۰ تا  $200\ mg\ l^{-1}$  و در سه دمای  $25$ ،  $35$  و  $45\ ^\circ C$  مشاهده شد که ظرفیت جذب استرانسیم با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی آن افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد افزایش غلظت یون‌های استرانسیم موجب افزایش نیروی پیش‌برنده برای غلبه بر مقاومت یون‌های فلزی در مقابل انتقال جرم کل از فاز مایع شده و در نتیجه برخورد ذرات جذب‌شونده و جاذب نیز افزایش یافته است [۱۷]. شیب این افزایش در غلظت‌های کم کاتیون‌های استرانسیم به دلیل دسترسی بیشتر آن‌ها به مکان‌های فعال جاذب زیاد و در غلظت‌های بیشتر، در نتیجه سیر شدن مکان‌های فعال جاذب، کاهش می‌یابد. افزایش دما منجر به افزایش ظرفیت جذب شد که شاهده‌ی بر گرماگیر بودن فرایند جذب استرانسیم است. پس از بررسی هم‌دمای لانگمویر [۱۸]، فرندلیچ [۱۹] و دوینین-رادوشکویچ [۲۰] و مطالعه نتیجه‌های تجربی، هم‌دما لانگمویر (برازش خطی) بهترین مدل را برای توصیف جذب استرانسیم به‌دست داد که حاکی از تک‌لایه بودن جذب استرانسیم روی جاذب اصلاح‌شده است (شکل ۷).



شکل ۷ برازش خطی جذب استرانسیم، هم‌دما لانگمویر، مقدار جاذب:  $0.2\ g$ ، زمان تماس:  $90\ min$ ،  $pH=11$

در معادله‌های (۳) و (۴)،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی ( $mg\ g^{-1}$ )،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی استرانسیم در فاز آبی ( $mg\ l^{-1}$ )،  $K_L$  و  $R_L$  به ترتیب ثابت لانگمویر مربوط به انرژی جذب ( $l\ mg^{-1}$ ) و ثابت لانگمویر مربوط به جذب تک‌لایه ( $mg\ g^{-1}$ )

هستند.

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

بررسی مقدارهای  $R_L$ ،  $K_L$  هم‌دما لانگمویر به ترتیب نشان‌دهنده تمایل جاذب به جذب بیشتر در دماهای بالاتر و مطلوب بودن جذب هستند (جدول ۲).

جذب بوده و هم‌چنین افزایش بی‌نظمی در لایه مرزی جامد-محلول را نشان داد. تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $21,445 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) منفی بوده و در دماهای بالاتر منفی‌تر شد ( $-23,337$  و  $-25,229 \text{ kJ mol}^{-1}$ )، به این ترتیب روشن است که فرایند جذب استرانسیم با نانوذرات تیتانیای اصلاح‌شده، خودبه‌خودی بوده و میل بالای جذب آن در دماهای بیش‌تر افزایش می‌یابد.

#### بررسی بازیابی جاذب

جاذب اصلاح‌شده پس از جذب استرانسیم به‌وسیله‌ی نیتریک اسید با غلظت‌های  $0.1$  و  $0.5$  و  $1 \text{ mol l}^{-1}$  شستشو داده شد. بهترین غلظت نیتریک اسید برای واجد استرانسیم به دلیل پرتون‌های اسیدی بیش‌تر و افزایش رقابت با کاتیون‌های استرانسیم،  $1 \text{ mol l}^{-1}$  بود. فرایند جذب و واجد  $5$  مرحله متوالی با نیتریک اسید  $1 \text{ mol l}^{-1}$  تکرار شد و پس از پایان مرحله پنجم، مقدار جذب تنها به‌اندازه  $15\%$  کاهش یافت.

جدول ۲ برخی عامل‌های هم‌دما جذب استرانسیم (هم‌دما لانگمویر)

دما (°C)	لانگمویر	
	$R_L$	$K_L (\text{L mg}^{-1})$
۲۵	$0.0448 - 0.6722$	$0.0620$
۳۵	$0.0250 - 0.5281$	$0.1136$
۴۵	$0.0190 - 0.4588$	$0.1500$

#### بررسی ترمودینامیک جذب

بر اساس معادله ۵، تغییرات  $\ln(K_L)$  برحسب  $1/T$  مربوط به جذب استرانسیم (نمودار واتنهوف [۲۰]) رسم شده و به کمک شیب و عرض از مبدأ خط به‌دست آمده مقدارهای  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  محاسبه شده و جاگذاری این دو مقدار در معادله ۶ منجر به محاسبه  $\Delta G^\circ$  شد.

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6)$$

در معادله‌های ۵ و ۶،  $T$  دما (K)،  $\Delta S^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  به ترتیب تغییرات آنتروپی ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )، تغییرات آنتالپی ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) و انرژی آزاد گیبس ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) هستند.

مثبت بودن مقدار محاسبه شده تغییرات آنتروپی ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) و آنتالپی ( $34,965 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) نمایان‌گر گرماگیر بودن فرایند

#### نتیجه‌گیری

نانوذرات تیتانیای اصلاح‌شده با گروه آلی آمینوفسفاته با نسبت‌های مولی متفاوت تهیه و شناسایی شده، و اثر آن بر جذب استرانسیم موردبررسی قرار گرفت. نسبت مولی گروه اصلاح‌کننده به نانوذرات تیتانیا برابر  $0.25$ ، بیش‌ترین مقدار جذب را برای استرانسیم تحت شرایط عادی برابر با  $72,36\%$  نشان داد. شرایط بهینه جذب استرانسیم به‌وسیله‌ی جاذب تهیه‌شده (حداکثر جذب برابر با  $92,6\%$ ) پس از بررسی عبارت بودند از:  $\text{pH} = 11$ ، مقدار جاذب:  $0.2 \text{ g}$  و  $t = 90 \text{ min}$ . داده‌های تجربی سینتیکی به‌خوبی با مدل شبه مرتبه دوم و داده‌های تجربی بررسی اثر دما با مدل هم‌دما لانگمویر همخوانی داشتند. در بررسی ترمودینامیکی مقدار تغییرات آنتروپی و انرژی آزاد گیبس به ترتیب مثبت و منفی محاسبه شدند. بر این اساس این فرایند جذب از نوع گرماگیر و خودبه‌خودی تعیین شد.

#### مراجع

[1] Hoellriegel, V.; Muenchen, H.Z.; Encyclopeda of Environmental Health, 268-275, 2011.

[2] Querido, W.; Rossi, A.L.; Farina, M.; Micron, 80, 122-134, 2016.



- [3] Abdel Rahman, R.O.; Ibrahim, H.A.; Hung, Y.T.; Water, 3, 551-565, 2011.
- [4] Lahiri, S.; Roy, K.; Bhattacharya, S.; Maji, S.; Basu, S.; Appl. Radiat. Isot., 63, 293-297, 2005.
- [5] Gurboga, G.; Tel, H.; J. of Hazard. Mater., 120, 135-142, 2005.
- [6] Tao, J.; Rappe, A.M.; Phys. Rev. Lett., 112, 106101:1-5, 2014.
- [7] Fialova, D.; Kremplova, M.; Melichar, L.; Kopel, P.; Hynek, D.; Adam, V.; Kizek, R.; Materials, 7, 2242-2256, 2014.
- [8] Engates, K.E.; Shipley, H.J.; Environ. Sci. Pollut. R., 18, 386-395, 2011.
- [9] Ghasemi, Z.; Seif, A.; Ahmadi, T.S.; Zargar, B.; Rashidi, F.G.; Rouzbahani, M.; Adv. Powder Technol., 23, 148-156, 2012.
- [10] Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, R.M.; Adrian, D.D.; Water Res., 33, 2469-2479, 1999.
- [11] Parida, K.; Mishra, K.G.; Dash, S.K.; J. of Hazard. Mater., 241, 395-403, 2012.
- [12] Dou, B.; Chem. Eng. J., 166, 631-638, 2011.
- [13] Paunikallio, T.; Suvanti, M.; Pakkanen, T.T.; J. Appl. Polym. Sci., 102, 4478-4483, 2006.
- [14] Irvani, E.; Allahyari, S.A.; Shojaei, Z.; Torab-Mostaedi, M.; J. Braz. Chem. Soc., 1-9, 2015.
- [15] Chiron, N.; Guilet, R.; Deydier, E.; Water Res., 37, 3079-386, 2003.
- [16] Debnath, S.; Ghosh, U.C.; Chem. Eng. J., 152, 480-491, 2009.
- [17] Malkoc, E.; Nuhoglu, Y.; Dundar, M.; J. Hazard. Mater., 138, 142-151, 2006.
- [18] Yang, S.; Li, J.; Shao, D.; Hu, J.; Wang, X.; J. Hazard. Mater., 166, 109-116, 2009.
- [19] Abbasizadeh, S.; Keshtkar, A.R.; Mousavian, M.A.; Chem. Eng. J., 220, 161-171, 2013.
- [20] Vuković, G.D.; Marinković, A.D.; Čolic, M.; Ristić, M.D.; Aleksić, R.; Perić-Grujić, A.A.; Uskoković, P.S.; Chem. Eng. J., 157, 238-248, 2010.

## Mole ratio effect of modifier to titania nanoparticles on the strontium removal and kinetic & thermodynamic Studies

E. Iravani\*

Assistant prof. of Inorganic Chemistry, Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran, Iran

Received: September 2015, Accepted: November 2015

**Abstract:** Titania nanoparticles was surface modified with 2-aminoethyl dihydrogen phosphate, in different mole ratios. This kind of surface modification was performed in order to improve the adsorptive properties of titania nanoparticles and to alter it to a low price and effective adsorbent for strontium adsorption (as a heavy metal and harmful for human, especially growing children). According to the results of various characterization methods, it seemed surface modification was performed through the interaction of phosphate groups with the surface hydroxyl. The adsorption efficiency of Sr(II) increased from 18.03% using pure titania nanoparticles to 72.36% using modified titania nanoparticles with increasing mole ratio of modifier to titania nanoparticles in the range of 0.05-0.25. Afterward, increasing the mole ratio from 0.25 to 1 led to the decrease of adsorption percentage slowly. Adsorption was influenced by pH strongly and reached the equilibrium in 90 min. Optimized pH and adsorbent amount to reach the maximum adsorption of Sr(II) with the initial concentration of 50 mg L<sup>-1</sup> (92.6%), compared with normal conditions without any optimization (72.36%), was found 11 and 0.2 g, respectively. The experimental data were in accordance with pseudo second order kinetic model. The calculated thermodynamic parameters showed, strontium adsorption was a spontaneous endothermic process.

**Keywords:** Titania, Surface modification, Mole ratio, Heavy metal removal, Strontium