

## مطالعه‌ی رفتار تعادلی و سینتیکی حذف توریم از محلول‌های آبی با استفاده از

## کامپوزیت پلی‌آنیلین

سارا عبدی<sup>۱</sup>، مسعود نصیری<sup>۱\*</sup>، محمدحسن خانی<sup>۲</sup><sup>۱</sup>دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان<sup>۲</sup>پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۱/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۷

## چکیده

در این مطالعه، جهت حذف توریم از محلول‌های آبی از کامپوزیت پلی‌آنیلین استفاده شد. به منظور بررسی شکل، ساختار و پایداری حرارتی ذرات پلیمر به ترتیب از آنالیزهای SEM، FTIR و TGA استفاده شد. اثر پارامترهای مهمی همچون pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه‌ی محلول توریم بر میزان جذب مطالعه گردید. آزمایش‌های انجام شده نشان داد که زمان تعادل جذب ۵ ساعت می‌باشد. ایزوترم‌های مختلفی از جمله لانگمویر، فرندلیچ، تمکین و دوینین - رادوشکوویچ جهت آنالیز داده‌های تعادلی در دمای ۲۵°C مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که ایزوترم لانگمویر تطابق بیشتری با داده‌های تجربی دارد. ماکزیمم ظرفیت جذب این جاذب با استفاده از مدل لانگمویر ۶۸/۴۹ میلی گرم بر گرم بدست آمد. داده‌های سینتیکی جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده و پارامترهای ترمودینامیکی جذب مانند انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) محاسبه شدند.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، توریم، پلی‌آنیلین، ایزوترم جذب، ترمودینامیک جذب

## ۱- مقدمه:

ذرات رادیواکتیو به دلیل داشتن نیمه‌عمری طولانی، در گروه آلاینده‌های خطرناک قرار گرفته‌اند. توریم یک عنصر مهم چهار ظرفیتی از گروه اکتینیدها است که در آب‌های طبیعی موجود می‌باشد. برخی فعالیت‌های انسانی همچون بهره‌برداری از سنگ معدن و بازفراوری سوخت هسته‌ای می‌تواند این عنصر را تغلیظ کند [۱]. تنفس توریم طی سالیان متمادی، احتمال بروز بیماری‌های ریوی، سرطان ریه و لوزالمعده را افزایش می‌دهد. پایدارترین ایزوتوپ توریم، توریم ۲۳۲ است که نیمه‌عمری معادل ۱۴/۰۵ میلیارد سال دارد. روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌زیست وجود دارد که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یون، جذب سطحی، فیلتراسیون، لخته‌سازی و انعقاد اشاره کرد [۲]. از میان روش‌های نام برده، فرآیند جذب سطحی به علت مزایای بسیاری از قبیل دسترسی آسان، استفاده از زباله‌های بیولوژیکی و صنعتی به عنوان جاذب، هزینه‌های عملیاتی پایین، سهولت عمل در مقایسه با فرآیندهای دیگر، استفاده مجدد از جاذب پس از احیا، سازگاری با محیط زیست و مقرون به صرفه بودن، کاربرد بیشتری دارد [۳].

پلی‌آنیلین یکی از جالب‌ترین پلیمرهای رسانا است که به دلیل ارزانی مومومر و پایداری بسیار خوب در برابر اکسیژن و رطوبت، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۴]. از کاربردهای پلی‌آنیلین می‌توان به باتری‌های قابل شارژ، خازن‌ها، غشاهای جداسازی گاز و حسگرهای شیمیایی اشاره کرد [۵].

با دوپه کردن پلیمرهای رسانا توسط معرف‌های اکسند و کاهنده، می‌توان رسانایی آنها را از محدوده‌ی عایق تا فلز کنترل کرد، اصطلاح دوپه کردن از لغت نامه اجسام نیمه‌رسانا گرفته شده‌است. عمل دوپه کردن فراتر از انحلال ساده‌ی یک ناخالصی در پلیمر است و می‌تواند به عنوان یک واکنش اکسایش - کاهش مورد توجه قرار گیرد. عمومی‌ترین روش برای دوپه کردن، تماس پلیمر با محلول دارای دوپه کننده است. در این روش، تنها دوپه کننده‌هایی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند که علاوه بر ایجاد پایداری خوب، رسانندگی الکتریکی را نیز بالا ببرند [۶]. دو محدودیت عمده‌ی پلی‌آنیلین، فرآیندناپذیری و خاصیت مکانیکی ضعیف آن است که با تهیه‌ی کامپوزیت‌ها و کopolymerهای پلی‌آنیلین برطرف می‌شود [۷]. پلی‌آنیلین را می‌توان به راحتی در محیط‌های اسیدی-آبی و به کمک اکسند‌هایی همچون پتاسیم یدات و آمونیوم پروکسی دی سولفات سنتز کرد.

مطالعات بسیاری در زمینه‌ی حذف توریم به کمک جاذب‌های مختلف انجام شده‌است که از جمله‌ی آنها می‌توان به جذب سطحی توریم بر روی کامپوزیت پلی‌آکریلونیتریل - زئولیت انجام شده توسط آکیل<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۷ [۸]، جذب سطحی توریم بر روی کامپوزیت پلی‌آکریل آمید - کیتوزان انجام شده توسط آلو آلیوسوی<sup>۲</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۸ [۹]، جذب سطحی توریم بر روی میکروکامپوزیت پلی‌آکریل آمید - آپاتیت انجام شده توسط آلو آلیوسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹ [۱۰]، جذب سطحی توریم بر روی کامپوزیت پلی‌آکریل آمید - هیدروکسی آپاتیت انجام شده توسط آلو آلیوسوی و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۱۱]، جذب سطحی توریم بر روی رزین پلی‌آمیداکسیم با پایه‌ی نشاسته‌ی سیب‌زمینی انجام شده توسط قنادزاده گیلانی و همکاران در سال ۲۰۱۲ [۱۲]، جذب سطحی توریم بر روی نانوذرات سنتز شده‌ی اکسید قلع انجام شده توسط نیلچی و همکاران در سال ۲۰۱۳ [۱۳]، جذب سطحی توریم بر روی پلی‌هیدروکسی اتیل متاکریلات متخلخل<sup>۳</sup> انجام شده توسط آکایا<sup>۴</sup> در سال ۲۰۱۳ [۱۴] اشاره کرد.

تاکنون استفاده از پلی‌آنیلین و کامپوزیت‌های آن جهت جذب توریم، در هیچ منبعی گزارش نشده‌است. هدف از این بررسی حذف توریم از محلول‌های آبی به کمک کامپوزیت پلی‌آنیلین سنتز شده با اکسند‌ی پتاسیم یدات و سورفاکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات می‌باشد. اثر پارامترهایی همچون pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه‌ی محلول بر میزان

<sup>۱</sup>Akyil<sup>۲</sup>Ulvi Ulousoy<sup>۳</sup>Poly hydroxyl ethyl methacrylate-pumice<sup>۴</sup>Akkaya

حذف توریم نیز مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی انجام گردید و مدل‌های مناسب انتخاب شدند.

## ۲- بخش تجربی:

### ۲-۱- مواد و روش‌ها:

تمام مواد مورد آزمایش بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند به جز مونومر آنیلین که قبل از استفاده دو مرتبه تقطیر و سپس در یخچال نگهداری شد. برای تهیه‌ی محلول‌ها از آب مقطر استفاده شد.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، مونومر آنیلین، اسید فسفریک، پتاسیم یدات ( $\text{KIO}_3$ ) و سدیم دو دسیل بنزن سولفونات (SDBS) همگی از شرکت مرک تهیه شدند. در این بررسی از دستگاه تقطیر مدل Heidolph OB 2001، همزن مغناطیسی مدل Wisestir MSH -20A، شیکر مدل GALLENKAMP، طیف سنج (FTIR) مدل VEATOR 22 BRUKER، آنالیز حرارتی TGA مدل STA 1500، میکروسکوپ الکترونی (SEM) HITACHI (SEM) مدل S- 4160 استفاده شد. آنالیز ICP نیز با دستگاه Optima, 7300 DV انجام شد.

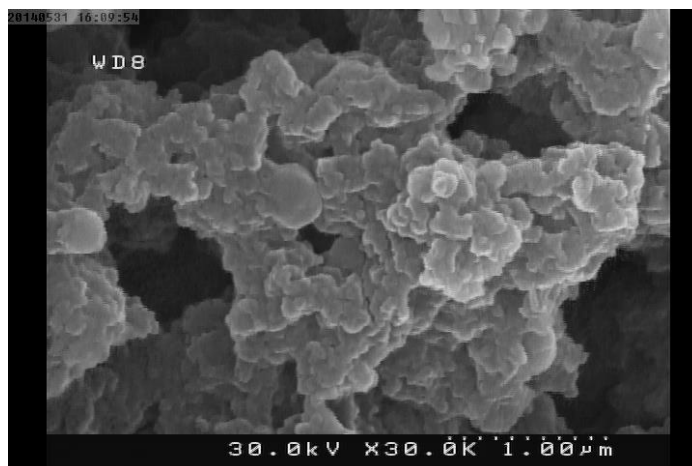
### ۲-۲- سنتز جاذب پلی آنیلین:

به منظور تهیه‌ی جاذب پلی آنیلین ابتدا یک گرم از اکسندهی پتاسیم یدات را به ۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک ۱ مولار اضافه می‌کنیم و سپس با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم می‌زنیم. از طرفی ۰/۴ گرم از پایدارکننده‌ی سدیم دودسیل بنزن سولفونات را به ۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک ۱ مولار افزوده و ۲۰ دقیقه هم می‌زنیم. سپس محلول اول را به محلول دوم در حال هم زدن اضافه کرده و ۲۰ دقیقه اجازه می‌دهیم تا کاملاً با هم مخلوط شوند. بعد از آن ۱ سی سی مونومر آنیلین ۲ مرتبه تقطیر شده را به آن افزوده و ۵ ساعت صبر می‌کنیم. در طی این فرآیند، تغییر رنگ محلول به وضوح دیده خواهد شد. محلول حاصل را از کاغذ صافی عبور داده و با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک می‌کنیم.

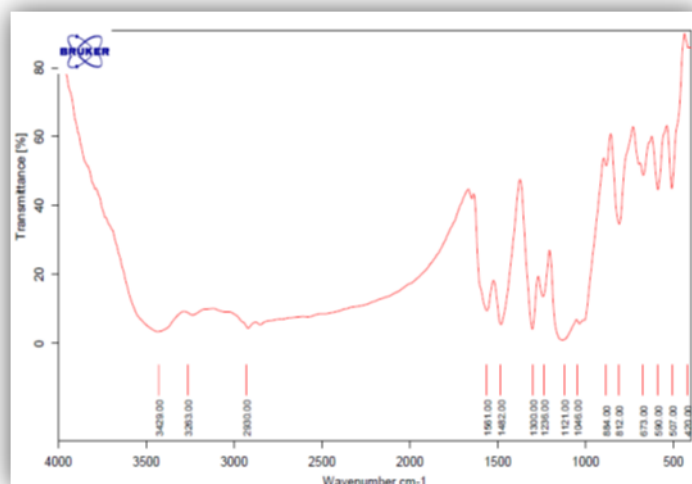
### ۲-۳- شناسایی جاذب:

به منظور بررسی شکل، ساختار و پایداری حرارتی ذرات پلیمر به ترتیب از آنالیزهای SEM، FTIR و TGA استفاده شد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی آنیلین را نشان می‌دهد که از ذرات توده مانند تشکیل شده‌است و این ذرات از یکنواختی نسبتاً خوبی برخوردارند. در شکل ۲، طیف مادون قرمز کامپوزیت پلی آنیلین نشان داده شده‌است. محدوده‌ی این طیف از ۴۰۰۰-۵۰۰ سانتی‌متر می‌باشد. پیک  $3429\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی N-H و پیک  $3263\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی بین گروه‌های عاملی OH موجود در مولکول‌های آبی است که به صورت فیزیکی جذب پلی آنیلین شده‌اند. پیک  $1561\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  در حلقه‌ی کینوئیدی، پیک  $1482\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{C}$  در حلقه‌ی

بنزوئیدی، پیک  $1236\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-N در حلقه‌ی بنزوئیدی، پیک  $1121\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H داخل صفحه‌ای حلقه‌ی کینوئیدی، پیک  $1064\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای  $\text{PO}_4^{3-}$  و پیک  $812\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H خارج از صفحه می‌باشد.



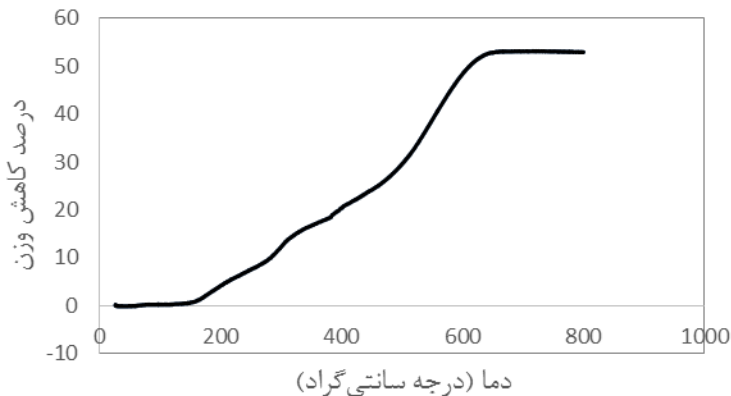
شکل ۱. تصویر میکروسکوپی کامپوزیت پلی‌آنیلین.



شکل ۲. طیف مادون قرمز کامپوزیت پلی‌آنیلین.

نتایج حاصل از آنالیز TGA در شکل ۳ نشان داده شده‌است. این آنالیز با گرما دادن نمونه تا  $800$  درجه‌ی سانتی‌گراد، تحت گاز نیتروژن و با سرعت گرمایش  $10$  درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شده‌است. این شکل بیانگر تجزیه‌ی چند مرحله‌ای کامپوزیت پلی‌آنیلین است و میزان کاهش وزن پلیمر را با افزایش دما نشان می‌دهد. اولین کاهش وزن جزئی تا  $155$  درجه‌ی سانتی‌گراد، به علت حذف رطوبت و مولکول‌های آبی است که جذب فیزیکی پلیمر شده‌اند. دومین مرحله‌ی کاهش وزن تا  $340$  درجه‌ی سانتی‌گراد، مربوط به تجزیه‌ی شکل بنزوئیدی فرم دوپه نشده‌ی پلیمرها است و در نهایت سومین مرحله‌ی کاهش

وزن تا ۶۳۰ درجه سانتی گراد مربوط به تجزیه‌ی شکل کینوئیدی پلیمر دوپه شده با اسید فسفریک می‌باشد [۱۵]. از این دما به بعد، حدود ۴۸ درصد وزن پلیمر باقی مانده‌است.



شکل ۳. آنالیز TGA کامپوزیت پلی‌آنیلین.

## ۲-۴ - آزمایش‌های جذب:

آزمایش‌های جذب در یک سیستم ناپیوسته انجام شد. ابتدا محلولی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از توریم تهیه شد، سپس ۰/۲۵ گرم از جاذب‌های تهیه شده، طی آزمایشات متوالی، در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول فوق ریخته شد. pH محلول به کمک اسیدکلریدریک ۱ مولار بر روی ۳ تنظیم شد و در نهایت محلول درون شیکر با دور ۱۵۰ rpm و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. غلظت یون توریم در تمام آزمایشات با استفاده از آنالیز ICP بدست آمد.

جهت محاسبه‌ی درصد حذف و میزان جذب توریم به ترتیب از معادلات (۱) و (۲) استفاده شد.

$$\% \text{Removal} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{M} \times V \quad (2)$$

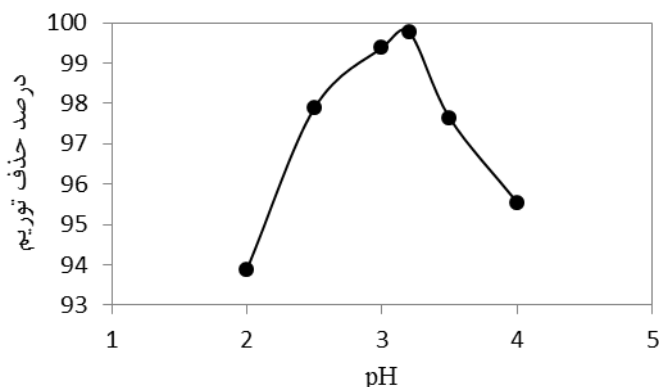
که در این روابط  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی توریم در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر،  $q$  میزان فلز جذب شده بر روی جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $M$  جرم جاذب مصرفی بر حسب گرم و  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر می‌باشد [۱۶].

## ۳- نتایج و بحث:

### ۳-۱- اثر pH:

pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر فرآیند جذب سطحی است [۱۷]. به منظور بررسی تاثیر pH بر میزان حذف توریم، ۰/۲۵ گرم از جاذب با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر توریم در pH های مختلف (از ۲ تا ۴) و در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. pH محلول با افزودن مقادیر لازم از هیدروکلریک اسید و سود رقیق تنظیم شد. سپس مخلوط حاصل با کاغذ صافی صاف شد. مقدار توریم موجود در محلول زیر صافی به وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج اتمی تعیین شد. در شکل ۴ نتایج حاصل از تاثیر pH بر روی میزان حذف توریم نشان داده شده‌است. در pH ۲ اسیدیته‌ی محلول بالا است و

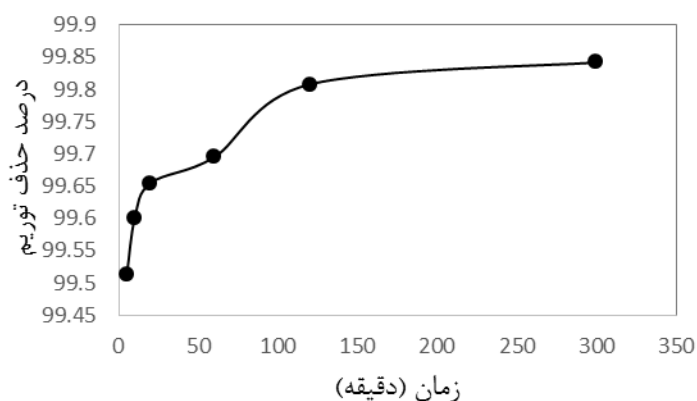
رقابتی بین یون‌های توریم و یون  $H^+$  برای جذب شدن روی جاذب وجود دارد. همان طور که مشاهده می‌گردد با افزایش pH از ۲ تا ۳/۲ میزان حذف توریم به طور چشمگیری افزایش می‌یابد زیرا غلظت هیدروکسیدهای توریم موجود در محلول  $Th(OH)_2^{2+}$ ،  $Th(OH)_3^+$  و  $Th(OH)_3^+$  افزایش می‌یابد و غلظت  $H^+$  کاهش می‌یابد [۱۲]. با افزایش بیشتر pH، غلظت کمپلکس‌های توریم بیش از اندازه زیاد شده و سبب کاهش میزان جذب می‌شوند. در pH های بزرگتر از ۴ نیز توریم رسوب می‌کند و میزان حذف به علت تشکیل رسوب زیاد می‌شود، بنابراین  $pH=3.2$  به عنوان pH بهینه انتخاب شد.



شکل ۴. تاثیر pH بر میزان حذف توریم (زمان تماس ۲۴ ساعت، ۰/۲۵ گرم جاذب، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول توریم با غلظت اولیه‌ی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط).

### ۳-۲- اثر زمان تماس:

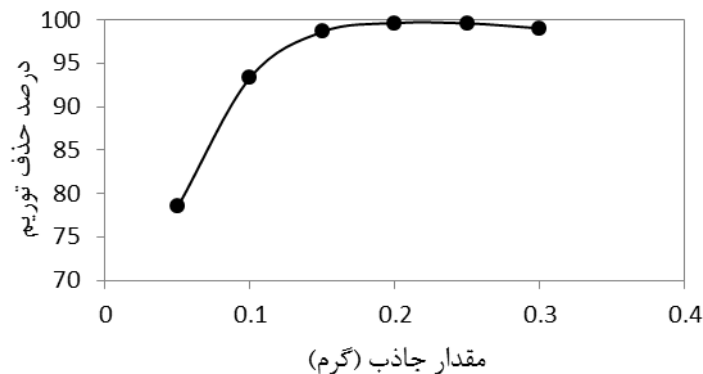
به منظور بررسی اثر زمان تماس، ۰/۲۵ گرم از جاذب با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول توریم ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر ۳/۲ و در دمای محیط مخلوط شد. شکل ۵، تاثیر زمان تماس را بر میزان حذف توریم نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد با افزایش زمان تماس میزان حذف افزایش یافته و پس از گذشت ۵ ساعت به تعادل می‌رسد.



شکل ۵. تاثیر زمان تماس بر میزان حذف توریم ( $pH=3.2$ ، ۰/۲۵ گرم جاذب، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول توریم با غلظت اولیه‌ی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط).

## ۳-۳- اثر مقدار جاذب:

تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف توریم در شکل ۶ نشان داده شده است. بدین منظور، آزمایشاتی با استفاده از مقادیر مختلف جاذب در محلولی با pH=3.2 به مدت ۵ ساعت انجام شد. با افزایش مقدار جاذب، از ۰/۰۵ به ۰/۲ گرم میزان حذف توریم افزایش می‌یابد؛ زیرا تعداد مکان‌های جذب قابل دسترس زیاد می‌شود. از ۰/۲ گرم به بعد راندمان حذف تقریباً ثابت می‌ماند. با توجه به اینکه ماکزیمم حذف توریم به ازای ۰/۲ گرم جاذب رخ داده است، مقدار بهینه‌ی جاذب ۰/۲ گرم انتخاب شد. با توجه به شکل، حداکثر میزان حذف توریم از محلول ۹۹/۶ درصد بوده است.



شکل ۶. تاثیر مقدار جاذب بر میزان حذف توریم (pH=3.2, زمان تماس ۵ ساعت، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول توریم با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط)

## ۳-۴- ایزوترم‌های جذب:

در این تحقیق ایزوترم‌های لانگمویر<sup>۱</sup>، فرنلیچ<sup>۲</sup>، تمکین<sup>۳</sup> و دوبینین-رادوشکویچ<sup>۴</sup> (D-R) مورد مطالعه قرار گرفتند. جهت بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول توریم با غلظت‌های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای محیط ساخته شد و میزان جذب توریم به کمک معادله‌ی ۲ در pH برابر ۳/۲، با استفاده از ۰/۲ گرم جاذب و بعد از گذشت ۵ ساعت محاسبه شد.

فرم خطی ایزوترم لانگمویر در معادله‌ی ۳ نشان داده شده است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

که  $q_e$  مقدار ماده‌ی جذب شده توسط جاذب (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_e$  غلظت یون در حال تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)،  $Q_0$  ماکزیمم ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) و  $b$  ثابت لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) می‌باشد [۱۸]. از رسم نمودار  $\frac{C_e}{q_e}$  بر حسب  $C_e$  یک خط

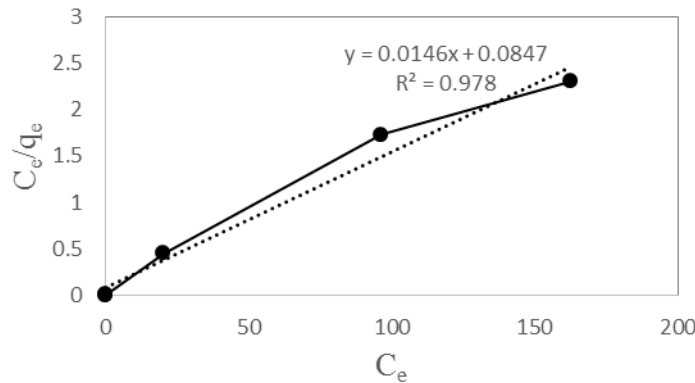
<sup>1</sup> Langmuir

<sup>2</sup> Freundlich

<sup>3</sup> Tempkin

<sup>4</sup> Dubinin-Radushkevich

مستقیم حاصل می‌شود که شیب آن  $\frac{1}{Q_0}$  و عرض از مبدا آن  $\frac{1}{bQ_0}$  است. نتایج حاصل از تطبیق داده‌های تجربی با ایزوترم لانگمویر در شکل ۷ آمده است. ماکزیمم ظرفیت جذب بدست آمده برای این جاذب  $68/49$  میلی‌گرم بر گرم است.



شکل ۷. ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی توریم (pH=3.2، زمان ۵ ساعت،  $0/2$  گرم جاذب و دمای محیط)

فرم خطی ایزوترم فرنلچ در معادله‌ی (۴) نشان داده شده است:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (4)$$

در این رابطه  $q_e$  مقدار ماده‌ی جذب شده توسط جاذب (میلی‌گرم بر گرم)،  $C_e$  غلظت یون در حال تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)،  $K_f$  ثابت فرنلچ و  $n$  شدت جذب می‌باشد [۱۹].

روابط مربوط به ایزوترم‌های تمکین و D-R نیز به ترتیب در معادلات (۵) و (۶) نشان داده شده است.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \varepsilon^2 \quad (6)$$

در این روابط  $R$  ثابت جهانی گازها ( $8/314$  ژول بر مول بر کلوین)،  $T$  دما (کلوین)،  $A_T$  ثابت پیوند مرتبط با ماکزیمم انرژی پیوند (لیتر بر گرم)،  $b_T$  ثابت تمکین،  $q_s$  ظرفیت اشباع،  $k_{ad}$  ثابت ایزوترم D-R و  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی است که برابر است با:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

مقدار انرژی فعال‌سازی جذب سطحی،  $E$ ، از رابطه‌ی (۸) بدست می‌آید:

$$E = (2k_{ad})^{-1/2} \quad (8)$$

که اگر  $1 < E < 8$  باشد جذب فیزیکی و اگر  $8 < E < 16$  باشد جذب شیمیایی است [۲۰]. در این بررسی  $E=4.58$  بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی فیزیکی بودن جذب توریم بر روی کامپوزیت پلی‌آنیلین می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب توریم در جدول ۱ نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمویر ( $R^2 = 0.978$ ) تطبیق بهتری با داده‌های تجربی دارد. در جدول ۲ نیز ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب‌های مورد استفاده جهت حذف توریم با کامپوزیت پلی‌آنیلین مقایسه شده است.



جدول ۱. مقادیر ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فرن‌دلیچ، تمکین و D-R.

پارامترهای مدل	ایزوترم جذب
۶۸/۴۹۳	$Q_0(\text{mg g}^{-1})$
۰/۱۷۲	$b(\text{l mg}^{-1})$
۰/۹۷۸	$R^2$
۵/۲۵۸	$N$
۲۵/۷۴۵	$K_f(\text{mg g}^{-1})(\text{l mg}^{-1})^{1/n}$
۰/۹۳۲	$R^2$
۵/۹۷۸	$B_T(\text{J mol}^{-1})$
۲۲۷/۷۹۹	$A_T(\text{l g}^{-1})$
۰/۹۴۹	$R^2$
۰/۰۲۴	$k_{ad}(\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$
۵۲/۱۰۷	$q_s(\text{mg g}^{-1})$
۰/۹۱۲	$R^2$

جدول ۲. مقایسه‌ی ماکزیمم ظرفیت جذب کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین با سایر جاذب‌های مورد استفاده در حذف توریم

مرجع	$Q_0(\text{mg/g})$	جاذب به کار رفته در حذف توریم
[۸]	۹/۲۸	کامپوزیت پلی‌آکریلونیتریل - زئولیت
[۹]	۱۱۸/۳۲	کامپوزیت پلی‌آکریل آمید - کیتوزان
[۱۰]	۲۹۴/۶۴	کامپوزیت پلی‌آکریل آمید - آپاتیت
[۱۱]	۱۲۷/۶۰	کامپوزیت پلی‌آکریل آمید - هیدروکسی آپاتیت
[۱۲]	۲۲۷/۲۷	رزین پلی‌آمیداکسیم با پایه‌ی نشاسته‌ی سیب زمینی
[۱۳]	۶۲/۵۰	نانوذرات سنتز شده‌ی اکسید قلع
[۱۴]	۸۴/۲۲	پلی‌هیدروکسی اتیل متاکریلات متخلخل
[۲۱]	۲۱/۹۰	زئولیت جردن
[۲۲]	۷۶/۵۷	کامپوزیت پلی‌آکریل آمید - مونتموریلونیت
[۲۳]	۳۲۸/۳۲	کیتوزان - کلینوپتیلولیت
[۲۴]	۵۱/۰۵	نانو ذرات آنتاس
[۲۵]	۲۰/۱۸	کربن فعال بدست آمده از هسته‌ی زیتون
مطالعه‌ی حاضر	۶۸/۴۹	کامپوزیت پلی‌آنیلین

## ۳-۵- سینتیک جذب:

به منظور بررسی سینتیک جذب توریم، از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. فرم خطی سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر است:

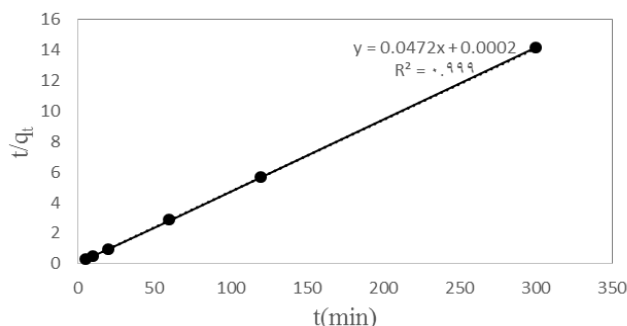
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

در این معادله  $q_e$  و  $q_t$  (میلی گرم بر گرم) به ترتیب مقدار یون‌های فلزی جذب شده در زمان تعادل و مقدار یون‌های فلزی جذب شده در زمان  $t$  می‌باشند.  $k_1$  نیز ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه درجه اول است [۲۶]. مقادیر و ثوابت محاسبه شده‌ی مربوط به این مدل در جدول ۳ ارائه شده است.

فرم خطی معادله‌ی سرعت شبه مرتبه دوم در رابطه‌ی (۱۰) نشان داده شده است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

در این معادله  $q_e$  و  $q_t$  (میلی گرم بر گرم) به ترتیب غلظت جذب‌شونده در فاز جامد در زمان تعادل و زمان  $t$  می‌باشند.  $k_2$  نیز ثابت سرعت شبه درجه دوم واکنش جذب سطحی می‌باشد [۲۷]. نمودار خطی  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب  $t$  در شکل ۸ آمده است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹، تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارد.



شکل ۸. سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی توریم (pH=3.2، ۰/۲۵ گرم جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر محلول توریم با غلظت اولیه‌ی ۵۰ میلی گرم بر لیتر و دمای محیط)

جدول ۳. مقادیر ثابت و ضرایب همبستگی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

پارامترهای مدل	مدل سینتیکی
۱/۲۳۴	$k_1(\text{min}^{-1})$
۲۱/۱۶۰	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
۰/۴۶۴	$R^2$
۱۱/۱۴۰	$k_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$
۲۱/۱۸۶	$q_e(\text{mg g}^{-1})$
۰/۹۹۹	$R^2$

## ۳-۶- ترمودینامیک جذب:

رفتار ترمودینامیکی جذب سطحی توریم بر روی کامپوزیت پلی آنیلین با استفاده از معادلات (۱۱) و (۱۲) تخمین زده می شود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

که در آن R ثابت جهانی گازها، T دما بر حسب کلین،  $\Delta H^\circ$  تغییرات آنتالپی،  $\Delta S^\circ$  تغییرات آنتروپی،  $\Delta G^\circ$  تغییرات انرژی آزاد گیبس و  $K_c$  ضریب توزیع (Distribution coefficient) جذب شونده بین جاذب و محلول (میلی لیتر بر گرم) است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

که در این رابطه  $q_e$  و  $C_e$  به ترتیب مقدار مادهی جذب شده توسط جاذب (میلی گرم بر گرم) و غلظت تعادلی جذب شونده در محلول (میلی گرم بر لیتر) هستند.

پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از معادلهی وانت هوف نیز می توانند محاسبه شوند:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (14)$$

که از رسم نمودار  $\ln K_c$  بر حسب  $\frac{1}{T}$ ، آنتالپی و آنتروپی بدست خواهند آمد [۲۸]. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴ نشان داده شده است، که مقدار مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان دهندهی گرماگیر بودن فرآیند جذب و مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  نشان دهندهی خودبه خودی بودن فرآیند جذب می باشد.

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی جذب سطحی توریم

T(K)	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
۲۹۸	-۲۹/۵۵۷		
۳۰۸	-۳۱/۱۳۷	۱۷/۵۴۲	
۳۱۸	-۳۲/۷۱۷		۱۵۸/۰۴۹
۳۲۸	-۳۴/۲۹۸		

## ۴- نتیجه گیری:

در این مطالعه، کامپوزیت پلی آنیلین به کمک اکسندهی پتاسیم یدات و سورفاکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات سنتز شد. به منظور بررسی شکل، ساختار و پایداری حرارتی ذرات پلیمر به ترتیب از آنالیزهای SEM، FTIR و TGA استفاده شد. جذب سطحی توریم با استفاده از پلیمر سنتز شده انجام شد و تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیهی محلول توریم مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین مقدار جذب در pH برابر ۳/۲ حاصل شد و مقدار بهینهی جاذب و زمان تعادل جذب به

ترتیب برابر با  $0/2$  گرم و  $5$  ساعت بدست آمد. نتایج آزمایشات نشان داد که مدل لانگمویر نسبت به ایزوترم‌های فرندلیچ، تمکین و دوبینین - رادوشکویچ انطباق بهتری با داده‌های تجربی دارد ( $R^2 = 0.978$ ) و ماکزیم ظرفیت جذب بدست آمده از این ایزوترم  $68/49$  میلی‌گرم بر گرم است. مطالعات سینتیکی بیانگر تطابق خوب داده‌ها با سینتیک شبه مرتبه دوم بودند. مطالعات ترمودینامیکی انجام گرفته بر روی جذب توریم نیز نشان‌دهنده‌ی گرماگیر و خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب است. بر اساس نتایج بدست آمده، از کامپوزیت پلی‌آنیلین می‌توان جهت حذف کامل و اقتصادی فلز رادیواکتیو توریم استفاده کرد.

#### ۵- مراجع:

- [1]. M. G. Salinas-Pedroza, M. T. Olguín, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **260**(2004) 115.
- [2]. K.Y. Foo, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.*, **156** (2010) 2 .
- [3]. K.S. Rao, M. Mohapatra, S. Anand, P. Venkateswarlu, *Int. J. Eng. Sci. Tech.*, **2** (2010) 81.
- [4]. F. Nasiri, N. Arsalani, A. Entezami, *Iran J. Polym. Sci. Tech.*, **4** (1993) 234.
- [5]. F. Kanwal, R. Rehman, J. Anwar, T. Mahmud, *J. Agric. Food. Chem.*, **10** (2011) 2972.
- [6]. N. Arsalani, A. Dadras Madani, A. A. Entezami, *Iran J. Polym. Sci. Tech.*, **3** (1992) 156.
- [7]. H. Eisazadeh, A. Zahiri, *Iran J. Polym. Sci. Tech.*, **4** (2005) 203.
- [8]. A. Kilincarslan Kaygun, S. Akyil, *J. Hazard. Mater.*, **147** (2007) 357.
- [9]. R. Akkaya, U. Ulusoy, *J. Hazard. Mater.*, **151** (2008) 380.
- [10]. U. Ulusoy, R. Akkaya, *J. Hazard. Mater.*, **163** (2009) 98.
- [11]. D. Baybas, U. Ulusoy, *J. Solid State Chem.*, **194** (2012) 1.
- [12]. H. Heshmati, H. Ghanadzadeh Gilani, M. Torab-Mostaedi, A. Haidary, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **35** (2014) 501.
- [13]. A. Nilchi, T. Shariati Dehaghan, S. Rasouli Garmarodi, *Desalination*, **321** (2013) 67.
- [14]. R. Akkaya, *J. Environ. Radioact.*, **120** (2013) 58.
- [15]. A. Yelil Arasi, J. Juliet Latha Jeyakumari, B. Sundaresan, V. Dhanalakshmi, R. Anbarasan, *Spectrochim. Acta, Part A*, **74** (2009) 1229.
- [16]. V. Singh, S. Pandey, S.K. Singh, R. Sanghi, *Sep. Purif. Technol.*, **67** (2009) 251.
- [17]. A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, Sh. Shahhosseini, M. Asadollahzadeh, *Korean J. Chem. Eng.*, **30** (2013) 172.
- [18]. D. RNDr. D. Uhríková, CSc, Adsorption, Slovak: Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius, (2007).
- [19]. Y.S.HO, J.F. Porter, G. Mckay, *Water, Air, Soil Pollut.*, **141** (2002) 1.
- [20]. A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samadfam, *Ann. Nucl. Energy*, **39** (2012) 42.
- [21]. M. Al-Shaybe, F. Khalili, *JJEES*, **2** (2009) 108.
- [22]. D. Baybaş, U. Ulusoy, *Appl. Clay Sci.*, **51** (2011) 138.
- [23]. D. Humelnicu, M. Valentina Dinu, E. Stela Drăgan, *J. Hazard. Mater.*, **185** (2011) 447.
- [24]. X. Tan, X. Wang, M. Fang, Ch. Chen, *Colloids Surf., A*, **296** (2007) 109.

- 
- [25]. C. Kütahyalı, M. Eral, *J. Nucl. Mater.*, **396** (2010) 251.
- [26]. S.H. Zavar Mousavi, M. Fazli, A. Rahmani, *Iran WWJ*, **4** (2011) 9.
- [27]. M. Torab-Mostaedi, A. Ghaemi, H. Ghassabzadeh, M. Ghannadi-Maragheh, *Can. J. Chem. Eng.*, **89** (2011) 1247.
- [28]. Y. Wang, X. Tang, Y. Chen, L. Zhan, Zh. Li, Q. Tang, *J. Hazard. Mater.*, **172** (2009) 30.

