

# تأثیر پوشش پلی آکریل آمید بر ساختار نانو جاذب‌های مغناطیسی مبتنی بر نمک‌های سدیم مختلف برای جداسازی اورانیوم از پساب‌ها و بررسی رفتار جذبی با تغییر pH محلول

هادی سرافراز، محمود جمشیدیان، قاسم اله یاری زاده\*

دانشکده مهندسی هسته‌ای، دانشگاه شهید بهشتی تهران، تهران، ایران

دریافت: 1396/05/17 ویرایش نهایی: 1397/02/17 پذیرش: 1397/03/20

## چکیده

در این تحقیق، چهار نانوجاذب مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با استفاده از چهار نمک سدیم مختلف به روش حلالی-حرارتی سنتز و مشخصه‌یابی گردید. برای بررسی نقش پوشش‌های پلیمری بر روی میزان جذب جاذب‌ها، چهار نانوجاذب  $Fe_3O_4$  سنتز شده به وسیله پلی‌اکریل‌آمید ( $Fe_3O_4@PAM$ ) پوشش‌دهی شدند. نانوذرات سنتز شده به وسیله آنالیزهای FT-IR و XRD و SEM مشخصه‌یابی گردیدند. الگوی XRD نمونه‌های مختلف  $Fe_3O_4@PAM$  نشان داد که نانوذرات  $Fe_3O_4@PAM$  ساختار بلوری خود را حفظ می‌کنند. نتایج حاصل از آنالیز FT-IR برای نانوذرات  $Fe_3O_4$  هم‌خوانی خوبی با نمونه تجاری در دسترس داشت. همچنین نتایج FT-IR برای نانوذرات  $Fe_3O_4@PAM$  پوشش‌دهی این ذرات را تأیید می‌کند. نانوذرات سنتز شده  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4@PAM$  برای جذب اورانیوم از محلول تهیه شده، به کار گرفته شدند. در آزمایشات جذب تأثیر pH مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل با یکدیگر مقایسه گردیدند. pH تأثیر چشمگیری بر میزان جذب جاذب‌ها دارد. در بین نانو ذرات  $Fe_3O_4$  بیشترین میزان جذب مربوط به نانوذرات سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات در pH حدود 10 برابر  $197 \text{ mg/g}$ ، و برای نانوذرات  $Fe_3O_4@PAM$  مربوط به مخلوطی از نمک‌های سدیم استات و تری سدیم سیترات در pH حدود 8 تا 9 برابر  $185 \text{ mg/g}$  بوده است.

**کلیدواژه‌گان:** نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ ، سنتز حلالی-حرارتی، جذب اورانیوم، نمک سدیم، نانوذرات  $Fe_3O_4@PAM$

## مقدمه

نگهداری یا دفع شوند. از میان مشکلاتی که صنعت هسته‌ای امروز با آن مواجه است، احتمالاً هیچ‌کدام به بزرگی مشکل پسماندهای پرتوزا و چگونگی دفع آن نمی‌باشد [1]. لذا حذف مواد پرتوزا از پساب‌ها و محیط‌های آلوده امری بسیار مهم است. بازیابی اورانیوم از پساب‌ها یکی از چالش‌های صنایع هسته‌ای است [2]. فرآیندهای مختلفی توسعه یافته‌اند تا اورانیوم (VI) را از محلول‌های آبی جدا کنند. روش‌های مورد استفاده برای حذف اورانیوم از پساب‌ها شامل رسوب‌دهی شیمیایی [3]،

با توجه به اثرات سمی فلزات سنگین بر روی انسان‌ها و سایر موجودات زنده، آلودگی منابع سطحی و زیرزمینی آب به این مواد، یک نگرانی بزرگ به‌شمار می‌رود. با توجه به کاربرد روزافزون مواد پرتوزا در صنعت، پزشکی و کشاورزی، شاهد ورود مواد زائد هسته‌ای در زندگی روزمره و محیط‌زیست هستیم. پسماندهای هسته‌ای به دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود، لازم است طبق معیارها و ضوابط مخصوص مورد عملیات قرار گیرند و سپس

\*نویسنده مسئول: g\_alahyarizadeh@sbu.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

استخراج توسط حلال [4]، تبادل یونی [5]، جداسازی غشایی [6]، جذب سطحی [7] و غیره می‌باشد. در میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل بازده بالا، راه‌اندازی آسان، اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری، قابلیت بازیابی و دسترسی آسان نسبت به سایر جاذب‌ها، به‌طور معمول برای حذف اورانیوم از پساب مورد استفاده قرار می‌گیرد [8,9]. در فرآیند جذب انتخاب‌پذیری، زمان تعادل و بازیابی دوباره جاذب و به‌طور کلی بازده جذب بستگی به ویژگی‌های جاذب دارد [8]. انواع مختلفی از جاذب‌ها برای جذب و بازیافت اورانیوم (VI) از پساب‌ها بررسی شده‌اند. از آنجایی که بازده فرآیند جذب به شدت به ویژگی‌های جاذب بستگی دارد، لذا توسعه و بهینه‌سازی جاذب‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [10]. به همین دلیل، با توجه به اهمیت پساب رادیواکتیو، امروزه توسعه مواد مؤثرتر برای افزایش بازده‌ی عریان‌سازی پساب‌های رادیواکتیو از جمله پساب اورانیوم، به یکی از مهم‌ترین موضوعات تبدیل شده است [11]. در هر حال فرآیند جداسازی جاذب و محلول آبی معمولاً پیچیده و زمان‌بر است. اخیراً استفاده از جاذب‌های مغناطیسی و جداسازی با میدان مغناطیسی به راهی آسان برای عملیات حذف فلزات سنگین مانند Th, Cu, Cd, Ni, Cr, Pb و همچنین U از محلول‌ها تبدیل شده است [9]. یکی از مهمترین مزایای نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  جداسازی آسان و سریع به‌وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی می‌باشد. از سایر مزایای نانوذرات  $Fe_3O_4$  می‌توان به سمی نبودن، مساحت سطح و حجم تخلخل زیاد، اقتصادی بودن، سازگاری با محیط زیست و غیره می‌باشد. سنتز نانوجاذب‌های مغناطیسی، نه فقط از جنبه مطالعات بنیادی دارای اهمیت بسیار می‌باشد، بلکه به دلیل استفاده در بسیاری از تکنولوژی‌ها از قبیل زیست‌شناسی، پزشکی،

تصفیه پساب و غیره نیز شدیداً دارای اهمیت و لذا در حال توسعه می‌باشد [12]. بر اساس تحقیقات به‌عمل آمده تاکنون مطالعات کمی پیرامون اصلاح سطح نانو ذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) به‌وسیله پلی آکریل آمید (PAM)، انجام شده است. PAM می‌تواند به حفظ ویژگی‌های اصلی نانو ذرات کمک کند و آن‌ها را در محلول‌های آبی پایدار نماید. همچنین پلی آکریل آمید با افزایش سرعت ته نشینی مواد معلق، افزایش ابعادی و تراکم مواد ته‌نشین شده راندمان فیلتراسیون و جداسازی را افزایش داده و باعث ارتقای کیفیت فرآیند و کاهش قابل ملاحظه کدورت نهایی می‌شوند.

لینگیون چن<sup>1</sup> و همکاران، برای اولین بار  $Fe_3O_4$  متخلخل را با روشی سریع سنتز کردند. آن‌ها مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) متخلخل<sup>2</sup> را به میزان زیاد با تجزیه گرمایی<sup>3</sup> مستقیم ژل نیترات آهن-اتیلن گلاکول (EG) در یک کوره تیوب افقی بدون استفاده از هرگونه قالب، افزودنی و گاز حامل<sup>4</sup>، با قابلیت کنترل ساختار متخلخل آن، با موفقیت سنتز کردند. نتایج حاصل از TEM نشان داد که  $Fe_3O_4$  سنتز شده دارای ساختاری متخلخل بوده که با تجمع نانو ذرات با اندازه حدود 6nm شکل یافته است [1]. جی لی<sup>5</sup> و همکاران، کامپوزیت قابل پخش در آب  $Fe_3O_4@β-CD$  را به روش تولید پلاسمای القایی فرکانس رادیویی<sup>6</sup> سنتز کردند و این جاذب را برای حذف 1-naphthylamine و مس (II) مورد آزمایش قرار دادند. این کامپوزیت با یک فرآیند مغناطیسی قابل جدا شدن است و برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی بسیار مناسب است. بیشترین ظرفیت جذب برای 1-naphthylamine برابر 1 mg/g و برای Cu(II) برابر 9,04 mg/g بود [2]. لی‌چائو<sup>7</sup> و همکاران، یک جاذب جدید با ثابت کردن اکسین بر روی سطح  $Fe_3O_4$  سنتز کردند، و جذب اورانیوم بر

<sup>5</sup> Jie Li<sup>6</sup>Radio frequency (RF) inductively coupled plasma<sup>7</sup> Lichao Tan<sup>1</sup> Lingyun Chen<sup>2</sup> Mesoporous<sup>3</sup> pyrolysis<sup>4</sup> carrier gas

ذرات سیاه‌رنگ تولیدشده پس از دو بار شستشو با اتانول به‌وسیله ساتیریفیوژ با 4000 دور در ثانیه جداسازی گردید. پس از آن ماده حاصل دو بار با آب مقطر دیونیزه شستشو شده و به‌وسیله آهن‌ربا جداسازی گردید. ذرات جداسازی شده به مدت 4 ساعت تحت خلأ 110 mb و دمای 70 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

و در مرحله بعد برای سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PAM}$  0/5 گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در 50 میلی‌متر آب به‌وسیله التراسونیک مخلوط شد، سپس درحالی‌که مخلوط همچنان در التراسونیک قرار داشت، 3 گرم از اکریل آمید به آن افزوده گردید. پس از 10 دقیقه 0/3 گرم آمونیوم پرسولفات  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  با دقت و تحت التراسونیک به مخلوط اضافه شد. بعد از حدود 40 دقیقه هم زدن، مخلوط حاصل حالت ژله‌ای پیدا کرد. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد و فشار 400 mb قرار داده شدند. در نهایت کامپوزیت (نانوذرات پوشش داده شده) ساخته شده با استفاده از آهن‌ربا جدا گردیده و کاملاً با آب دیونیزه شستشو داده شدند. محصول حاصل به مدت 2 ساعت تحت خلأ 50 درجه سانتی‌گراد خشک گردید [4-6].

برای مشخصه‌یابی جاذب‌های سنتز شده، آنالیزهای SEM, XRD, FT-IR انجام گرفت.

XRD برای تعیین عموم کمیت‌های ساختار بلوری از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد [7]. در این پژوهش آنالیز XRD نانو ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده با چهار نمک مختلف سدیم و همچنین نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PAM}$  با استفاده از دستگاه Bruker D8 Advance انجام شد. علاوه بر مشخصه‌یابی ساختار نانو ذرات سنتز شده، اندازه میانگین

روی این جاذب را به‌روش بسته و در شرایط مختلف آزمایشگاهی بررسی کردند. نتایج جذب نشان می‌دهد که بیشترین ظرفیت جذب سنتز شده برابر  $125 \text{ mg/g}$  است. غلظت اولیه اورانیوم (VI) در این آزمایش برابر  $50 \text{ mg/l}$  بوده و آزمایش جذب در دمای 298 درجه کلوین صورت گرفته است [3].

در این پژوهش سنتز نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و پوشش دهی آن به‌وسیله PAM، در شرایط بهینه پارامترهای مؤثر بر سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  همانند زمان سنتز، دمای سنتز، انجام شده است. نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با استفاده از چهار نمک مختلف سدیم سنتز گردیدند و با استفاده از PAM پوشش دهی شدند و آزمایش‌های مختلف جذب برای مقایسه این جاذب‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

### روش شناسی

در این پژوهش برای سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ابتدا 4 گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  درون 10 میلی‌لیتر اتیلن گلاکول حل شده تا محلولی زردرنگ حاصل شود. سپس مقداری مناسب از یکی از نمک‌های سدیم (به‌صورت مجزا یا به‌صورت ترکیب دو تایی) به محلول افزوده گردید. از بین نمک‌های مختلف سدیم استفاده شده برای سنتز، چهار نمک مختلف سدیم منجر به تشکیل نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  گردیدند که عبارتند از: 1) سدیم استات ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )، 2) سدیم کربنات ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، 3) مخلوطی از سدیم استات و تری سدیم سیترات ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ )، 4) مخلوطی از سدیم استات و سدیم اکسالات ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). مخلوط حاصل به مدت 30 دقیقه تحت هم زدن شدید قرار گرفت تا به‌صورت همگن درآید. بعد از آن مخلوط به درون ظرف تفلونی انتقال یافت و مهر و موم شده و به مدت 12 ساعت در دمای 150 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس تا دمای اتاق سرد شده و

بلوری ذرات نیز با استفاده از معادله شرر، و داده‌های حاصل از  $FWHM^1$  الگوی XRD، تخمین زده شد.

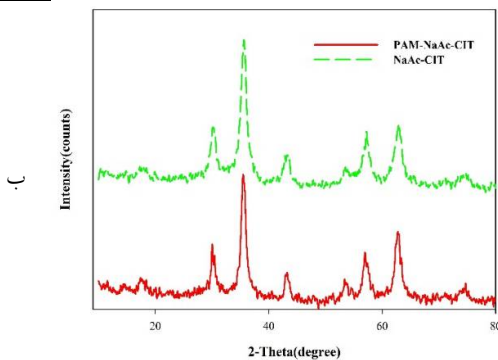
الگوی طیف‌سنجی مادون‌قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به‌عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیک‌های دارای بیشینه و کمینه می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. برهم‌کنش تابش مادون‌قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است [8,9]. در این پژوهش طیف‌های FT-IR نمونه‌های مختلف نانو ذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده با نمک‌های مختلف سدیم و همچنین در دماهای مختلف و زمان‌های مختلف و همچنین طیف FT-IR حاصل از  $Fe_3O_4@PAM$  سنتز شده مختلف، ثبت و تحلیل گردید.

میکروسکوپ الکترونی روبشی که به آن اختصار SEM نامیده می‌شود یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک بمباران الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی 10 نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. ساخت SEM سبب شد تا محققان بتوانند نمونه‌های بزرگ‌تر را به‌سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند. بمباران نمونه سبب می‌شود تا الکترونی‌هایی از نمونه به سمت صفحه دارای بار مثبت رها شوند که این الکترون‌ها در آنجا تبدیل به سیگنال می‌شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه،

مجموعه‌ای از سیگنال‌ها را فراهم می‌کند که بر این اساس میکروسکوپ می‌تواند تصویری از سطح نمونه را بر صفحه کامپیوتر نمایش دهد. SEM، اطلاعات خوبی در خصوص توپوگرافی نمونه (خصوصیات سطوح)، مورفولوژی (شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم)، ترکیب (اجزایی که نمونه را می‌سازند) را فراهم می‌سازد. در این پژوهش عکس‌های SEM، چهار نانو کامپوزیت مغناطیسی  $Fe_3O_4@PAM$  سنتز شده، با استفاده از دستگاه (FE-SEM(HITACHIS-4160)، تهیه گردید.

پلاسمای جفت شده القایی از جمله روش‌های طیف‌سنجی نشری است که اتم سازی در آن به کمک پلاسمای تولید شده توسط یک گاز بی‌اثر که عمدتاً آرگون است، صورت می‌پذیرد. از این روش برای آنالیز عنصری بیشتر عناصر به‌جز آرگون استفاده می‌شود. در این پژوهش برای تعیین غلظت اورانیوم در آزمایش‌های جذب، آزمون طیف سنجی نشر اتمی به روش ICP-OES، به کار گرفته شد. در این بخش از دستگاه ICP-OES ساخت کمپانی Spectro Genesis استفاده شد. برای ایجاد منحنی کالیبراسیون، از حداقل 5 محلول استاندارد با غلظت‌های 1، 5، 10، 25 و 50 میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. منحنی کالیبراسیون و دقت آن برای اندازه‌گیری اورانیوم در شکل 1 آورده شده است. این منحنی شدت طول موج گسیلی از ماده مورد نظر در هر یک از این 5 نمونه استاندارد را نشان می‌دهد. با توجه به دقت بالای این روش خطای اندازه‌گیری در تمامی آزمایش‌ها حداکثر 0.010 mg/lit گزارش شد.

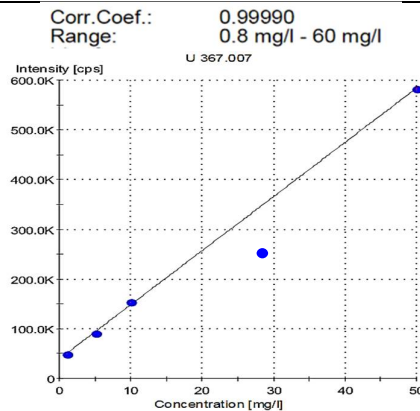
<sup>1</sup> Full-Width at Half-Maximum



شکل 2. الگوی XRD نانو ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  الف: برای نمک‌های مختلف سدیم، ب: مقایسه بین الگوی XRD نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  با استفاده از ترکیبی از نمک‌های سدیم استات و تری سدیم سیترات.

شکل 23 الف مقایسه طیف‌های FT-IR نمونه‌های مختلف  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در  $360\text{cm}^{-1}$  و  $570\text{cm}^{-1}$  نشان‌دهنده پیوندهای Fe-O است که تغییر کوچکی بعد از پوشش دهی به وسیله PAM با  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  دارد. باندهای جذبی نزدیک  $1658\text{cm}^{-1}$  و  $3454$  به مد کششی O-H و مد خمشی H-O-H اشاره می‌کند که نشان از حضور آب در نمونه دارد.

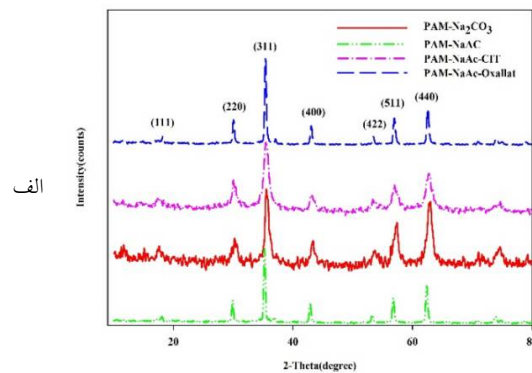
پیک‌های  $2860-2938\text{cm}^{-1}$  مشخصه وجود باندهای C-H است که ناشی از اصلاح سطح نانو ذرات به وسیله PAM است. باندهای جذبی در نزدیکی  $1600\text{cm}^{-1}$  و  $1430$  مربوط به گروه CN می‌باشد. شکل 3 ب مقایسه طیف FT-IR دو نمونه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که نانو ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به خوبی به وسیله PAM پوشش دهی شده‌اند [4-6].



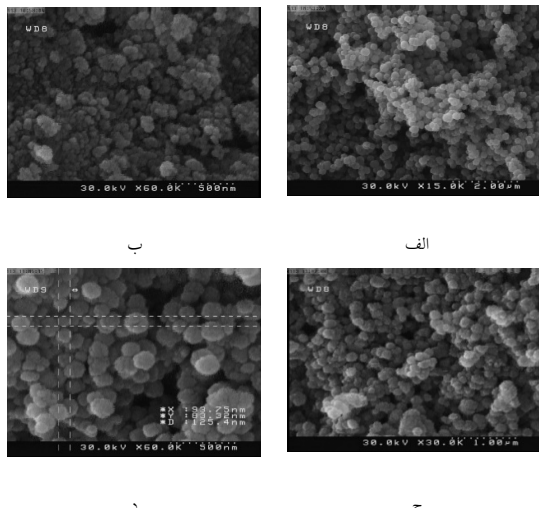
شکل 1. منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری غلظت اورانیوم در دستگاه ICP-OES.

## نتایج و بحث

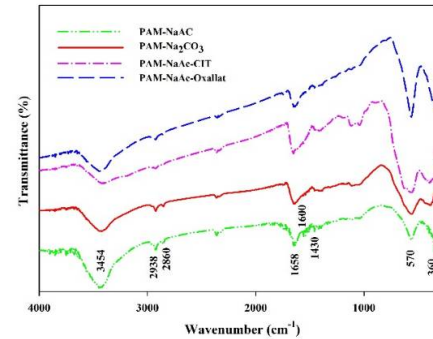
شکل 2 الف الگوی XRD حاصل از 4 نمونه مختلف نانو ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده را نشان می‌دهد. نانو ذرات پوشش دهی شده با PAM، ساختار بلوری  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را حفظ می‌کنند. در مقایسه با  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  خالص، پیک‌های مشخصه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشش دهی شده با PAM ضعیف‌ترند ولی مکان آن‌ها تغییری نیافته است (شکل 2 ب)، که این موضوع نشان می‌دهد که PAM پوشش دهی شده بر روی سطح نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  شکل کریستال آن را تغییر نمی‌دهد [6,10].



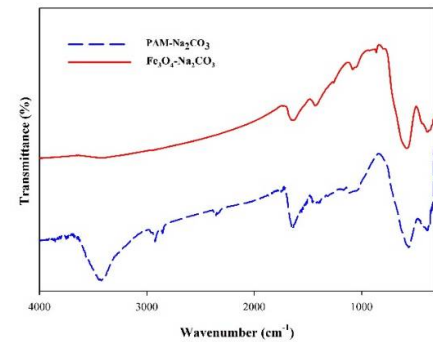
الف



الف



ب



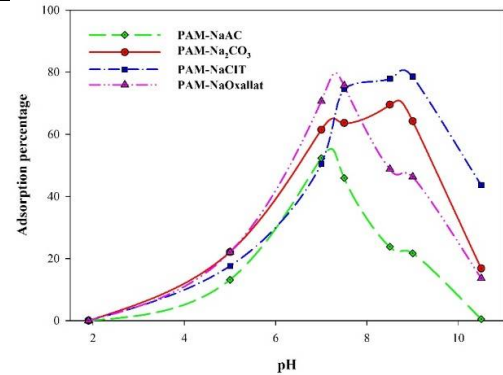
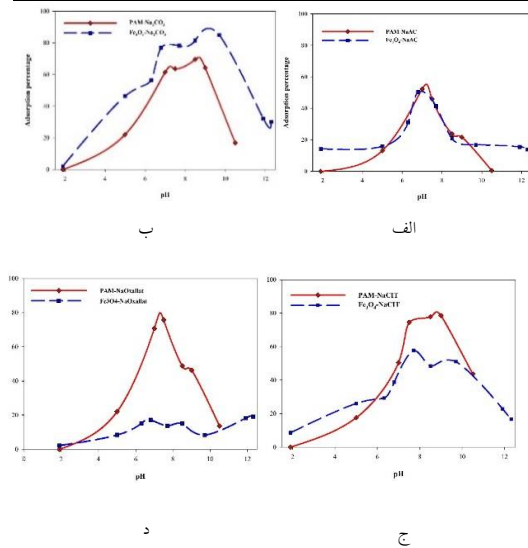
شکل 4. تصاویر SEM گرفته شده از نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  با استفاده از نمک‌های سدیم مختلف الف: سدیم استات، ب: سدیم کربنات، ج: ترکیبی از سدیم استات و تری سدیم سیترات، د: ترکیبی از سدیم استات و سدیم اکسالات.

جذب اورانیوم توسط نانو جاذب‌های مختلف  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با نمک‌های مختلف سدیم، محلول 50 ppm اورانیوم تهیه گردید. این محلول با استفاده از محلول استاندارد 1000 ppm  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  در pH های مختلف در محدوده 2 تا حدود 12 تهیه شد. برای تنظیم pH از مقادیر ناچیز NaOH و اسید نیتریک رقیق شده استفاده شد. غلظت جاذب به کاررفته در کلیه آزمایش‌ها 1g/lit و زمان جذب 150 دقیقه در نظر گرفته شد. جذب اورانیوم با استفاده از نانوجاذب‌های مختلف  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده بانمک‌های مختلف سدیم، به صورت تابعی از pH در شکل 4 نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، بیشترین میزان جذب اورانیوم مربوط به نمونه سوم (ترکیبی از سدیم استات و تری سدیم سیترات) در محدوده pH 8 تا 9 می‌باشد.

شکل 3. مقایسه طیف‌های FT-IR نانو ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده الف: با استفاده از نمک‌های مختلف سدیم، ب: برای نانو ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با استفاده از نمک  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

در این پژوهش ساختار نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با چهار نمک مختلف سدیم توسط دستگاه SEM مشخصه‌یابی شد. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل‌های 4الف تا 4د نشان داده شده است. همان‌طور که این نتایج نشان می‌دهند، نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با نمک‌های مختلف سدیم شکل کروی دارند. که نشان از جدا بودن دانه‌های ریز نانوذرات از هم و سطح تماس زیاد آن‌هاست. بر اساس معادله شرر ابعاد این نانوذرات حدود 30 تا 80 نانومتر تخمین زده می‌شود، که نتایج SEM این تخمین‌ها را تأیید می‌کند.

نانوذرات مغناطیسی سنتز شده برای آزمایش‌های جذب اورانیوم مورد استفاده قرار گرفت. یکی از پارامترهای مؤثر بر ظرفیت جذب جاذب سنتز شده pH محلول اولیه حاوی اورانیوم می‌باشد. برای بررسی تأثیر pH محلول بر میزان



شکل 4. تأثیر pH محلول بر جذب اورانیوم با نانو ذرات مغناطیسی مختلف  $Fe_3O_4@PAM$ .

شکل 5. مقایسه میزان جذب نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و نانو ذرات پوشش دهی شده  $Fe_3O_4@PAM$  در pHهای مختلف با استفاده از نمک‌های سدیم مختلف الف: سدیم استات، ب: سدیم کربنات، ج: ترکیبی از سدیم استات و تری سدیم سیترات، د: ترکیبی از سدیم استات و سدیم اکسالات.

شکل 5ب، مقایسه میزان جذب اورانیوم به وسیله نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4@PAM$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود میزان جذب این نانو ذرات پس از پوشش دهی کاهش یافته است که این موضوع می‌تواند به دلیل بزرگ‌تر شدن اندازه نانو ذرات پس از پوشش دهی باشد. شکل‌های 5ج و 5د میزان جذب اورانیوم به وسیله نانو ذرات  $Fe_3O_4@PAM$  و  $Fe_3O_4$  سنتز شده به ترتیب با استفاده از مخلوطی از نمک‌های سدیم استات-تری سدیم سیترات و سدیم استات-سدیم اکسالات را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، میزان جذب پس از پوشش دهی به میزان قابل توجهی افزایش یافته است که این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش مکان‌های جذب بر روی سطح نانو ذرات باشد. حداکثر ظرفیت جذب

برای بررسی تأثیر پوشش PAM بر روی میزان جذب اورانیوم توسط نمونه‌های مبتنی بر پایه سدیم مختلف، داده به دست آمده با کار قبلی چاپ شده [11] مقایسه شد. شکل 5 مقایسه‌ای بین میزان جذب نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و نانو ذرات پوشش دهی شده  $Fe_3O_4@PAM$  در pHهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل 5الف می‌بینیم، میزان جذب توسط نانو ذرات  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4@PAM$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم استات، تقریباً بدون تغییر باقی ماند، که این نشان‌دهنده این مطلب است که نانو ذرات  $Fe_3O_4$  سنتز شده با این نمک خود دارای حداکثر ظرفیت جذب بوده و پوشش دهی به وسیله PAM نمی‌تواند ظرفیت جذب را تغییر دهد. این نکته شایان ذکر است که پوشش دهی به وسیله پلی آکریل آمید، اگر چه ظرفیت جذب را در این حالت خاص افزایش نمی‌دهد، اما موجب استحکام ساختار نانو ذره خواهد شد.

بهینه برای نمونه‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مختلف، نسبتاً متفاوت است. بر اساس شکل 4 نمودار را می‌توان به سه ناحیه تقسیم نمود. در ناحیه که pH محلول کمتر از 6 است،  $\text{UO}_2^{2+}$  اصلی‌ترین گونه یون‌های اورانیوم در محلول است که باید با یون‌های فراوان  $\text{H}^+$  و  $\text{H}_3\text{O}^+$  برای مکان‌های پیوند در سطح جاذب، رقابت کند. در ناحیه دوم که pH محلول بین 6 تا 10 می‌باشد، جذب اورانیوم به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد که این امر به دلیل کاهش میزان یون‌های  $\text{H}^+$  و  $\text{H}_3\text{O}^+$  است، اما در ناحیه سوم که pH بیشتر از 10 می‌باشد، میزان یون‌های اورانیوم جذب شده با افزایش pH، کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل دفع آنیون‌های  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  و  $\text{UO}_3(\text{OH})_7^-$  توسط بار سطحی منفی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد که از هیدرولیز اورانیوم حاصل شده‌اند [5، 13 و 14].

نکته قابل توجه این است که با پوشش دهی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به وسیله PAM، لزوماً میزان جذب افزایش نیافته است. در این تحقیق، پوشش دهی نانو ذرات سنتز شده با استفاده از مخلوطی از نمک‌های سدیم استات-تری سدیم سیترات و سدیم استات-سدیم اکسالات، تأثیر چشمگیر بر میزان جذب اورانیوم داشته است. لازم به ذکر است که در بسیاری از مقالات سنتز نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به روش حلالی-حرارتی، با مخلوطی از نمک‌های سدیم استات و تری سدیم سیترات انجام گرفته است [۲، ۵، ۱۴]. لذا افزایش چشمگیر میزان جذب اورانیوم توسط این نانو ذرات بعد از پوشش دهی با PAM، قابل توجه می‌باشد؛ اما همان‌گونه که در شکل‌های فوق دیده می‌شود، میزان جذب نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات، در میان سایر جاذب‌های مورد بررسی، از همه بیشتر می‌باشد

نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش و مقایسه آنها با نتایج دیگر پژوهش‌های مشابه در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش و مقایسه آنها با نتایج دیگر پژوهش‌های مشابه.

Adsorbents	Adsorption capacity of U ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ [15]	212,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	85,35
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ [16]	268,49
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ [17]	24,28
Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) [18]	39,1
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAM}$ (sample 1)	108,112
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAM}$ (sample 2)	197,155
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAM}$ (sample 3)	138,185
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAM}$ (sample 4)	35,128

همان‌طور که از مقایسه نمودارهای جذب نمونه‌های سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مبتنی بر پایه‌های سدیم مختلف می‌توان مشاهده کرد، بیشترین میزان جذب اورانیوم مربوط به نمونه دوم (سدیم کربنات) در pH حدوداً برابر 10 می‌باشد. این موضوع می‌تواند به دلیل دارا بودن کوچک‌ترین اندازه ذرات این جاذب باشد. افزایش pH محلول تأثیر فراوانی در آزمایش‌های جذب داشته است. دلیل این امر تغییر بار سطحی نانوذره با تغییر pH محلول می‌باشد. در pH‌های پایین، یون‌های  $\text{H}^+$  جذب سطح نانوذره می‌شوند و بار سطحی آن را مثبت می‌کنند که به تبع آن جذب سطحی آلاینده‌های با بار منفی روی نانوذره بهتر صورت می‌گیرد. با افزایش pH مقدار  $\text{OH}^-$  جذب شده در سطح نانوذره افزایش پیدا می‌کند و لذا جذب سطحی ترکیبات با بار سطحی مثبت، بیشتر می‌شود [12]. با تغییر pH از 2 تا 10 میزان جذب از حدود 5% تا 85% تغییر می‌یابد. نتایج آزمایش‌ها همچنین نشان می‌دهند که pH



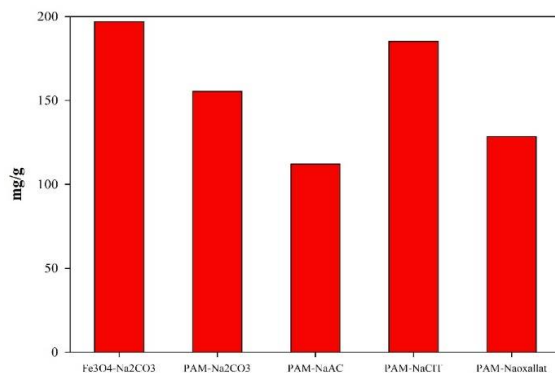
جاذب‌های فوق، با بیشینه جذب  $197 \text{ mg/g}$  جاذب بهینه برای جذب اورانیوم می‌باشد. پس‌ازاین جاذب، نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با استفاده از مخلوطی از نمک‌های سدیم استات و تری سدیم سیترات با بیشینه جذب  $185 \text{ mg/g}$  بیشترین میزان جذب را داشته است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی و مقایسه نانو جاذب مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با و بدون پوشش دهی PAM بر ظرفیت جذب اورانیوم از محلول‌های آبی حاوی اورانیوم در pHهای مختلف پرداخته شده است. چهار نانو جاذب مغناطیسی در دو حالت  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  با استفاده از چهار نمک سدیم مختلف به روش حلالی-حرارتی سنتز گردید. از بین نمک‌های مختلف سدیم استفاده شده برای سنتز، چهار نمک مختلف سدیم منجر به تشکیل نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  گردیدند که عبارتند از: 1) سدیم استات ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )، 2) سدیم کربنات ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، 3) مخلوطی از سدیم استات و تری سدیم سیترات ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ )، 4) مخلوطی از سدیم استات و سدیم اکسالات ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). نانوذرات سنتز شده مذکور سپس به وسیله PAM پوشش دهی شدند. نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به وسیله آنالیزهای FT-IR، XRD و SEM مشخصه‌یابی گردیدند. نانوذرات سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  برای جذب اورانیوم از محلول تهیه شده، به کار گرفته شدند. در آزمایش‌های جذب تأثیر pH مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل با یکدیگر مقایسه گردیدند. همچنین بیشینه جذب جاذب‌ها تعیین گردید.

و با توجه به اینکه این نانو ذرات پوشش دهی نیز نگردیده‌اند، استفاده از این جاذب از منظر اقتصادی و زمان آماده‌سازی نیز به صرفه‌تر خواهد بود. لذا نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات می‌تواند به عنوان جاذب بهینه در نظر گرفته شود.

بیشینه ظرفیت جذب، برای جاذب‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با چهار نمک سدیم مختلف و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در شکل 6 نشان داده شده است.



شکل 6. مقایسه ظرفیت جذب برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با استفاده از چهار نمک مختلف سدیم. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات، بیشترین ظرفیت جذب را نسبت به سایر جاذب‌ها دارا می‌باشد. ظرفیت جذب این جاذب به  $197 \text{ mg/g}$  رسیده است. این در حالی است که بیشینه ظرفیت جذب جاذب‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PAM$  سنتز شده با استفاده از نمک‌های سدیم کربنات، سدیم استات، مخلوطی از سدیم استات و تری سدیم سیترات و مخلوطی از سدیم استات و سدیم اکسالات به ترتیب برابر  $155 \text{ mg/g}$ ،  $112 \text{ mg/g}$ ،  $185 \text{ mg/g}$  و  $128 \text{ mg/g}$  می‌باشد.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده با استفاده از نمک سدیم کربنات در میان

- [8] N.W. Bower, *Principles of Instrumental Analysis*. (Skoog, DA; Leary, JJ) (1992). مرجع‌ها
- [9] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry* **171** (2007).
- [10] H. Sun, J. Hong, F. Meng, P. Gong, J. Yu, Y. Xue, S. Zhao, D. Xu, L. Dong, S. Yao; Novel core-shell structure polyacrylamide-coated magnetic nanoparticles synthesized via photochemical polymerization. *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 250-254.
- [11] M. Jamshidiyan, A. Shirani, G. Alahyarizadeh, Solvothermal synthesis and characterization of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle by different sodium salt sources. *Materials Science-Poland* **35** (2017) 50-57.
- [12] Y.F.S. Shen, J. Tang, Z.H. Nie, Y.D. Wang, Y. Ren, L. Zuo, Preparation and application of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology* **68** (2009) 312-319.
- [13] G.W. Peng, D.X. Ding, F.Z. Xiao, X.L. Wang, N. Hun, Y.D. Wang, Y.M. Dai, Adsorption of uranium ions from aqueous solution by amine-group functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **301** (2014) 781-788.
- [14] Y. Zhao, J. Li, L. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, X. Wu, X. Wang, Synthesis of amidoxime-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U (VI). *Chemical Engineering Journal* **235** (2014) 275-283.
- [15] L. Tan, Q. Liu, X. Jing, J. Liu, D. Song, S. Hu, L. Liu, J. Wang, Removal of uranium (VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites. *Chemical Engineering Journal* **273** (2015) 307-315.
- [1] L. Chen, Z. Lin, C. Zhao, Y. Zheng, Y. Zhou, H. Peng, Direct synthesis and characterization of mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> through pyrolysis of ferric nitrate-ethylene glycol gel. *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) L1-L5.
- [2] J. Li, C. Chen, Y. Zhao, J. Hu, D. Shao, X. Wang; Synthesis of water-dispersible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ β-cyclodextrin by plasma-induced grafting technique for pollutant treatment. *Chemical Engineering Journal* **229** (2013) 296-303.
- [3] L. Tan, J. Wang, Q. Liu, Y. Sun, H. Zhang, Y. Wang, D. Song; Facile preparation of oxine functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles for enhanced uranium (VI) adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **466** (2015) 85-91.
- [4] H.W. Wang, Y.F. Xing, Y. Li, D.D. Ni, X.F. Wei, H.H. Chen, H.H. Song, X.W. Qi, Unique Surface-Initiated Property of Nanoparticles and Application for the Synthesis of Hybrid Organic/Inorganic Nanoparticles. *Chemical Communications* (2012).
- [5] W. Song, M. Liu, R. Hu, X. Tan, J. Li, Water-soluble polyacrylamide coated-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composites for high-efficient enrichment of U (VI) from radioactive wastewater. *Chemical Engineering Journal* **246** (2014) 268-276.
- [6] R. Tong, Y. Wang, G. Yang, A. Ma, K. Sun, H. Yang, J. Wang, Study of preparation and properties on polymer-modified magnetite nanoparticles. *South African Journal of Chemistry* **68** (2015) 99-104.
- [7] H. Freiser, M. Freiser, *Concepts & Calculations in Analytical Chemistry, Featuring the Use of Excel* (1992).

[16] G.W. Peng, D.X. Ding, F.Z. Xiao, X.L. Wang, N. Hun, Y.D. Wang, Y.M. Dai, Z. Cao, Adsorption of uranium ions from aqueous solution by amine-group functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **301** 3 (2014) 781-788.

[17] P. Zong, J. Gou: Rapid and economical synthesis of magnetic multiwalled carbon nanotube/iron oxide composite and its application in preconcentration of U (VI). *Journal of Molecular Liquids* **195** (2014) 92-98.

[18] P. Zong, J. Gou: Fasfous, I. Ismail, N. Dawoud Jamal. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution. *Applied Surface Science* **259** (2012) 433-440.