



حذف جذبی فلزهای سنگین از پس آب تأسیسات فراوری شیمیایی اورانیم اصفهان با تفاله‌ی نیشکر آلاییده شده با نانوذرات مغناطیسی

سعید علمدار میلانی^{۱*}، کاوه دارابی^۲، بهزاد مراغه میانجی^۱، احمد امرا... ابهری^۱

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. گروه مهندسی معدن، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، صندوق پستی: ۱۴۳-۱۴۱۱۵، تهران - ایران

چکیده: جذب زیستی فلزهای سنگین از پس آب تأسیسات فراوری شیمیایی اورانیم اصفهان با استفاده از «زیست‌جاذب مغناطیسی» متشکل از تفاله‌ی نیشکر آلاییده شده با نانوذرات منیتیت (Fe_3O_4) و بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی آن به روش ناپیوسته مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. نتایج جذب نشان داد که زیست‌جاذب مغناطیسی تهیه شده عملکرد خوبی در جذب یون‌های فلزهای سنگین (U، Ni و Cu) دارد. علاوه بر آن pH حدود ۵ و زمان تماس ۹۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه‌ی فرایند جذب زیستی یون‌های سنگین به دست آمد. هم‌چنین داده‌های سینتیکی با معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی دوم به خوبی برازش شدند. از طرف دیگر، با افزایش مقدار زیست توده، ظرفیت جذب کاهش یافت. بررسی نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز قبل و بعد از تماس جاذب با پس آب نشان داد که در جذب فلزهای سنگین از پس آب، بیش‌ترین نقش از آن گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین روی جاذب بوده است.

کلیدواژه‌ها: حذف فلزهای سنگین، زیست‌جاذب مغناطیسی، تفاله‌ی نیشکر، پس آب، سینتیک

Adsorptive removal of heavy metals from Esfahan uranium conversion facility (UCF) wastewater by bagass impregnated with magnetic nanoparticles

S.A. Milani^{1*}, K. Darabi², B. Maraghe Mianji¹, A.A. Abhari¹

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran
2. Mining Engineering dpt., Researches and Sciences Campus, Azad University, P.O.Box: 14115-143, Tehran – Iran

Abstract: The adsorptive removal of heavy metals (U, Ni and Cu) from Esfahan Uranium Conversion Facility (UCF) wastewater was studied in the laboratory by means of batch method using a magnetic biosorbent composed of nanoparticles of magnetite covered with sugarcane bagass. The findings indicated that the prepared magnetic biosorbent is suitable for the removal of heavy metals. Furthermore, pH of 5 and equilibrium time of 90 min were adequate to set out the optimum condition of heavy metal biosorption process. The kinetic data were fitted well to a pseudo-second-order rate equation. On the other hand, the results showed that biosorption capacity is decreased by increasing the biosorbent dosage. The FT-IR analysis of the adsorbent before and after entering into the contact with wastewater showed that functional groups of hydroxyl, carboxyl and amine have the most important role in the heavy metal biosorption.

Keywords: Heavy metals removal, Magnetic biosorbent, Bagass, Wastewater, Kinetics



۱. مقدمه

از یک حوزه مغناطیسی منفرد کوچک تر می شود، پدیده‌ی ابرپارامغناطیس به وقوع می پیوندد. نانوذرات ابرپارامغناطیسی می توانند کاربردهای بالقوه‌ی زیادی در جداسازی های مغناطیسی داشته باشند. با توزیع و اندازه‌ی دانه‌ی مناسب نانوذرات مغناطیسی در بستر مواد زیست پلی مری می توان جاذب های زیستی با خاصیت مغناطیسی به دست آورد. میزان و نوع نانوذرات و هم چنین نحوه‌ی توزیع آن می تواند بر خواص نهایی جاذب مغناطیسی و کاربرد آن اثر بگذارد. جاذب های مغناطیسی کاربردهای بالقوه‌ی زیادی در جداسازی مغناطیسی دارند [۹، ۱۰، ۱۱]، آن ها می توانند برای جذب آلاینده ها در پس آب مورد استفاده قرار گیرند و متعاقباً می توانند با یک فرایند مغناطیسی ساده به واسطه‌ی رفتار ابرپارامغناطیسی اشان از محیط خارج شوند. جداسازی مغناطیسی می تواند با یک آهن ربای کوچک انجام شود. در نتیجه، مرحله‌ی پرهزینه و زمان بر عبور از صافی حذف می شود [۱۲] و این یکی از دلایل استفاده از این روش در این مقاله بوده است. پس از جداسازی، آلاینده ها می توانند به وسیله‌ی یک شوینده از جاذب زیستی - مغناطیسی بازیابی شوند و جاذب می تواند به چرخه باز گردد.

هدف اصلی این مقاله بررسی کارایی و توانایی زیست جاذب مغناطیسی تهیه شده و روش مورد نظر در تصفیه‌ی پس آب تأسیسات فراوری شیمیایی اورانیم اصفهان بود. بررسی اثر متغیرهای فرایندی مختلف چون pH محلول، زمان تماس، مقدار جاذب برای تعیین شرایط بهینه‌ی جذب، هدف دیگر این مقاله بود.

۲. مواد، دستگاهها و روش ها

۱.۲ مواد

ماده‌ی خام مورد استفاده، تفاله‌ی نیشکر با مشخصات مندرج در جدول ۱ بود که توسط سازمان توسعه‌ی نیشکر ایران از مزرعه‌ی نیشکر اهواز تهیه شد. فروکلرید چهار آب به $(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، فریک کلرید شش آب به $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک آلمان، تهیه شدند. تمامی معرف ها دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و همه‌ی محلول ها با آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند. پس آب مورد استفاده، پس آب تأسیسات فراوری شیمیایی اورانیم (UCF) اصفهان بود.

فعالیت های صنعتی نظیر استخراج فلزها از معدن ها، آب کاری فلزها، تأسیسات فراوری شیمیایی اورانیم و سایر صنایع مشابه هر ساله حجم زیادی از پس آب حاوی فلزهای سنگین ایجاد می کند. این پس آب ها آثار مخربی بر روی محیط زیست دارند [۱]. به دلیل گستردگی انواع پس آب های هسته‌ای و حضور انواع فلزهای سنگین در آن ها روش های مختلفی برای تصفیه‌ی این پس آب ها مورد بررسی و استفاده‌ی عملی قرار گرفته است. فن آوری های متداول برای کاهش آلودگی ناشی از حضور فلزهای سنگین عموماً شامل روش های متعارف تبخیر، رسوب گذاری شیمیایی، جذب سطحی، تبادل یون، استخراج حلالی، اسمز معکوس، و فرایندهای غشایی و یا ترکیبی از آن ها هستند [۲]. تصفیه‌ی پس آب واحدهای فراوری شیمیایی اورانیم از دو دیدگاه زیست محیطی و اقتصادی حایز اهمیت است. غلظت نسبتاً بالای اورانیم در این پس آب ها ضرورت تصفیه‌ی آن ها هم به جهت حفظ سلامت محیط زیست و هم به جهت ضرورت بازیابی اورانیم موجود در آن برای استفاده‌ی مجدد در چرخه‌ی سوخت هسته‌ای را روشن می سازد. یکی از روش های کارآمد و ارزان قیمت در این زمینه، استفاده از توانایی جذب زیست توده ها است. پژوهش های انجام شده در مورد جذب زیستی، این روش را گزینه‌ی مناسبی برای حذف آلودگی ناشی از فلزهای سنگین از پس آب ها معرفی می کند. بعضی از انواع زیست توده ها می توانند اکثر فلزهای سنگین، و بعضی دیگر، به صورت انتخابی یون های فلزی مشخصی را جذب کنند [۲، ۳]. به طور کلی، مزایای اصلی این فن آوری شامل مواردی نظیر داشتن بازده بالا در غلظت های پایین فلز، عملکرد در گستره‌ی وسیعی از دما و pH، بازیابی آسان، وجود منابع ارزان و در دسترس، هزینه‌ی پایین فرایند جذب و واجد فلز، گزینندگی بالا در جذب، و عدم جذب لجن است [۲، ۴].

مطالعه‌های اخیر جذب یون های فلزی از محلول های آبی منجر به استفاده از روش های جدید شده است. کاربرد نانوذرات مغناطیسی در سال های اخیر موجب استفاده از فن آوری نانو در فرایند جذب، و ساخت و تهیه‌ی انواع جاذب های زیستی - مغناطیسی برای جذب اورانیم و سایر فلزهای سنگین شده است [۵، ۶، ۷، ۸]. در مواد فرومغناطیسی وقتی اندازه‌ی ذره



زیست‌جاذب مغناطیسی به روش رسوب‌گذاری، با افزودن محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید به محلول تا رسیدن به pH=۱۱ در دمای محیط تهیه شد. این سیستم به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. جاذب برای رسیدن به pH تقریباً خنثی شسته شد. فرایند رسوب‌گیری چندین بار تکرار شد. برای اطمینان از عدم حضور یون‌های کلر در محلول، به کسری از محلول، نیترات نقره اضافه شد. اگر رسوب نقره کلرید سفید رنگ ظاهر می‌شد، جاذب به تعداد دفعات بیش‌تری مورد شستشو قرار می‌گرفت تا این‌که دیگر رسوبی مشاهده نشود.

پس از حذف کامل یون‌های کلر، رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ تا ۷۲ ساعت در درجه حرارت ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شده و برای آزمایش‌های جاذب مورد استفاده قرار گرفت. این ماده، زیست‌جاذب مغناطیسی نام‌گذاری شد.

۴.۲ آزمایش‌های جذب زیستی ناپیوسته‌ی یون‌های فلزی

آزمایش‌ها در ارلن‌مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۲۰ میلی‌لیتر از پس‌آب در دمای محیط، با مقدار زیست‌توده‌ی ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۲/۵، ۳ و ۳/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، و ۱۲۰ دقیقه انجام شدند. ارلن‌مایرهای آزمایشی بر روی هم‌زن مغناطیسی با تندی ۱۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت هم‌زده شدند. در پایان آزمایش‌ها محلول بالای^(۱) با استفاده از یک آهن‌ربای کوچک قرار گرفته در زیر بشر آزمایشی ظرف ۲ دقیقه از جاذب جدا شده و برای تعیین مقدار یون‌های فلزی مورد تجزیه‌ی عنصری قرار گرفت.

مقدار یون‌های فلزی جذب شده به ازای یکای جرم جاذب (ظرفیت جذب) و درصد حذف، از رابطه‌های زیر تعیین شد [۵]

$$q(\text{mg g}^{-1}) = (C_0 - C_e) \times V/M \quad (1)$$

$$\text{Removal\%} = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100 \quad (2)$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی یون فلزی در فاز مایع برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم است.

جدول ۱. ترکیب نمونه‌ی تفاله‌ی نیشکر به کار رفته به عنوان ماده‌ی خام

سلولز (%)	همی سلولز (%)	لیگنین (%)	مواد قابل استخراج (%)	خاکستر (%)	رطوبت (%)
۳۷،۵	۲۳،۶۶	۲۵،۱۰	۳،۲۵	۱،۷۹	۸،۸۵

۲.۲ دستگاه‌ها

اندازه‌گیری یون‌های فلزی با استفاده از طیف‌سنج نشری اتمی - پلاسما‌ی جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) مدل Liberty ۱۵۰ AX Turbo به انجام رسید. برای تعیین ساختار جاذب، الگوی پراش پودری پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل PW۱۸۰۰ با خط طیفی تابش تک رنگ k_{α} مس با طول موج $1,5404 \text{ \AA}$ ثبت شد. ریخت‌شناسی سطح و ساختار عنصری جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل Cambridge S۳۶۰ به انجام رسید. اندازه و سطح ویژه ذرات و مقدار میانگین قطر حفره‌های جاذب، با استفاده از تخلخل‌سنج Quantachrome مدل Nova Win۲ تعیین شد. از pH متر مدل مترآهم ۷۴۴ برای اندازه‌گیری pH محیط واکنش بهره گرفته شد. تجزیه‌ی عنصری تفاله‌ی فعال‌سازی شده، با استفاده از دستگاه تجزیه‌ی عنصری CHNOS مدل Vario EL III انجام شد.

۳.۲ تهیه‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی

تفاله‌ی نیشکر (با ترکیب مندرج در جدول ۱) پس از شستشو و خشک شدن در دمای محیط، خرد شده و دانه‌های با اندازه‌ی زیر $60 \mu\text{m}$ مورد استفاده قرار گرفت [۱۳]. آمایش تفاله‌ی نیشکر به روش فیزیکی انجام پذیرفت [۱۳]. برای این منظور حدود ۴ گرم ماده‌ی خام خرد شده، در کوره، در محیط عاری از هوا (محیط گاز نیتروژن) تا دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کربونیزه شد. در این شرایط، کلیه‌ی ترکیب‌های فرار از بین رفت و ترکیب‌های سلولزی و نیز پلی‌مری موجود در ماده‌ی خام به زغال تبدیل شد. زیست پلی‌مر (تفاله‌ی نیشکر) فعال شده، به آرامی تا دمای محیط خنک شده و برای تهیه‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت.

یک محلول ۰/۲۵ مولار فرو کلرید و ۰/۵ مولار فریک کلرید (با نسبت مولی ۲:۱) تهیه و ۱۹ میلی‌لیتر از آن همراه با ۱ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به تفاله‌ی فعال شده افزوده شد.

**۵.۲ بررسی سینتیک جذب**

در مدل شبه مرتبه‌ی دوم فرض بر این است که سرعت پرشدن جای گاه‌های پیوندی متناسب با مربع تعداد جای گاه‌های خالی است. بیان ریاضی مدل شبه مرتبه‌ی دوم این است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{r,ads}q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (۴)$$

که در آن، $K_{r,ads}$ ثابت سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی دوم ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) است. پارامترهای $K_{r,ads}$ و q_e از رسم نمودار t/q_t برحسب t به دست می‌آیند.

بیان ریاضی مدل نفوذ درون ذره‌ای، که مرحله‌ی سوم را سریع و مرحله‌ی دوم از مرحله‌های جذب را مرحله‌ی محدود کننده‌ی انتقال جرم می‌داند، این است

$$q_t = K_{pis}t^{1/2} + C \quad (۵)$$

که در آن، K_{pis} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و C ثابت جذب است. از رسم نمودار خطی q_t برحسب $t^{1/2}$ و با تعیین معادله‌ی خط و ضریب همبستگی، مقدار ثابت‌های K_{pis} و C به دست می‌آید.

برای تعیین مدل سینتیک مناسب آزمایش جذب با مقدار جاذب $۲,۵ \text{ mg L}^{-1}$ انجام شد.

۶.۲ ویژگی‌های پس آب

به دلیل وابسته بودن بسیاری از متغیرهای فرایندی جذب به ویژگی‌های پس آب، تعیین مشخصات دقیق پس آب در آغاز امری ضروری بود. در جدول ۲ غلظت یون‌های فلزی موجود در پس آب تأسیسات فراوری شیمیایی اورانیم اصفهان داده شده است. براساس اطلاعات این جدول از میان فلزهای سنگین موجود در پس آب مورد استفاده، فلزهای سنگین اورانیم، نیکل و مس بیشترین مقدار را دارا بودند. لذا در آزمایش‌ها، تنها غلظت این سه عنصر مورد تجزیه‌ی عنصری قرار گرفت.

جدول ۲. نتایج تجزیه‌ی عنصری پس آب تأسیسات فراوری اورانیم اصفهان

یون فلزی	اورانیم	نیکل	مس	آهن	منگنز	سرب	کادمیم	کلسیم	منیزیم
غلظت	۲۸,۷۶	۲۲,۱۲	۱۲,۶۳	۰,۰۱	۰,۰۲	۰,۰۵	۰	۲,۷۴	۰,۰۲
(mg L^{-1})									

جذب زیستی یک فرایند چند مرحله‌ای است: (۱) انتقال جذب‌شونده (یون فلزی) از توده‌ی سیال به درون فیلم مایع اطراف دانه‌های جاذب (نفوذ بیرونی) (۲)، انتقال جذب‌شونده از سطح دانه به جای گاه‌های پیوندی فعال داخلی (نفوذ درون ذره‌ای) (۳)، برهم کنش جذب‌شونده با جای گاه‌های فعال پیوندی. به طور کلی مرحله‌ی اول (نفوذ بیرونی) معمولاً سریع بوده و محدود کننده‌ی سینتیک جذب نیست. سرعت این مرحله متناسب با ایجاد یک گردابه در جریان گردابی که از ایجاد شیب غلظت در محلول جلوگیری می‌کند، افزایش می‌یابد. بنابراین معمولاً یکی از مراحل دوم و سوم و یا هر دو تعیین کننده‌ی سازوکار و سینتیک جذب هستند. متداول‌ترین مدل‌های به کار رفته برای سینتیک جذب زیستی، مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول لاگرگرن [۱۴]، مدل شبه مرتبه‌ی دوم [۱۵]، و مدل نفوذ درون ذره‌ای وبر-موریس (۴) [۱۶] هستند.

برای بررسی سازوکار جذب زیستی و مراحل بالقوه‌ی کنترل کننده‌ی سرعت از قبیل فرایندهای انتقال جرم و واکنش شیمیایی، داده‌های سینتیک با این سه مدل برازش شدند. مدل‌های شبه مرتبه‌ی یک و شبه مرتبه‌ی دو برای پیش‌بینی رفتار سینتیک جذب که در آن جذب شیمیایی مرحله‌ی کنترل کننده‌ی سرعت است، مناسب بوده و به طور گسترده در فرایندهای جذب زیستی استفاده می‌شوند. در مدل شبه مرتبه‌ی اول لاگرگرن فرض می‌شود که سرعت پرشدن جای گاه‌های پیوندی متناسب با تعداد جای گاه‌های اشغال نشده است. بیان ریاضی مدل شبه مرتبه‌ی اول لاگرگرن این است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{1,ads}t}{۲,۳۰۳} \quad (۳)$$

که در آن، q_t و q_e (برحسب mg g^{-1}) ظرفیت‌های جذب جاذب برای یون فلزی در زمان تعادل و در زمان t (min) ثابت سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی اول (بر دقیقه) است. پارامترهای $K_{1,ads}$ و q_e از رسم نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ برحسب t به دست می‌آیند.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ ساختار تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده

ترکیب تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده، در قبل از آلایده شدن با نانوذرات منیتیت در جدول ۳ داده شده است. براساس اطلاعات این جدول، تقریباً ۴۰ درصد تفاله‌ی فعال‌سازی شده و تنها ۴ درصد تفاله‌ی اولیه کربن است. به عبارت دیگر بر اثر فعال‌سازی تفاله‌ی نیشکر، مقدار کربن آن از ۴ درصد به تقریباً ۴۰ درصد افزایش یافته است.

۲.۳ ساختار زیست‌جاذب مغناطیسی تهیه شده

ریزنکارهای میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده و جاذب تهیه شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که از این ریزنگارها پیدا است، توزیع اندازه‌ی ذرات یکنواخت بوده و در آن کلوخه شدن مشاهده نمی‌شود. زیرا افزایش تدریجی سدیم هیدروکسید و افزایش یکنواخت pH محیط مانع از به هم چسبیدگی و کلوخه شدن نانوذرات، شده است.

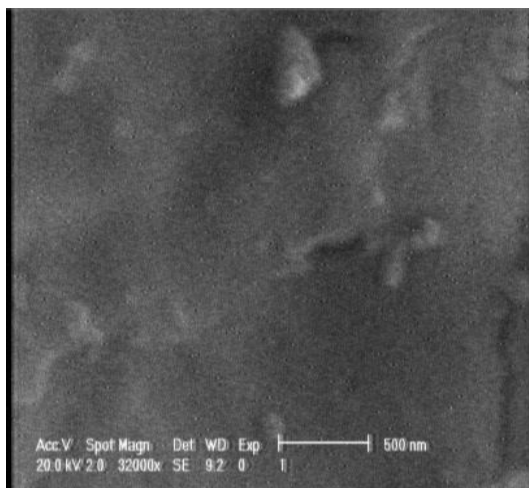
اندازه و مساحت سطح ویژه‌ی ذرات جاذب، و مقدار میانگین قطر حفره‌های آن با استفاده از جذب- واجذب نیتروژن (تخلخل‌سنجی BET)، به ترتیب، برابر ۳۴ نانومتر، ۱۰۲/۳ مترمربع بر گرم و ۶/۳۲ نانومتر تعیین شد. جاذب با حفره‌های ریز که ابعاد کوچک‌تر از ۲ نانومتر دارد برای جذب از فاز گازی مناسب است، در حالی که نمونه‌ای با تجمع زیاد از حفره‌های متوسط که محدوده‌ی ابعاد آن‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر باشد، برای جذب از فاز مایع مناسب‌تر است [۱۳].

شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس جاذب مغناطیسی تهیه شده (بخش بالایی نمودار) را همراه با الگوهای مشخصه‌ی منیتیت (بخش وسط نمودار) و کربن (بخش پایینی نمودار) نشان می‌دهد. الگوی جاذب، نشان می‌دهد که نمونه، حاوی دو فاز بلوری منیتیت (Fe_3O_4) و کربن است، و پهن‌تر شدن قله‌ها نسبت به الگوهای منیتیت و کربن خالص به معنای ریزتر شدن دانه‌ها، یعنی، رفتن به سوی نانو است.

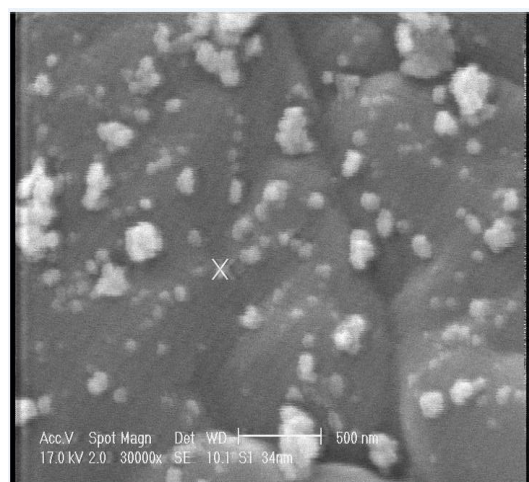
جدول ۳. نتایج تجزیه‌ی عنصری تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده

عنصرهای هدف (درصد)	تفاله‌ی اولیه	تفاله‌ی فعال شده
H	-	۳۹،۳
N	-	۰،۷۷
C	۴	۳۹،۲

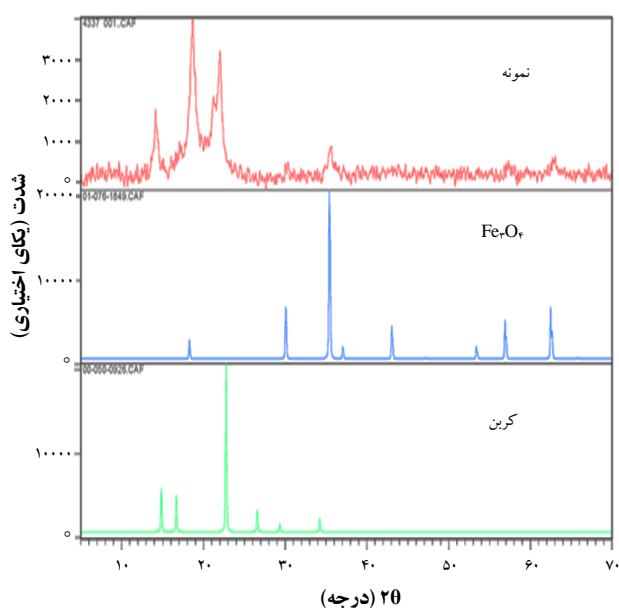
(الف)



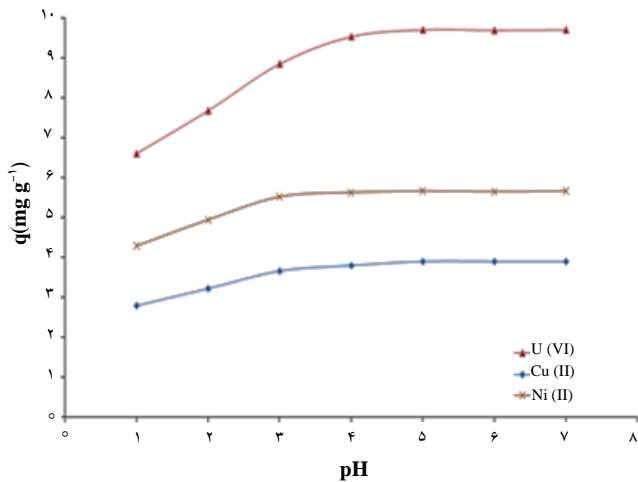
(ب)



شکل ۱. ریزنگارهای الکترونی (الف) تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده؛ و (ب) زیست‌جاذب مغناطیسی تهیه شده (مقیاس ۵۰۰ نانومتر).



شکل ۲. الگوی پراش پودری پرتو ایکس زیست‌جاذب مغناطیسی تهیه شده.



شکل ۳. اثر pH محیط بر ظرفیت جذب زیست جاذب مغناطیسی برای یونهای سنگین ($t_e=100 \text{ min}$, $T=25^\circ \text{C}$, [مقدار جاذب] = 2.5 g L^{-1}).

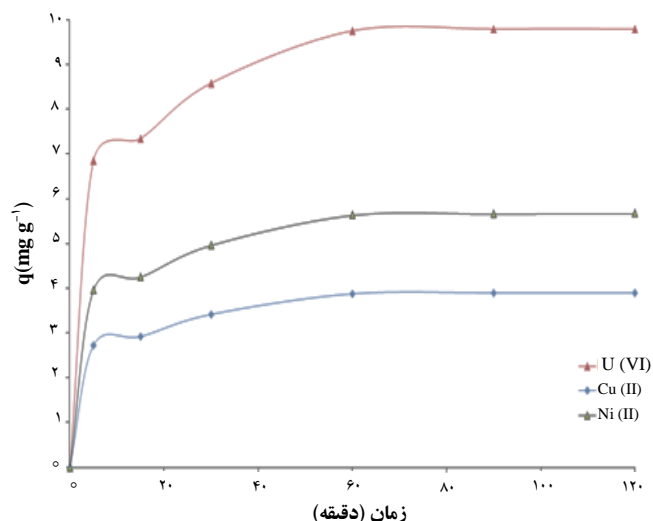
۲.۳.۳ اثر مقدار زیست جاذب مغناطیسی

برای جذب مؤثر یونهای فلزی، مقدار زیست توده، عامل تأثیر گذاری است که باید مورد ملاحظه قرار گیرد. آن، تعادل سیستم جاذب-جذب شونده را تعیین می کند. هم چنین در زیست توده ی اضافه شده به محلول، تعداد جای گاه های پیوندی دسترس پذیر برای جذب زیستی را مشخص می کند. اثر مقدار زیست جاذب مغناطیسی بر روی حذف جذبی فلزهای سنگین اورانیم، نیکل و مس موجود در پس آب، با استفاده از مقدارهای مختلف زیست جاذب در گستره ی ۰/۵ تا 3.5 g L^{-1} مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ظرفیت جذب جاذب و درصد حذف یونهای فلزی بر حسب مقدار جاذب در شکل ۴ نشان داده شده است. به روشنی دیده می شود که مقدار جاذب به طور معنی داری جذب یونهای فلزی را تحت تأثیر قرار می دهد. مقدار بالای جاذب در همان غلظت اولیه ی یونهای فلزی به مقدار q کوچک تر منجر می شود. این، با این نظر که سطح جاذب از جای گاه های ناهمگون با طیفی از انرژی های بستگی تشکیل شده است، مطابقت می کند. در مقدارهای پایین جاذب، همه ی انواع جای گاه های جذب به طور کامل در دسترس قرار گرفته و به سرعت با جذب یونهای فلزی اشباع می شوند، که به یک مقدار بزرگ تر q می انجامد. اما در مقدارهای بالاتر جاذب، دسترس پذیری جای گاه های انرژی بالا با افزایش در تعداد جای گاه های انرژی پایین اشغال شده، کاهش می یابد که به مقدار کوچک تر q می انجامد [۲۲].

۳.۳ تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب یونهای سنگین

۱.۳.۳ تأثیر pH

نقش pH محلول در جذب یونهای فلزی از محلول های آبی کاملاً شناخته شده است [۱۷]. این پارامتر، هم شیمی فلز (گونه زایی فلز) در محلول و هم گروه های عاملی موجود در سطح زیست توده را تحت تأثیر قرار می دهد [۱۸]. با این حال، فرایند جذب می تواند در محدوده ی وسیعی از pH انجام شود. اثر pH بر حذف جذبی یونهای سنگین به وسیله ی زیست جاذب مغناطیسی در گستره ی ۱ تا ۷ (اورانیم در pH های بالاتر رسوب می کند) به منظور تعیین pH بهینه برای فرایند جذب زیستی فلزهای سنگین و یافتن این که آیا زیست توده قادر به جذب قابل ملاحظه ی یونهای فلزهای سنگین در مقدارهای غایی pH است یا خیر مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ظرفیت جذب، q ، جاذب برای یونهای فلزی بر حسب pH در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که جذب زیستی فلزهای سنگین در مقدارهای مختلف pH به طور قابل توجهی متفاوت بود. شرایط بسیار اسیدی برای جذب فلزهای سنگین مساعد نیست. تحت شرایط اسیدی مقدارهای بالایی از H^+ و H_3O^+ وجود دارد که با یونهای فلزهای سنگین برای پیوستن به جای گاه های پیوندی روی سطح زیست توده رقابت می کنند که این، کاهش جذب زیستی فلزهای سنگین را به دنبال دارد [۱۸، ۱۹]. با افزایش pH به دلیل هیدروژن زدایی، جای گاه های اتصال فلز افزایش می یابد. در نتیجه، یونهای فلزی برای جای گاه های پیوندی قابل دسترس به طور مؤثری رقابت می کنند که این، جذب زیستی را افزایش می دهد [۲۰، ۲۱]. بیشترین جذب یونهای فلزی اورانیم (VI)، نیکل (II) و مس (II) در pH حدود ۵ که pH طبیعی خود پس آب بود رخ داد. این جذب بهینه ی یونهای فلزهای سنگین در pH حدود ۵ می تواند به خاطر هم آهنگی یونهای فلزی با گروه های مختلف نظیر آمینه، کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، فسفات، فنولی، و غیره در سطح زیست توده باشد.

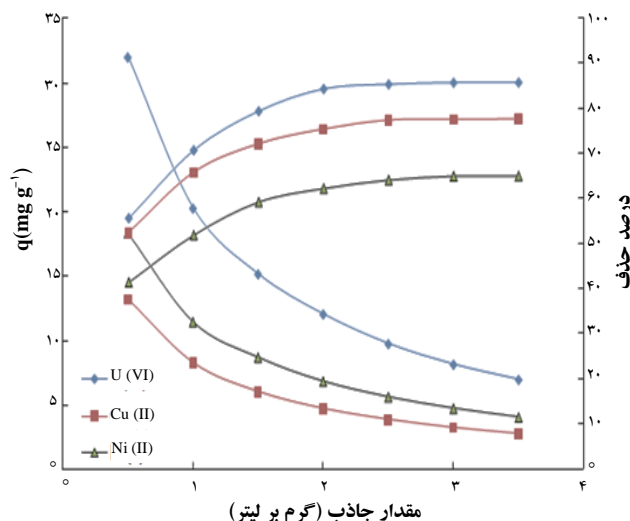


شکل ۵. اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب زیست‌جاذب مغناطیسی برای اورانیم، نیکل و مس ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $[\text{مقدار جاذب}] = 2.5 \text{ g L}^{-1}$).

فلزهای سنگین در خلال ۳۰ دقیقه‌ی اول به دلیل تعداد بسیار زیاد جای‌گاه‌های اشغال نشده در سطح زیست‌جاذب آهن‌گت تندی را نشان داد. حدود ۹۹٪ جذب زیستی یون‌های اورانیم، نیکل و مس ظرف ۳۰ دقیقه‌ی نخست به انجام رسید و در حوالی ۶۰ دقیقه به بیشینه مقدار خود نزدیک شد. بنابراین در آزمایش‌های بعدی برای برقراری تعادل، ۹۰ دقیقه بیش‌تر از کافی دانسته شد و مورد استفاده قرار گرفت. گوک و آیتاس (۲۰۰۹) گزارش نمودند که در جذب زیستی اورانیم از محلول‌های آبی با استفاده از بسترهای کلسیم آلترینات تعادل بعد از ۹۰ دقیقه حاصل شده است [۲۵].

۴.۳ سینتیک جذب

نتایج به دست آمده از برازش مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای به داده‌های سینتیکی تجربی یون‌های فلزی اورانیم، نیکل و مس در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در جدول ۴ و در شکل‌های ۶، ۷ و ۸ آورده شده است. از مقایسه‌ی ضریب همبستگی (R^2) نتیجه می‌شود که جذب زیستی یون‌های اورانیم، نیکل و مس به وسیله‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی از مدل شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کند که به معنی آن است که جذب یون‌های اورانیم، نیکل و مس با مربع جای‌گاه‌های پیوندی اشغال نشده متناسب است. مقدار q_e به دست آمده از مدل شبه مرتبه‌ی دوم با مقدار تجربی به خوبی مطابقت می‌کند (جدول ۴).



شکل ۶. اثر مقدار زیست‌جاذب مغناطیسی بر ظرفیت جذب آن برای یون‌های سنگین و درصد حذف آن‌ها ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t_e=100 \text{ min}$, $\text{pH}=5$).

علاوه بر این، درصد حذف یون‌های فلزی به طور معنی‌داری با افزایش مقدار جاذب از ۰٫۵ تا 3.5 g L^{-1} افزایش یافت. درصد جذب یون‌های اورانیم، نیکل و مس در مقدار 0.5 g L^{-1} به ترتیب، برابر ۵۵٫۶، ۵۲٫۲۶ و ۴۱٫۴٪ بود که در مقدار 2.5 g L^{-1} به ترتیب، به ۸۵٫۱۸، ۷۷٫۲۵ و ۶۳٫۹۷٪ رسید. بنابراین آزمایش‌های بعدی در مقدار 2.5 g L^{-1} انجام شدند.

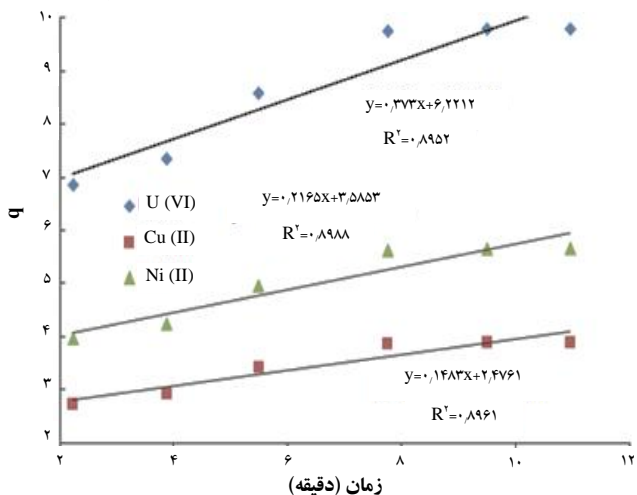
۳.۲.۳ اثر زمان تماس

زمان تماس یکی از پارامترهای مهم برای یک سیستم اقتصادی تصفیه‌ی پس‌آب است. بررسی اثر پارامتر زمان بر میزان جذب حاکی از آن است که عمل جذب در دو مرحله انجام می‌شود: مرحله‌ی اول مرحله‌ی سریع جذب بر روی سطح و مرحله‌ی دوم مرحله‌ی آهسته‌ی انتقال جرم داخلی است. در مرحله‌ی اول به سبب این که اکثر جای‌گاه‌های جاذب خالی است، جذب بر روی جاذب به سرعت انجام می‌شود اما با گذشت زمان و پر شدن تدریجی جای‌گاه‌های جذب جاذب، نفوذ یون فلزی از بین یون‌های پیش از این جذب شده و اتصال آن با جای‌گاه‌های خالی باعث کندتر شدن عمل جذب می‌شود [۲۳، ۲۴]. اثر زمان تماس بر روی جذب زیستی یون‌های فلزهای سنگین موجود در پس‌آب تأسیسات فرآوری اورانیم اصفهان به وسیله‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی در دمای محیط و در بازه‌ی زمانی از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفت. شکل ۵ ظرفیت جذب برای جذب یون‌های اورانیم، نیکل و مس را به صورت تابعی از زمان ترسیم می‌کند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، جذب



جدول ۴. پارامترهای سینتیکی جذب یونهای فلزی اورانیم، نیکل و مس

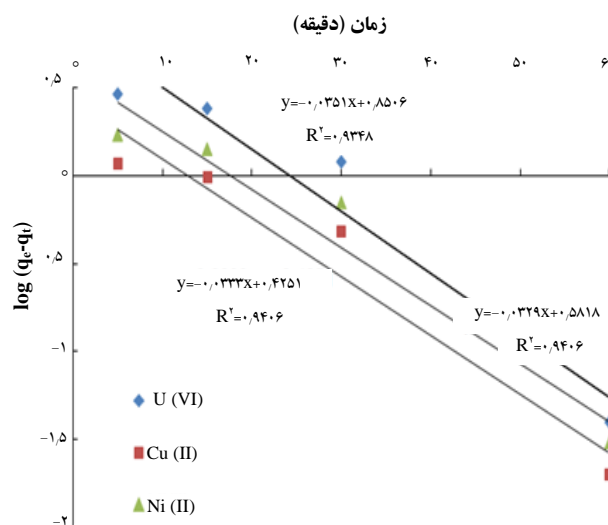
یون فلزی	q_{exp}	مرتبیه اول	مرتبیه دوم	نفوذ درون ذره‌ای	ثابت
اورانیم	q_e	7.08	q_e	C	6.2212
	K_1	0.081	K_2	K_{pis}	0.373
	R^2	0.9348	R^2	R^2	0.8952
نیکل	q_e	3.82	q_e	C	3.5853
	K_1	0.076	K_2	K_{pis}	0.2165
	R^2	0.9409	R^2	R^2	0.8988
مس	q_e	2.66	q_e	C	2.4761
	K_1	0.077	K_2	K_{pis}	0.1483
	R^2	0.99348	R^2	R^2	0.8961



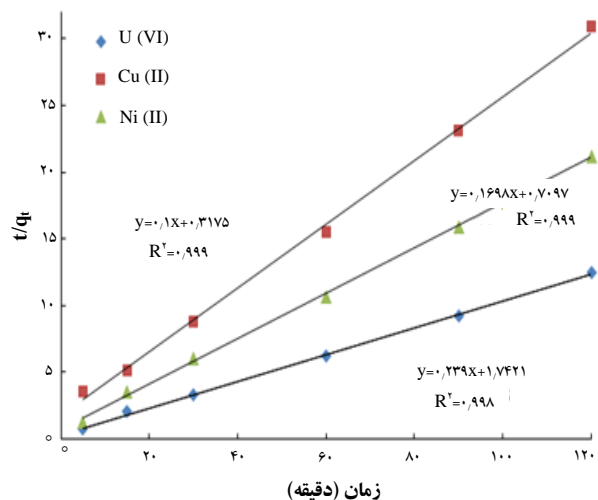
شکل ۸. جذب U(VI)، Cu(II) و Ni(II) به وسیله‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی طبق مدل نفوذ درون ذره‌ای.

۵.۳ سازوکار جذب

به منظور بررسی بیش‌تر سازوکار جذب، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) استفاده شد [۴، ۲۶، ۲۷، ۲۸، ۲۹]. نتایج تجزیه‌ی طیفی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز زیست‌جاذب مغناطیسی در قبل و بعد از تماس با پس آب در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. در طیف مربوط به جاذب در قبل از تماس با پس آب، قله‌هایی در ناحیه‌های 3430 و 3742 cm^{-1} که مربوط به عامل‌های هیدروکسیل (OH-) و آمین (NH_2) هستند، مشاهده می‌شوند. قله‌های واقع در 1640 ، 1459 ، و 1100 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی پیوندهای (C=C)، (C=O) و (-C-O) از دسته‌ی الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها (تأیید‌کننده‌ی وجود لیگنین در جاذب) مربوط دانست. هم‌چنین قله با عدد موج 783 cm^{-1} مربوط به حرکت خمشی گروه‌های CH_2 است. از مقایسه‌ی طیف‌های مربوط به قبل و بعد از تماس زیست‌جاذب با پس آب چنین برمی‌آید که قله‌های واقع در 3742 cm^{-1} و 783 cm^{-1} احتمالاً، به ترتیب، به ناحیه‌های 3500 و 580 cm^{-1} جابه‌جا شده و با این‌آخری‌ها هم‌پوشانی کرده‌اند. هم‌چنین قله‌های مربوط به پیوندهای (C=C) و (-C=O) و (-C-O)، به ترتیب، به 1645 ، 1393 و 1080 cm^{-1} جابه‌جا شده‌اند. این تغییر موقعیت‌ها نشان می‌دهد که بیش‌ترین تأثیر در سازوکار جذب یون‌های فلزی از آن گروه‌های عاملی هیدروکسیل، آمین و کربوکسیل بوده است.



شکل ۶. جذب U(VI)، Cu(II) و Ni(II) به وسیله‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی طبق مدل شبه مرتبه‌ی اول.



شکل ۷. جذب U(VI)، Cu(II) و Ni(II) به وسیله‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی طبق مدل شبه مرتبه‌ی دوم.

برای جداسازی دو فاز جامد و مایع در آزمایش‌های ناپیوسته، جداسازی مغناطیسی به واسطه‌ی خاصیت ابرپارامغناطیسی زیست‌جاذب مغناطیسی، با موفقیت مورد استفاده قرار گرفت. جداسازی مغناطیسی با یک آهن‌ربای کوچک قرار گرفته در زیر ارلن‌های آزمایشی در مدت تنها ۲ دقیقه انجام پذیرفت. جداسازی مغناطیسی دو فاز مایع و جامد سریع‌تر از روش متعارف استفاده از سانتریفوژ و به ویژه عبور از صافی بود.

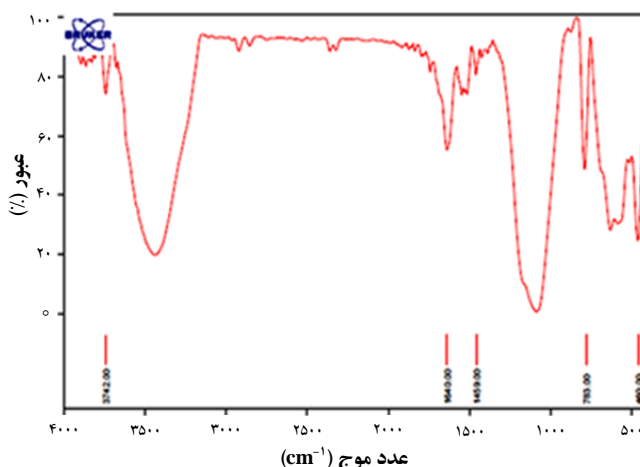
زیست‌جاذب مغناطیسی برای حذف فلزهای سنگین از پس‌آب فراوری شیمیایی تأسیسات فراوری اورانیم اصفهان مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که حذف فلزهای سنگین به شدت به pH محیط وابسته است و حذف بیشینه در pH برابر با ۵، با مقدار زیست‌توده‌ی 2.5 g L^{-1} و در زمان تماس ۹۰ دقیقه مشاهده شد. ظرفیت جذب زیست‌جاذب مغناطیسی برای جذب فلزهای سنگین در آزمایش ناپیوسته با مقدار 0.5 g L^{-1} جاذب و در دمای محیط، برابر با ۳۲/۰، ۱۸/۳۲ و ۱۳/۲ میلی‌گرم بر گرم برای، به ترتیب، اورانیم (VI)، نیکل (II) و مس (II) بود. جذب زیستی یون‌های اورانیم (VI)، نیکل (II) و مس (II) بر روی زیست‌جاذب مغناطیسی از سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت نمود. بنابراین می‌توان شدت پر شدن جای‌گاه‌های جاذب را متناسب با توان ۲ تعداد جای‌گاه‌های اشغال نشده در نظر گرفت.

نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز جاذب در قبل و در بعد از تماس با پس‌آب نشان داد که در جذب فلزهای سنگین، گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین بیش‌ترین نقش را دارا بودند.

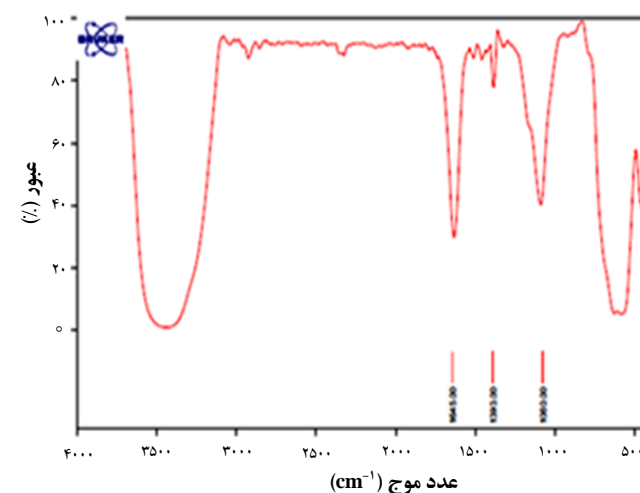
به طور کلی، یافته‌ها نشان داد که زیست‌جاذب مغناطیسی برای حذف جذبی یون‌های اورانیم (VI)، نیکل (II) و مس (II) از طریق فرایند جذب مؤثر است، به طوری که چشم‌انداز خوبی از کاربرد برای فرایندهای تصفیه‌ی پس‌آب تأسیسات فراوری اورانیم و آمایش پس‌ماند مایع اورانیم ارایه می‌دهد.

پی‌نوشت‌ها

1. Supernatante
2. External diffusion
3. Intraparticle diffusion
4. Weber-morris



شکل ۹. طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز زیست‌جاذب مغناطیسی قبل از تماس با پس‌آب.



شکل ۱۰. طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز زیست‌جاذب مغناطیسی بعد از تماس با پس‌آب.

۴. نتیجه‌گیری

یک زیست‌جاذب مغناطیسی تهیه و به عنوان یک جای‌گزین به لحاظ اقتصادی امکان‌پذیر برای حذف فلزهای سنگین از پس‌آب فراوری شیمیایی تأسیسات فراوری اورانیم اصفهان مورد بررسی قرار گرفت.

به کمک پراش پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترون پویشی موفقیت تهیه‌ی زیست‌جاذب مغناطیسی مورد تأیید قرار گرفت. تخلخل‌سنجی، اندازه‌ی ذرات نانوجاذب را ۳۴ نانومتر، سطح تماس و ویژه‌ی آن‌ها را 102.3 مترمربع بر گرم، و قطر میانگین حفره‌های آن را 6.23 نانومتر به دست داد.



- [1] K. Chandra Sekhar, C.T. Kamala, N.S. Chary, Y. Anjaneyulu, Removal of Heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, *Int. J. Miner. Process*, 68 (2003) 37-45.
- [2] S.S. Ahluwalia, Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technol*, 08 (2007) 2243-2257.
- [3] N. Chatterjee, Biosorption of cadmium by fungi, Submitted as a major project in partial fulfillment of the requirements for the award of degree of Master of Science in Biotechnology, *Biotech. Environ. Sci*, Deemed University (2006).
- [4] B. Volesky, Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Canada, (2003).
- [5] R.R. Sheha, E. Metwally, Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption on magnetic materials, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 354-361.
- [6] M. Yamaura, C.H. Costa, A.P.G. Yamamura, Adsorption studies for Cr(VI) onto magnetic particles covered with chitosan, *Proceeding of 2007 International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, Sep30–Oct 5 (2007).
- [7] A.P. G. Yamamura, M. Yamaura, Preparation and evaluation of adsorption properties of the magnetic bagasse, *Proceeding of 2007 International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, Sep30–Oct5 (2007).
- [8] M. Yamaura, L.P. da Silva, L.Z. de Souza, R.A. Monteiro, Carregador magnético de CMPO para adsorcao de U e Th, *Proceeding of 2005 International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, Aug 28–Sep 2 (2005).
- [9] M. Yamaura, R.L. Camilo, L.C. Sampaio, M.A. Macedo, M. Nakamura, H.E. Toma, Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 279 (2004) 210-217.
- [10] L.C.B. Stopa, M. Yamaura, Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption, *International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009*, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2 (2009).
- [11] A.P.G. Yamamura, M. Yamaura, C.H. Costa, Magnetic biosorbent for removal of uranyl ions, *International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009* Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2 (2009).
- [12] Fathi Habashi, A Textbook of Hydrometallurgy, Department of mining and metallurgy, Laval niversity, Quebec city, Canada, (1993) 430-440.
- [13] A. Ahmadpour, D.D. Do, The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, 34(4) (1996) 471-479.
- [14] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (4) (1898) 1–399.
- [15] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18 (1984) 1501-1507.
- [16] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. AM. Soc. Civ. Eng.*, 89 (1963) 31-60.
- [17] R. Gong, Y. Ding, H. Liu, Q. Chen, Z. Liu, Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass, *Chemosphere*, 58(1) (2005) 125-30.
- [18] P. King, N. Rakesh, S. Beena Lahari, Y. Prasanna Kumar, V.S.R.K. Prasad, Biosorption of zinc onto *Syzygium cumini* L: Equilibrium and Kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 181-187.
- [19] P. Salehi, B. Asghari, F. Mohammadi, Biosorption of Ni(II), Cu(II) and Pb(II) by *Punica gerana-tum* from Aqueous Solutions, *Journal of Water Resource and Protection (JWARP)*, 2 (2010) 701-705.
- [20] A. Kapoor, T. Viraraghavan, Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol*, 61 (1997) 221–227.
- [21] A. Kapoor, T. Viraraghavan, D.R. Cullimore, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresour. Technol*, 70 (1999) 95–104.



- [22] X.P. Liao, B. Shi, Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber, *Environ. Sci. Technol*, 39 (2005) 4628–4632.
- [23] S. Schiewer, Multi-metal ion exchange in biosorption, *Environ. Sci. Technol*, 30 (1996) 2921-2927.
- [24] Christian Brothers University, lecture note (2004).
- [25] C. Gok, S. Aytas, Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads, *J. Hazard. Mater*, 168(1) (2009) 369-375.
- [26] R.M. Gabr, S.H.A. Hassan, A.A.M. Shoreit, Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a. *International biodeterioration & Biodegradation*, 61 (2008) 195-203.
- [27] Moataza, M. Saad, Chelating Ability of the Chitosan-glucan Complex from *Aspergillus niger* NRRL595 Biomass Recycling in Citric Acid Production, *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 2(3) (2006) 132-136.
- [28] G.C. Panda, S.K. Das, A.K. Guha, Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 62(2) (2008) 173-179.
- [29] P.X. Sheng, Y.-P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1) (2004) 131-141.