



حذف جذبی و بازیابی اورانیم (VI) از محلول‌های آبی تک جزیی به وسیله‌ی تفاله‌ی نیشکر آلاییده شده با نانو ذرات منیتیت

سعید علمدار میلانی*^۱، برهان رهنمای مقدم^۲، احمد خدادادی دربان^۲

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی: ۱۴۳-۱۴۱۱۵، تهران - ایران

چکیده: جاذب زیستی - مغناطیسی متشکل از نانو ذرات منیتیت (Fe_3O_4) پوشیده شده از تفاله‌ی نیشکر تهیه و با گاس مغناطیسی نام گذاری شد. باگاس مغناطیسی دارای هدف حذف جذبی و بازیابی یون‌های اورانیم (VI) از محیط‌های آبی بود. منیتیت از طریق هم‌رسوبی با افزودن محلول سدیم هیدروکسید به محلول آبی شامل Fe^{2+} و Fe^{3+} تهیه شد. باگاس مغناطیسی دارای خواص ابرپارامغناطیسی، یعنی، مغناطش اشباع بدون پس ماند مغناطیسی بود. شناسایی باگاس مغناطیسی تهیه شده، با استفاده از روش‌های پراش پودری پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) انجام و مساحت سطح ویژه‌ی ریزدانه‌ها و میزان تخلخل آن از طریق جذب و واجذب نیتروژن (روش BET) اندازه‌گیری شد. میانگین اندازه‌ی ذرات ۳۴ نانومتر، مساحت سطح آزاد آن‌ها $102.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ متر مربع بر گرم و میانگین قطر حفرات 6.23 nm نانومتر به دست آمد. خواص تبادل یونی باگاس مغناطیسی با اندازه‌گیری ظرفیت جذب برای یون‌های اورانیم (VI) در روش ناپیوسته بررسی شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب به شدت تحت تأثیر pH محیط، مقدار زیست توده، زمان تماس، و غلظت اولیه‌ی اورانیم قرار دارد. پیوند سطحی اورانیم با زیست توده بسیار سریع بود به طوری که ظرف ۲۰ دقیقه‌ی نخست ۹۲٪ جذب به انجام رسید. جذب بهینه (۹۷.۴٪) در pH برابر با ۴، مقدار زیست توده‌ی 5 mg L^{-1} ، غلظت اولیه‌ی اورانیم 50 mg L^{-1} ، و در مدت ۹۰ دقیقه مشاهده شد. ظرفیت جذب بیشینه‌ی باگاس مغناطیسی برای یون‌های اورانیم (VI) در مقدار جاذب 1 g L^{-1} ، و برابر 32.04 mg g^{-1} به دست آمد. داده‌های سینتیکی با معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی دوم به خوبی برازش شدند ($R^2=0.9996$). فرایند جذب با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و دوینین-رادشکوویچ مطابقت خوبی داشت. انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) و تغییرات انتالپی (ΔH°) نشان داد که واکنش در دماهای بررسی شده، خودبه‌خودی و گرماگیر است. در مطالعات بازیابی، ۹۴.۵٪ یون‌های اورانیم (VI)، با استفاده از هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده بازیابی شد.

کلیدواژه‌ها: حذف جذبی، اورانیم، باگاس مغناطیسی، نانو ذرات منیتیت، محلول‌های آبی، سینتیک

Adsorptive Removal and Recovery of U(VI) from Single Component Aqueous Solutions by Sugarcane Bagasse Impregnated with Magnetite Nanoparticles

S.A. Milani^{1*}, B. Rahnema², A.K. Darban²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
2. Mineral Processing Group, Department of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-143, Tehran - Iran

Abstract: A magnetic biosorbent composed of nanoparticles of magnetite covered with sugarcane bagasse and denominated magnetic bagasse was prepared. The magnetic composite was used to remove U(VI) ions from aqueous solutions. The magnetite was synthesized by simultaneous precipitation by adding a solution of NaOH to the aqueous solution containing Fe^{2+} and Fe^{3+} . The magnetic bagasse presented superparamagnetic properties; that is, it showed a high magnetization of saturation without hysteresis. The magnetic bagasse was characterized by XRD and SEM techniques. Nitrogen adsorption/desorption analysis on magnetic bagasse showed a nanostructure with an average particle size of 34 nanometers, with a specific surface area of $102.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and average pore diameter of 6.23 nm. Its adsorption performance was evaluated by determining the adsorption capacity of U(VI) ions by means of batch method. The results indicated that the biosorption capacity was significantly affected by the pH solution, biosorbent dosage, contact time, and initial uranium concentration. The uranium binding by the biomass test was rapid, and achieved 92% of the sorption efficiency within 20 min. The optimum biosorption (97.4%) was observed at pH 4.0, biosorbent dosage of 5 mg/L , initial uranium concentration of 50 mg L^{-1} within 90 minutes. The maximum adsorption capacity of the magnetic bagasse for U(VI) ions was at biosorbent dosage of 1 g L^{-1} and obtained to be 32.04 mg g^{-1} . The kinetic data were fitted well to a pseudo-second-order rate equation ($R^2=0.9996$). The adsorption process conformed the Langmuir and Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm models. Gibbs free energy (ΔG°) and enthalpy change (ΔH°) indicated that the reaction had been spontaneous and exothermic in nature at the studied temperatures. In the desorption studies, 94.5% of adsorbed U(VI) was recovered with hydrochloric acid as an eluent.

Keywords: Adsorptive Removal, Uranium, Magnetic Bagasse, Magnetite Nanoparticles, Aqueous Solutions, Kinetics

*email: salamdar@aeoi.org.ir

**۱. مقدمه**

زیست- پلی مری می‌توان جاذب‌های زیستی با خاصیت مغناطیسی به دست آورد. میزان و نوع نانوذرات و هم‌چنین نحوه‌ی توزیع آن می‌تواند بر خواص نهایی جاذب مغناطیسی و کاربرد آن اثر بگذارد. جاذب‌های مغناطیسی کاربردهای بالقوه‌ی زیادی در جداسازی مغناطیسی دارند [۸، ۹، ۱۰]، آن‌ها می‌توانند برای جذب آلاینده‌ها در پس‌آب مورد استفاده قرار گیرند و متعاقباً می‌توانند با یک فرایند مغناطیسی ساده به واسطه‌ی رفتار ابرپارامغناطیسی‌شان از محیط خارج شوند. جداسازی مغناطیسی می‌تواند با یک آهن‌ربای کوچک انجام شود. در نتیجه، مرحله‌ی پرهزینه و زمان‌بر عبور از صافی حذف می‌شود [۱۱]. پس از جداسازی، آلاینده‌ها به راحتی می‌توانند به وسیله‌ی یک شونده از جاذب زیستی- مغناطیسی بازیابی شوند و جاذب می‌تواند به چرخه باز گردد.

هدف اصلی این مقاله، تعیین پتانسیل جذب باگاس مغناطیسی تهیه شده از تلقیح نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت در تفاله‌ی نیشکر به عنوان بافت پلی‌مری برای حذف جذبی و بازیابی یون‌های اورانیم (VI) از محلول‌های آبی تک‌جزئی بوده است. اثر متغیرهای فرایندی مختلف، چون pH محلول، غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل، مقدار زیست توده، زمان تماس، و دما بر روی جذب نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند.

۲. مواد و روش‌ها**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. نترات اورانیل از پادمان پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، و فرو کلرید چهار آبه ($\text{FeCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، فریک کلرید شش آبه ($\text{FeCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک آلمان، تهیه شدند. تمامی معرف‌ها دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و همه‌ی محلول‌ها با آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند.

جدول ۱. تجزیه‌ی عنصری 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

فعالیت‌های صنعتی نظیر استخراج فلزات از معادن، آبکاری فلزات، تأسیسات فرآوری شیمیایی اورانیم و سایر صنایع مشابه هر ساله حجم زیادی از پس‌آب حاوی فلزات سنگین ایجاد می‌کند. این پس‌آب‌ها آثار مخربی بر روی محیط زیست دارند [۱]. تعدادی روش قابل استفاده برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی، از قبیل تبادل یون، استخراج حلالی، اسمز معکوس، رسوب‌گیری، و جذب وجود دارد. این آخری- جذب- پژوهش را به مواد جدید با ظرفیت جذب بالا رهنمون شده است. هم‌چنین ضرورت روش‌های جدید برای آمایش این پس‌آب‌ها منجر به گسترش روش‌های زیستی برای آمایش پس‌آب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین شده است. نتایج این پژوهش‌ها نشان داده است که استفاده از مواد زیستی نظیر جلبک‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و بعضی از گیاهان، یک گزینه‌ی مناسب هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی برای حذف و بازیابی فلزات سنگین از محلول‌های آبی است. جذب زیستی خاصیتی از انواع مشخصی از زیست توده‌های غیرزنده برای جذب و تغلیظ یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی خیلی رقیق آن‌ها است. زیست توده‌های دارای این خاصیت مانند یک ماده‌ی شیمیایی تبادل یون عمل می‌کنند. اساس کار در فرایند جذب زیستی برهم‌کنش بین یون‌های فلزی با زیست توده و تثبیت یون‌ها بر روی زیست توده است [۲]. مزایای این فن‌آوری شامل مواردی نظیر داشتن بازده بالا در غلظت‌های پایین محلول یون‌های فلزی، سرعت بالای جذب، بازیافت آسان جاذب‌های زیستی، وجود منابع ارزان و در دسترس برای زیست توده‌ها، هزینه‌ی پایین فرایند و بازیافت فلز، گزینندگی بالا در جذب و عدم تولید لجن است [۲، ۳].

کاربرد فن‌آوری نانوذرات مغناطیسی در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. این فن‌آوری شامل فرایند جذب سطحی ترکیب شده با جداسازی مغناطیسی است و در تصفیه‌ی پس‌آب و کاربردهای محیطی مورد پژوهش قرار گرفته است [۴، ۵، ۶، ۷].

در مواد فرومغناطیسی وقتی اندازه‌ی ذره از یک حوزه‌ی مغناطیسی منفرد کوچک‌تر می‌شود، پدیده‌ی ابرپارامغناطیس به وقوع می‌پیوندد. نانوذرات ابرپارامغناطیسی می‌توانند کاربردهای بالقوه‌ی زیادی در جداسازی‌های مغناطیسی داشته باشند. با توزیع و اندازه‌ی دانه‌ی مناسب نانوذرات مغناطیسی در بستر مواد



۲.۲ دستگاه‌ها

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 جذب مورد استفاده قرار گرفت. این ماده، با گاس مغناطیسی نام‌گذاری شد.

بر اساس مطالعات انجام شده، با افزایش غلظت محلول سدیم هیدروکسید، اندازه‌ی نانو ذرات تولید شده افزایش می‌یابد [۱۶].

۴.۲ تهیه‌ی محلول یون‌های اورانیم (VI)

برای بررسی جذب یون‌های اورانیم (VI) بر روی باگاس مغناطیسی تهیه شده و تعیین شرایط بهینه‌ی جذب، ابتدا محلول ذخیره‌ی اورانیم به غلظت 1000 mg L^{-1} با استفاده از مقدار استوکیومتری مورد نیاز نیترات اورانیل خالص در آب عاری از یون تهیه و به روش رقیق‌سازی متوالی، از آن محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف تهیه شد.

۵.۲ فرایند جذب یون‌های اورانیم (VI)

۱.۵.۲ آزمایش‌های جذب زیستی ناپیوسته‌ی یون‌های اورانیم (VI)
مطالعات جذب زیستی ناپیوسته در ارلن مایرهای حاوی ۲۰ میلی‌لیتر محلول یون‌های اورانیم (VI) در دمای محیط برای بررسی اثر pH (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸)، مقدار زیست توده (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۷ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه‌ی اورانیم (۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، و زمان تماس (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه)، و دمای (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، و ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) به منظور بررسی بیشینه جذب ممکن یون‌های اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی تهیه شده انجام شدند. ارلن مایرهای آزمایشی بر روی هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲ ساعت هم‌زده شدند. در پایان آزمایش‌ها محلول بالایی^(۱) با استفاده از یک آهن‌ربای کوچک قرار گرفته در زیر بشر آزمایشی ظرف ۲ دقیقه از جاذب جدا شده و برای تعیین مقدار اورانیم مورد تجزیه‌ی عنصری قرار گرفت.

اندازه‌گیری اورانیم با استفاده از طیف‌سنجی آلفا با آشکارساز سوسوزن مایع مدل Quantulus ۱۲۲۰ (با $\text{LOD}=2 \mu\text{g L}^{-1}$) به انجام رسید [۱۲، ۱۳، ۱۴]. برای تعیین ساختار جاذب، الگوی پراش پودری پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل PW1800 با خط طیفی تابش تک رنگ K_{α} مس با طول موج 1.5404 \AA ثبت شد. ریخت‌شناسی سطح و ساختار عنصری جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل Cambridge S۳۶۰ و آشکارساز پویشی خطی SiLi متصل به آن برای جمع‌آوری داده‌های طیف پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی (EDX) به انجام رسید. اندازه و سطح ویژه‌ی ذرات و مقدار میانگین قطر حفرات جاذب، با استفاده از تخلخل‌سنج Quantachrome مدل Nova Win۲ تعیین شد. از pH متر مدل metrohm۷۴۴ برای اندازه‌گیری pH محیط واکنش بهره گرفته شد. تجزیه‌ی عنصری تفاله‌ی فعال‌سازی شده، با استفاده از دستگاه CHNOS Element Analyzer مدل Vario EL III انجام پذیرفت.

۳.۲ روش تهیه‌ی باگاس مغناطیسی

تفاله‌ی نیشکر پس از شسته و خشک شدن در دمای محیط، خرد شده و دانه‌های با اندازه‌ی زیر $60 \mu\text{m}$ مورد استفاده قرار گرفت [۱۵]. آمایش تفاله‌ی نیشکر به روش فیزیکی انجام پذیرفت [۱۵]. 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 ترکیبات فرار از بین رفت و ترکیبات 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 باگاس مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت.

یک محلول ۰/۲۵ مول بر لیتر فرو کلرید و ۰/۵ مول بر لیتر فریک کلرید (نسبت مولی ۲:۱) تهیه و ۱۹ میلی‌لیتر از آن همراه با ۱ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به تفاله‌ی فعال شده افزوده شد. باگاس مغناطیسی به روش رسوب‌گذاری، با افزودن محلول ۲ مول بر لیتر سدیم هیدروکسید به محلول تا رسیدن به $\text{pH}=11$ در دمای محیط تهیه شد. این سیستم به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. جاذب برای رسیدن به pH تقریباً خنثی شسته شد. فرایند



۲.۵.۲ آزمایش‌های واجذبی ناپیوسته‌ی یون‌های اورانیم (VI)

مقدار فلز شسته شده از زیست توده مستقیماً از روی مقدار فلز بازیابی شده در محلول شستشو با استفاده از معادله‌ی زیر به دست آمد

$$q_{des} (\text{mg g}^{-1}) = C_{des} \times V/M \quad (۳)$$

که در آن، q_{des} مقدار فلز شسته شده به ازای واحد جرم جاذب (mg g^{-1}) و C_{des} غلظت فلز در محلول شستشو (mg L^{-1}) است. درصد فلز بازیابی شده از معادله‌ی زیر تعیین شد

$$\text{Desorption}\% = \{q_{des}/q\} \times 100 \quad (۴)$$

۳.۵.۲ مدل‌های هم‌دمای جذب

مدل‌های هم‌دمای جذب، داده‌های تعادلی را به شکل فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید درمی‌آورند، به طوری که در طراحی‌ها به راحتی قابل استفاده باشند. به همین منظور، مدل‌های هم‌دمای جذب مختلفی برای بررسی میزان جذب گازها بر روی جاذب‌های مختلف، تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مدل‌ها برای سیستم‌های تعادلی جذب زیستی فلزات سنگین نیز به راحتی قابل استفاده‌اند که از پر کاربردی‌ترین آن‌ها در سیستم‌های تک جزئی فلزات، مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، و دوینین-رادشکوویچ هستند [۲۰، ۲۱، ۲۲]. برطبق این هم‌دمای، میزان جذب تعادلی فلز بر یکای جرم جاذب به صورت تابعی از غلظت تعادلی فلز قابل محاسبه است.

در مدل لانگمویر، پیوند سطحی حاصل کنش نیروهای فیزیکی است و از این‌رو جذب تنها به صورت تک لایه انجام می‌شود و فرض بر این است که همه‌ی جای‌گاه‌ها از میل کششی برابر برخوردارند. مورد استفاده‌ی این هم‌دمای به طور وسیعی برای توصیف رفتار تعادلی جزء جذب شونده بین فاز مایع و فاز جامد می‌باشد [۲۳]. این مدل مطابقت خوبی با مقادیر وسیعی از مطالعات آزمایشگاهی دارد و به شکل زیر استفاده می‌شود

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (۵)$$

واجذبی و بازیابی فلزات جذب شده یکی از مهم‌ترین جنبه‌های یک فرایند جذب زیستی است [۱۷]. واجذبی فرایندی است که در آن یک تبادل یونی معکوس اتفاق می‌افتد. واجذبی یون فلزی از طریق تبادل یونی معکوس موجب شکستن پیوند بین فلز و زیست توده شده و فلز وارد فاز آبی می‌شود. برخی از مواد شیمیایی مانند نمک‌ها، اسیدها، بازها و دیگر مواد می‌توانند این کار را انجام دهند [۱۸].

موفقیت یک فرایند جذب زیستی در غنی‌سازی (کنسانتره کردن) عناصر و یا یون‌ها است. انتخاب یک شوینده‌ی مناسب تابعی از نوع جاذب و سازوکار جذب است. برخی از مواد شیمیایی به عنوان شوینده بسیار خوب عمل می‌کنند اما ممکن است به زیست توده صدمه وارد کنند [۱۹]. یک اسید معدنی قوی مانند هیدروکلریک اسید می‌تواند برای جدا کردن فلز از زیست توده مناسب باشد [۱۸].

بعد از فرایند جذب اورانیم تحت شرایط بهینه، زیست توده‌ی باردار به منظور حذف اورانیم نگه داشته شده در مایع میان ذرات جاذب، در دمای محیط در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. جداسازی فازهای جامد و مایع با استفاده از تکنیک جداسازی سریع مغناطیسی به انجام رسید. سپس برای واجذب اورانیم از جاذب باردار به ۰٫۱ گرم از آن ۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰٫۲، ۰٫۳ و ۰٫۵M افزوده شد و سیستم به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. غلظت اورانیم محلول رویی تعیین شد.

مقدار یون‌های اورانیم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (ظرفیت جذب) و درصد حذف جذبی با استفاده از رابطه‌های زیر تعیین شد [۴]

$$q (\text{mg g}^{-1}) = (C_o - C_e) \times V/M \quad (۱)$$

$$\text{Removal}\% = [(C_o - C_e)/C_o] \times 100 \quad (۲)$$

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



که در آن، q_d ثابت دوینین-رادشکوویچ (mg g^{-1})، β ثابت مربوط به انرژی آزاد و ε پتانسیل پولانی^(۲) است که به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (9)$$

انرژی ظاهری جذب (E) مدل هم‌دمای دوینین-رادشکوویچ می‌تواند چنین محاسبه شود [۲۳]

$$E = (\gamma\beta)^{-1/2} \quad (10)$$

مقدار E می‌تواند برای ارزیابی نوع جذب مورد استفاده قرار گیرد. اگر این مقدار در گستره‌ی ۸ تا 16 kJ mol^{-1} باشد، نوع جذب می‌تواند با تبادل یون توصیف شود، و اگر $E < 8$ آن‌گاه نوع جذب فیزیکی است [۲۶، ۲۷، ۲۸، ۲۹].

۴.۵.۲ مدل‌های سینتیک جذب

داده‌های سینتیکی با استفاده از مدل شبه مرتبه‌ی اول لاگرگرن [۳۰]، مدل شبه مرتبه‌ی دوم [۳۱]، و مدل نفوذ درون ذره‌ای وبر-موریس^(۳) [۳۲] برای بررسی سازوکار جذب زیستی و مراحل بالقوه‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت از قبیل فرایندهای انتقال جرم و واکنش شیمیایی برآزش شدند. در مدل شبه مرتبه‌ی اول لاگرگرن فرض می‌شود که شدت پرشدن جای‌گاه‌های پیوندی متناسب با تعداد جای‌گاه‌های خالی است. معادله‌ی مرتبه‌ی اول لاگرگرن این است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{1,ads} t}{2,303} \quad (11)$$

که در آن، q_e جرم تعادلی فلز جذب شده (mg g^{-1})، q_t جرم فلز جذب شده در لحظه‌ی $t(\text{min})$ ، $K_{1,ads}$ سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی اول (بر دقیقه) است.

مدل شبه مرتبه‌ی دوم برای پیش‌بینی رفتار سینتیکی جذب که در آن جذب شیمیایی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت می‌باشد،

که در آن، q_e مقدار تعادلی یون فلزی جذب شده (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی محلول یون فلزی (mg L^{-1})، q_{max} ظرفیت جذب بیشینه (mg g^{-1})، و K_L ثابت تعادل جذب یا ثابت جذب لانگمویر (L mg^{-1}) است.

یکی از مشخصات مهم مدل لانگمویر، پارامتر تعادلی R_L تعریف شده به شکل زیر است

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

که در آن، C_e غلظت اولیه‌ی یون فلزی (mg L^{-1}) است. مقدار بین صفر و یک R_L ، نشانه‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون فلزی، و مقدار بزرگ‌تر از یک آن، به معنی تمایل پایین جاذب به جذب یون فلزی مورد نظر است.

در مدل فروندلیچ فرض می‌شود که ابتدا جای‌گاه‌های قوی‌تر پیوندی پر می‌شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان اشغال شدگی جای‌گاه‌ها، کاهش می‌یابد [۲۴]. مدل فروندلیچ در برگیرنده‌ی مدل جذب چند لایه‌ای، جذب بر روی سطح ناهمگن است و به شکل زیر ارائه می‌شود

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (7)$$

که در آن، K_f (L mg^{-1}) و n ثابت‌های معادله‌ی فروندلیچ، و به ترتیب، نماینده‌ی ظرفیت جاذب و شدت جذب هستند. از مقدار n می‌توان مناسب بودن یا نبودن جاذب برای جذب یون فلزی را استنباط کرد، به طوری که مقدار بین ۱ و ۱۰ این ثابت، نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون فلزی است.

مدل هم‌دمای دوینین-رادشکوویچ یک معادله‌ی نیمه تجربی است که در آن جذب از یک سازوکار پرکننده‌ی حفره پیروی می‌کند. آن فرض می‌کند که جذب از یک خصلت چند لایه‌ای برخوردار بوده، متضمن نیروی واندروالسی است و برای فرایندهای فیزیکی قابل استفاده است [۲۵]. شکل کلی مدل هم‌دمای دوینین-رادشکوویچ چنین بیان می‌شود

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \varepsilon^2 \quad (8)$$



۳. نتایج و بحث

۱.۳ ساختار تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده

نتایج تجزیه‌ی عنصری تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده، در قبل از آلائیده شدن با نانو ذرات منیتیت در جدول ۲ داده شده است. براساس اطلاعات این جدول، تقریباً ۳۰ درصد تفاله‌ی فعال‌سازی شده و تنها ۳ درصد تفاله‌ی اولیه کربن است. به عبارت دیگر، بر اثر فعال‌سازی تفاله‌ی نیشکر، میزان کربن آن از ۳ درصد به تقریباً ۳۰ درصد افزایش یافته است.

۲.۳ ساختار باگاس مغناطیسی تهیه شده

شکل و اندازه‌ی ذرات جاذب، ظرفیت جذب جذب شونده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ریزنگارهای الکترونی پویشی (SEM) 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 بهم چسبیدگی و کلوخه شدن نانوذرات تولید شده می‌شود.

اندازه و مساحت سطح ویژه‌ی ذرات جاذب، و مقدار میانگین قطر حفرات آن با استفاده از جذب- و اجذب نیتروژن (روش 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 ۲nm دارد برای جذب از فاز گاز مناسب است، در حالی که نمونه‌ای با تجمع زیاد از حفره‌های متوسط که محدوده‌ی ابعاد آن‌ها بین ۲ تا ۵۰nm باشد، برای جذب از فاز مایع مناسب‌تر است [۱۵].

شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس باگاس مغناطیسی تهیه شده (بخش بالایی نمودار) را همراه با الگوهای مشخصه‌ی منیتیت (بخش وسط نمودار) و کربن (بخش پایینی نمودار) نشان می‌دهد. الگوی باگاس مغناطیسی، نشان می‌دهد که نمونه، حاوی دو فاز بلوری منیتیت (Fe_2O_3) 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.

مناسب است. فرض حاکم بر این مدل آن است که سرعت پرشدن جای گاه‌های پیوندی متناسب با مربع تعداد جای گاه‌های خالی است. معادله‌ی شبه مرتبه‌ی دوم چنین است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{r,ads} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

که در آن، $K_{r,ads}$ ثابت سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی دوم ($mg\ g^{-1}min^{-1}$) است.

معادله‌ی نفوذ درون ذره‌ای می‌تواند چنین نوشته شود

$$q_t = K_{pi} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (13)$$

که در آن، C عرض از مبدأ و ثابتی است که ضخامت لایه‌ی روی ذره برای جلوگیری از نفوذ را توصیف می‌کند و K_{pi} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای است. ($mg\ g^{-1}min^{-1/2}$)

۵.۵.۲ مطالعات ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس (ΔG°)، تغییرات انتالپی استاندارد (ΔH°)، و تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) از معادله‌ی زیر محاسبه شدند

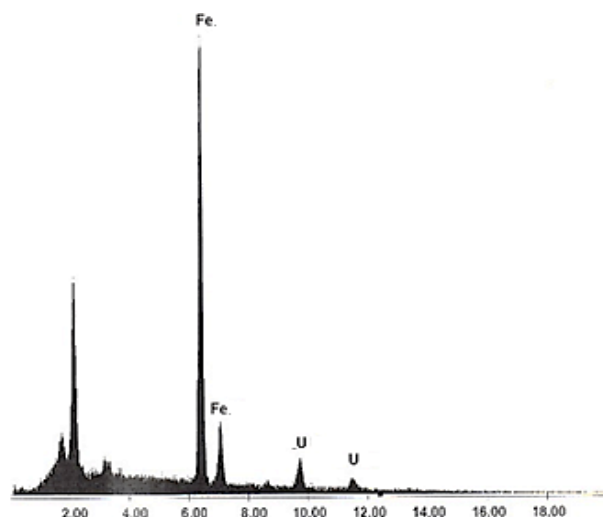
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (14)$$

که در آن، $K_c = (q/C_e)$ ، ثابت گازها R ($8.314\ J\ mol^{-1}K^{-1}$)، و T دمای مطلق (K) است. برطبق معادله‌ی وانتروف [۳۳]

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

$$\log(q/C_e) = -\Delta G^\circ / 2.303RT = -\Delta H^\circ / 2.303RT + \Delta S^\circ / 2.303R \quad (16)$$

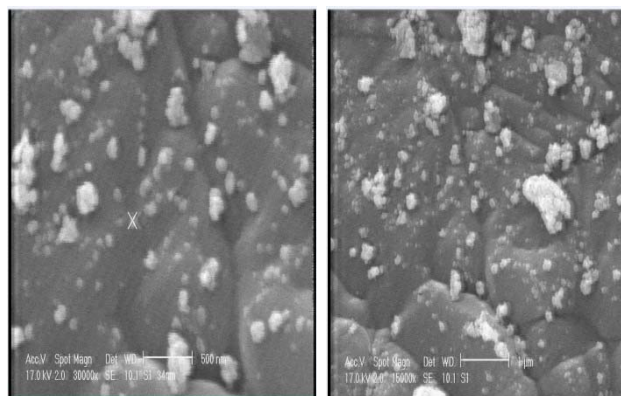
مقادیر ΔG° ، ΔH° و ΔS° برای جذب اورانیم از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار وانتروف تعیین شدند.



شکل ۳. طیف پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی (EDX) باگاس مغناطیسی باردار.

جدول ۲. نتایج تجزیه‌ی عنصری تفاله‌ی نیشکر فعال‌سازی شده

عنصر هدف (درصد)	تفاله‌ی اولیه	تفاله‌ی فعال شده
H	-	۳,۹۳
N	-	۰,۷۷
C	۳	۲۹,۰۷

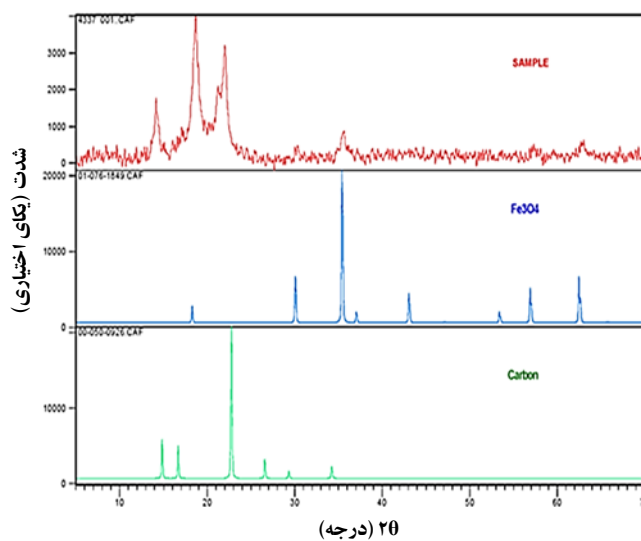


شکل ۱. ریزنگارهای الکترونی باگاس مغناطیسی تهیه شده (راست: مقیاس ۱ میکرون، چپ: مقیاس ۵۰۰ نانومتر).

۴.۳ تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف جاذبی یون‌های اورانیم (VI)

۱.۴.۳ تأثیر pH

نقش pH محلول در جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی کاملاً شناخته شده است. آن، هم جدایش یون فلزی از محلول و هم یونش گروه‌های عاملی موجود در سطح زیست توده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اثر pH بر حذف جاذبی اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی در گستره‌ی ۱ تا ۷ به منظور تعیین pH بهینه برای فرایند جذب زیستی و یافتن این که آیا زیست توده قادر به جذب قابل ملاحظه‌ی یون‌های اورانیم (VI) در مقادیر غایی pH است یا خیر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ظرفیت جذب، q، جاذب برحسب pH در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که جذب زیستی اورانیم با افزایش pH از ۱ تا ۴ افزایش یافته و در ادامه کاهش یافت. ظرفیت جذب بیشینه (9.8 mg g^{-1}) در pH برابر ۴ حاصل شد. جذب زیستی اورانیم در مقادیر مختلف pH به طور قابل توجهی متفاوت بود. شرایط بسیار اسیدی برای جذب اورانیم مساعد نیست. تحت شرایط اسیدی مقادیر بالایی از H^+ و H_2O^+ وجود دارد که با یون‌های اورانیم برای پیوستن به جای‌گاه‌های پیوندی روی سطح زیست توده رقابت می‌کنند که این، کاهش جذب زیستی اورانیم را به دنبال دارد [۳۴]. جذب بهینه‌ی اورانیم در pH برابر ۴ می‌تواند به خاطر هماهنگی یون‌های فلزی با گروه‌های مختلف نظیر آمینه، کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، فسفات، فنولی، و غیره در سطح زیست توده باشد.



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

۳.۳ ساختار باگاس مغناطیسی باردار (پس از جذب اورانیم)

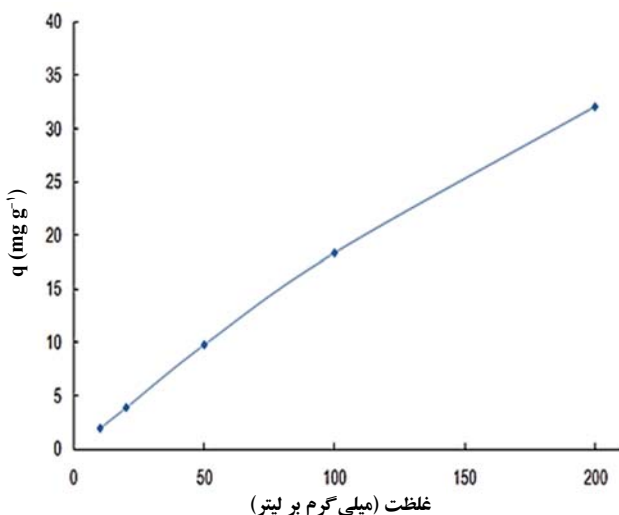
طیف پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی (EDX) باگاس مغناطیسی، پس از جذب یون‌های اورانیم، در شکل ۳ نشان داده شده است. به طوری که در این شکل مشاهده می‌شود، طیف EDX ذرات باگاس مغناطیسی باردار، حضور آهن (Fe) و اورانیم (U) در ساختار آن را نشان می‌دهند. این، تثبیت یون‌های اورانیم بر روی سطح ذرات جاذب را تأیید می‌کند.



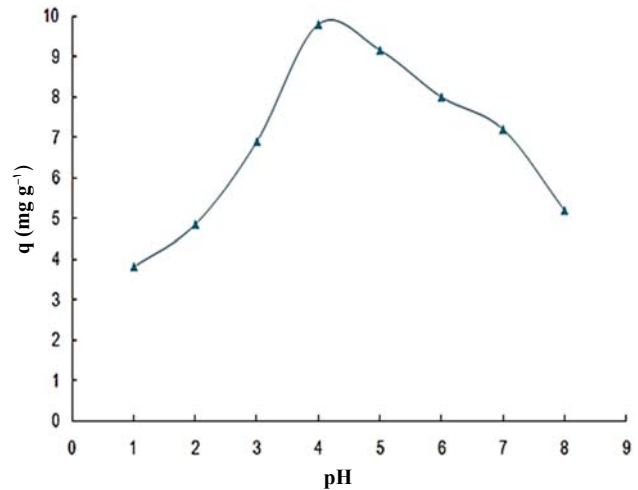
مایع و جامد می‌افزاید و به پیروی از آن جذب یون فلزی در واحد جرم زیست توده افزایش می‌یابد [۳۸]. اما در فاز دوم، شیب تغییرات ظرفیت جذب با غلظت اولیه‌ی اورانیم، در غلظت‌های خیلی بالاتر یون فلزی، به سبب اشباع کامل جاذب و کمبود تعداد جای‌گاه‌های پیوندی در دسترس در زیست توده، کم شده و به صفر میل می‌کند [۳۹، ۴۰].

۳.۴.۳ اثر زمان تماس

زمان تماس یکی از پارامترهای مهم برای یک سیستم اقتصادی آزمایش پس‌آب است. اثر زمان تماس بر روی جذب زیستی اورانیم (VI) به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی در بازه‌ی زمانی از ۱۰ تا ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ تغییرات ظرفیت جذب اورانیم را به صورت تابعی از زمان ترسیم می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که ظرفیت جذب باگاس مغناطیسی با افزایش زمان تماس افزایش یافته و در حوالی ۶۰ دقیقه به بیشینه مقدار خود رسید. به طور کلی، حدود ۹۲٪ جذب زیستی یون‌های اورانیم ظرف ۲۰ دقیقه‌ی نخست به انجام رسید. 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 آلزینات تعادل بعد از ۹۰ دقیقه حاصل شده است [۴۱].



شکل ۵. اثر غلظت اولیه‌ی محلول اورانیم بر ظرفیت جذب اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی. شرایط: pH=۴، [Biomass dosage]=۵ g L⁻¹، T=۲۵°C، t_e=۱۰۰ min.

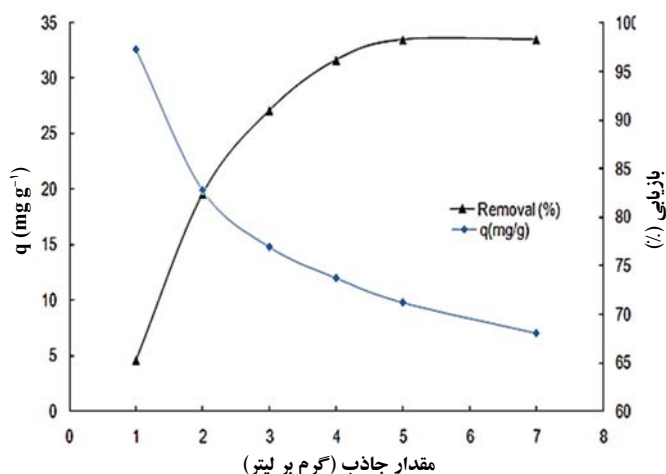


شکل ۴. اثر pH محیط بر ظرفیت جذب یون‌های اورانیم (VI) به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی. شرایط: [U]=۵۰ mg L⁻¹، [Biomass dosage]=۵ g L⁻¹، t_e=۱۰۰ min، T=۲۵°C.

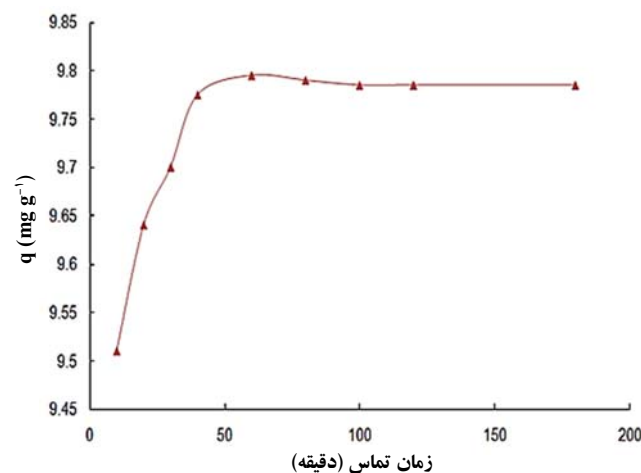
کاهش در جذب اورانیم در pH‌های بالاتر می‌تواند به دلیل تشکیل کمپلکس‌های اورانیم (VI) از قبیل، UO_2OH^+ ، $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ و $(UO_2)_3(OH)_3^+$ باشد [۳۵]. این کمپلکس‌ها با جای‌گاه‌های پیوندی رقابت نموده و از دسترس‌پذیری اورانیم برای جذب زیستی می‌کاهند [۳۶]. گاهی اوقات در pH‌های بالاتر تشکیل شوئیت^(۴) جامد ($4UO_2 \cdot 9H_2O$) نیز اتفاق می‌افتد که غلظت اورانیم محلول و در نتیجه جذب آن بر روی زیست توده را کاهش می‌دهد [۳۷].

۳.۴.۴ اثر غلظت اولیه‌ی محلول یون‌های اورانیم (VI)

آهنگ جذب زیستی تابعی از غلظت اولیه‌ی یون فلزی است. از این رو یک غلظت اولیه‌ی بالاتر اورانیم بر شدت فرایند جذب خواهد افزود. تغییرات ظرفیت جذب زیستی (q) در گستره‌ی غلظتی ۱۰ تا ۲۰۰ mg L⁻¹ اورانیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. نمودار، دو فاز را نشان می‌دهد. در فاز اول یک افزایش تند در مقدار q برای غلظت اورانیم از ۱۰ تا ۵۰ mg L⁻¹ مشاهده شد. در غلظت‌های پایین‌تر اورانیم، چون تعداد یون‌های اورانیم (VI) کم‌تر از تعداد جای‌گاه‌های پیوندی موجود بر روی زیست توده بود، اشباع زیست توده با یون‌های اورانیم (VI) نتوانست انجام شود. انتظار می‌رود افزایش در غلظت اورانیم در محلول تا حصول اشباع زیست توده به افزایش q منجر شود. علاوه بر این، غلظت‌های بالاتر یون فلزی بر شدت نیروی محرکه‌ی انتقال جرم بین دو فاز



شکل ۷. اثر مقدار زیست توده بر روی درصد حذف و ضریب جذب اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی. شرایط: $pH=4$, $[U]=50 \text{ mg L}^{-1}$, $t_e=90 \text{ min}$, $T=25^\circ\text{C}$.



شکل ۸. اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی. شرایط: $pH=4$, $[U]=50 \text{ mg L}^{-1}$, $[Biomass \ dosage]=5 \text{ g L}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$.

علاوه بر این، درصد بازایی $U(VI)$ به طور معنی‌داری با افزایش مقدار جاذب از 1 g L^{-1} تا 7 g L^{-1} افزایش یافت. درصد جذب $U(VI)$ در مقدار 1 g L^{-1} جاذب برابر $64/08\%$ بود که در مقدار 5 g L^{-1} جاذب به $97/40\%$ رسید. بنابراین آزمایش‌های بعدی در مقدار 5 g L^{-1} انجام شدند.

۵.۳ هم‌دمای تعادل و مطالعات سینتیکی

پارامترهای مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادشکوویچ با استفاده از روش برازش غیرخطی داده‌های تعادلی جذب برای یون‌های اورانیم در سیستم‌های تک‌جزیی به دست آمد. نتایج به دست آمده در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به ضریب‌های همبستگی به دست آمده مشخص شد که مدل فروندلیچ مطابقت خیلی خوبی با داده‌های تجربی دارد، و می‌توان جذب چند لایه‌ای اورانیم (VI) بر روی باگاس مغناطیسی را متصور شد [۴۳]. اگرچه ضریب همبستگی به دست آمده از مدل لانگمویر نشان‌دهنده‌ی تطابق خوب این مدل با داده‌های تجربی است اما ظرفیت جذب بیشینه‌ی (q_{max}) پیش‌بینی شده به وسیله‌ی این مدل بسیار بزرگ‌تر از مقدار به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی است. با این وجود مقدار $0/86$ برای R_L حاکی از مناسب بودن جاذب برای جذب یون‌های اورانیم (VI) است. البته، این، از مقدار $2/074$ برای n (ضریب فروندلیچ) نیز استنباط می‌شود. مدل دوینین-رادشکوویچ نیز تطابق بسیار خوبی با داده‌های

۴.۴.۳ اثر مقدار باگاس مغناطیسی

برای جذب مؤثر یون‌های فلزی، مقدار زیست توده عامل تأثیرگذاری است که باید مورد ملاحظه قرار گیرد. آن، تعادل سیستم جاذب-جذب شونده را تعیین می‌کند. هم‌چنین در زیست توده‌ی اضافه شده به محلول، تعداد جای‌گاه‌های پیوندی دسترس‌پذیر برای جذب زیستی را مشخص می‌کند. اثر مقدار باگاس مغناطیسی بر روی حذف جذبی اورانیم (VI) با استفاده از مقدارهای مختلف در گستره‌ی 1 تا 7 g L^{-1} مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات ظرفیت جذب و درصد بازایی یون‌های اورانیم (VI) با مقدار جاذب در شکل ۷ نشان داده شده است. به روشنی دیده می‌شود که مقدار جاذب به طور معنی‌داری جذب یون‌های اورانیم (VI) را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مقدار بالای جاذب در همان غلظت اولیه‌ی اورانیم (VI) به مقدار q کوچک‌تر منجر می‌شود. این، با این نظر که سطح جاذب از جای‌گاه‌های ناهمگون با طیفی از انرژی‌های بستگی تشکیل شده است، مطابقت می‌کند. در مقدار پایین جاذب، همه‌ی انواع جای‌گاه‌های جذب به طور کامل در دسترس قرار گرفته و به سرعت با جذب یون‌های اورانیم (VI) اشباع می‌شوند، که به یک مقدار بزرگ‌تر q می‌انجامد. اما در مقدارهای بالاتر جاذب، دسترس‌پذیری جای‌گاه‌های انرژی بالا با افزایش در تعداد جای‌گاه‌های انرژی پایین اشغال شده، کاهش می‌یابد که به مقدار کوچک‌تر q می‌انجامد [۴۲].

**جدول ۳.** پارامترهای هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادشکوویچ برای جذب اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی

پارامترهای هم‌دمای فروندلیچ				مقدار تجربی	پارامترهای هم‌دمای لانگمویر			
R^2	N	K_f	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$(mg\ g^{-1})$	R_L	R^2	K_L	$q_{max}(mg\ g^{-1})$
۰,۹۹۶	۲,۰۷۴	۷,۳۳	-	۳۲,۰۴	۰,۸۶	۰,۹۸۲	۰,۰۰۳	۷۱,۴۲
پارامترهای هم‌دمای دوینین-رادشکوویچ				مقدار تجربی	پارامترهای هم‌دمای دوینین-رادشکوویچ			
$(mg\ g^{-1})$	R^2	$E(kJ\ mol^{-1})$	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$(mg\ g^{-1})$	R^2	$E(kJ\ mol^{-1})$	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	$q_{max}(mg\ g^{-1})$
۳۲,۰۴	۰,۹۹۸	۰,۷۶۵	۳۶,۵۲	۳۲,۰۴	۰,۹۹۸	۰,۷۶۵	۳۶,۵۲	۳۶,۵۲

دلیل تمایل افزایش‌یافته‌ی یون فلزی به خروج از سطح فلز به درون فاز محلول کاهش می‌یابد که به کاهش در ظرفیت جذب زیستی می‌انجامد [۴۴، ۴۵]. بهات و همکاران (۲۰۰۸) جذب زیستی اورانیم (VI) از محیط آبی بر روی جلبک قرمز را مورد بررسی قرار دادند [۴۶]. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که در بازه‌ی دمایی مطالعه شده (۱۵ تا ۵۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) تغییر قابل ملاحظه‌ای وجود نداشت.

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب زیستی یون‌های اورانیم (VI) بر روی باگاس مغناطیسی، از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار وانتروف تعیین و در جدول ۵ داده شده‌اند. مقدار منفی انتالپی، ΔH° نشان می‌دهد که جذب اورانیم (VI) یک فرایند گرمازا است. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس، ΔG° نشان‌دهنده‌ی آن است که واکنش خودبه‌خودی است و در دماهای بالا، کم‌تر مطلوب است. مقدار منفی ΔS° نشان‌دهنده‌ی بی‌نظمی کاهش یافته در سطح مشترک جامد-محلول در طول فرایند جذب اورانیم (VI) است.

۷.۳ بازده بازیابی یون‌های اورانیم (VI) از باگاس مغناطیسی

بازیابی اورانیم از باگاس مغناطیسی باردار، با محلول هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بازیابی اورانیم در جدول ۶ آورده شده است. براساس اطلاعات این جدول، با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰,۵M به عنوان شوینده، بیش از ۹۴٪ اورانیم توانست از زیست توده بازیابی شود. بدیهی است که با تکرار فرایند واجذبی، میزان بازیابی فلز افزایش خواهد یافت و با استفاده از روش ستونی (پیوسته) بازیابی کامل اورانیم از باگاس مغناطیسی امکان‌پذیر خواهد شد.

آزمایشگاهی دارد. مقدار E به دست آمده در این بررسی، $۰,۷۶۵\ kJ\ mol^{-1}$ و کم‌تر از $۸\ kJ\ mol^{-1}$ نشان‌دهنده‌ی آن است که برای اورانیم (VI)، جذب فیزیکی است. جذب اورانیم (VI) بر روی جاذب، ناشی از نیروهای ضعیف واندروالسی است چون در محدوده‌ی آزمایشی pH اورانیم در محیط عمدتاً به شکل $UO_2(aq)$ است [۳۵].

کاربرد مدل‌های سینتیکی مختلف برای جذب اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی نشان داد که جذب زیستی اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی از مدل شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کند که نشان‌دهنده‌ی آن است که جذب اورانیم 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). به کارگیری معادله‌ی وِبر-موریس برای داده‌های سینتیکی معلوم ساخت که جذب اورانیم، همان‌طور که به وسیله‌ی مقادیر ضریب‌های همبستگی نشان داده شد، از این معادله پیروی نمی‌کند.

۱۶.۳ اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

اثر دما بر روی ظرفیت جذب باگاس مغناطیسی در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد، ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد، که حاکی از آن است که جذب زیستی اورانیم (VI) بر روی باگاس مغناطیسی گرمازا است. ظرفیت جذب بیشینه ($۹,۸\ mg\ g^{-1}$) در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده شد، که تا $۸,۶\ mg\ g^{-1}$ در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کاهش یافت. کاهش در ظرفیت جذب با افزایش دما باید به دلیل کاهش مساحت سطح بوده باشد. علاوه بر این، در دمای بالاتر، ضخامت لایه‌ی مرزی به

**جدول ۴.** مقایسه بین مدل‌های سینتیکی برای جذب اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی

نمونه درون ذره‌ای			مرتبه‌ی دوم			مرتبه‌ی اول			q(mg g ⁻¹)	
R ^۲	C	K	q _e (mg g ⁻¹)	R ^۲	K _۲	q _e (mg g ⁻¹)	R ^۲	K _۱		q _e (mg g ⁻¹)
۰٫۲۲۳	۰٫۰۹۹۳	۶×۱۰ ^{-۵}	۹٫۷۳	۰٫۹۹۹۶	۰٫۰۵۶	۹٫۸۷	۰٫۹۸۷۷	۰٫۰۱۸	۹٫۸۶	۹٫۸۴

جدول ۵. پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیم بر روی باگاس مغناطیسی در دماهای مختلف

R ^۲	ΔS° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	T (K)
۰٫۹۹۵۲	-۰٫۲۴۱	-۸۱٫۳۸	-۹٫۳۸۷	۲۹۸
			-۷٫۵۸۰	۳۰۳
			-۶٫۹۵۰	۳۰۸
			-۵٫۴۶۲	۳۱۳
			-۳٫۳۴۷	۳۲۳

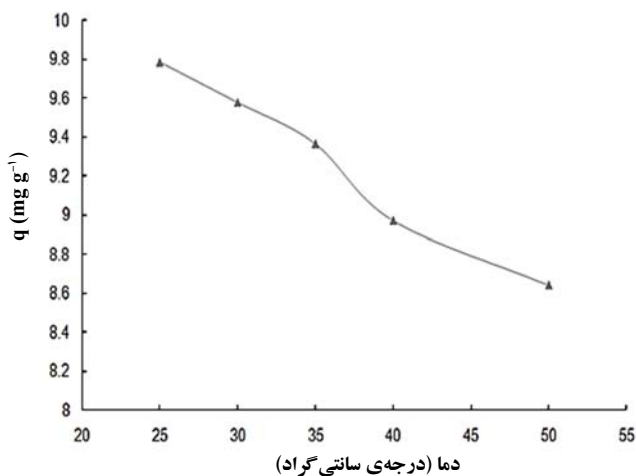
جدول ۶. بازده بازیابی یون‌های U(VI) از باگاس مغناطیسی باردار به وسیله‌ی هیدروکلریک اسید در دمای محیط

U بازیابی شده (mg g ⁻¹)	U شسته شده (mg g ⁻¹)	U جذب شده (mg g ⁻¹)	محلول شونده (هیدروکلریک اسید) (mol L ⁻¹)
۸۷٫۵	۸٫۵۹	۹٫۸۲	۰٫۲
۹۱٫۷	۹٫۰۰	۹٫۸۲	۰٫۳
۹۴٫۵	۹٫۲۹	۹٫۸۲	۰٫۵

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

به کمک روش‌های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترون پویشی موفقیت تهیه‌ی باگاس مغناطیسی مورد تأیید قرار گرفت. تخلخل‌سنجی، اندازه‌ی ذرات نانوجاذب را ۳۴ نانومتر، سطح تماس ویژه‌ی آن‌ها را ۱۰۲٫۳ مترمربع بر گرم، و قطر میانگین حفرات آن را ۶٫۲۳ نانومتر به دست داد.

باگاس مغناطیسی برای حذف جذبی و بازیابی یون‌های اورانیل از محلول‌های آبی تک‌جزیی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که حذف اورانیم (VI) به شدت به pH محیط وابسته است و حذف بیشینه (۹۷٫۴٪) در pH برابر با ۴، مقدار زیست توده‌ی ۵ g L⁻¹، غلظت اولیه‌ی اورانیم ۵۰ mg L⁻¹، و در زمان تماس ۹۰ دقیقه مشاهده شد. باگاس مغناطیسی از ظرفیت



شکل ۸. اثر دما بر روی ظرفیت جذب اورانیم به وسیله‌ی باگاس مغناطیسی. شرایط: pH = ۴، [U] = ۵۰ mg L⁻¹، [Biomass dosage] = ۵ g L⁻¹، t_e = ۹۰ min.

۴. نتیجه‌گیری

جاذب زیستی مغناطیسی باگاس مغناطیسی نام‌گذاری شده تهیه و به عنوان یک جای‌گزین به لحاظ اقتصادی امکان‌پذیر برای حذف جذبی و بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی تک‌جزیی مورد بررسی قرار گرفت.



مرجع‌ها

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. B. Volesky, Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Canada. (2003).
4. R.R. Sheha, E. Metwally, Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption on magnetic materials, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 354-361.
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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.
9. 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).
10. 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).

جذب بالا برای جذب یون‌های اورانیم (VI) برخوردار بود که در آزمایش ناپیوسته با مقدار 1 g L^{-1} جذب و با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم (VI)، و در دمای محیط برابر 32.04 میلی‌گرم اورانیم بر گرم جذب بود. افزایش دما یک اثر نامطلوب بر روی ظرفیت جذب باگاس مغناطیسی داشت. داده‌های تعادلی مطابقت خوبی با هم‌دماهای فروندلیچ و دوینین-رادشکوویچ داشت، که نشان‌دهنده‌ی جذب اورانیم به صورت چند لایه بر روی باگاس مغناطیسی و جذب فیزیکی از طریق نیروی واندروالسی بود. جذب زیستی یون‌های اورانیم (VI) بر روی باگاس مغناطیسی از سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت نمود. آزمایش‌های ناپیوسته‌ی جذب-واجذبی با محلول‌های هیدروکلریک اسید، ۹۴٪ اورانیم را از باگاس مغناطیسی بازیابی نمود.

به طور کلی، یافته‌ها نشان داد که باگاس مغناطیسی برای حذف جذبی و بازیابی یون‌های اورانیم (VI) از طریق فرایند جذب مؤثر است، به طوری که چشم‌انداز خوبی از کاربرد برای فرایندهای آمایش پس‌ماند مایع اورانیم ارائه می‌دهد.

پی‌نوشت‌ها

۱. Supernatante
۲. Polanyi
۳. Weber-Morris
۴. Schoepite



11. Fathi Habashi, A Textbook of Hydrometallurgy, Department of mining and metallurgy, Laval niversity, Quebec city, Canada, (1993) 430-440.
12. Constantinou Eleni, Pashalidis Ioannis, Thorium determination in water samples by liquid scintillation counting after its separation by cloud point extraction, J Radioanal Nucl Chem, 287 (2011) 261–265.
13. D. Alamelu, SK. Aggarwal, Determination of 235U/238U atom ratio in uranium samples using liquid scintillation counting (LSC), Talanta, 77 (2009) 991-4.
14. V. Gomez Escobar, F. Vera Tomé, JC. Lozano, A. Martín Sánchez, Extractive procedure for uranium determination in water samples by liquid scintillation counting, Appl Radiat Isot. 49 (1998) 875-83.
15. A. Ahmadpour, D.D. Do, The preparation of activated carbon from coal by chemical and physical activation, Carbon, 34 (1996) 471-479.
16. R.Y. Hong, J.H. Li, J. Ding, Y. Zheng, D.G. Wei, Synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 (2008) 1605-1614.
17. S.K. Kazy, S.K. Das, P. Sar, Lanthanum biosorption by a Pseudomonas sp: equilibrium studies and chemical characterization, Journal of Industrial Microbiology Biotechnology, 33 (2006) 773-783.
18. M.C. Palmieri, B. Volesky, O. Garcia, Biosorption of lanthanum using Sargassum Fluitans in batch system, Hydrometallurgy, 67 (2002) 31-36.
19. K. Vijayaraghavan, M.H. Han, S.B. Y-S. Choi and Yun Biosorption of reactive black by Corynebacterium glutamicum biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices, Chemosphere, 68 (2007) 1838-1845.
20. J. Febianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, J Hazard Mater, 162 (2009) 616-545.
21. B. Volesky, Biosorption process simulation tools, Hydrometallurgy, 71 (2003) 179-190.
22. M. Jnr. Horsfall, A.I. Spiff, A.A. Abia, Studies on the influence of ercptoacetic acid (MAA) modification of cassava (manihot sculenta cranz) waste biomass on the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution. Bulletin of the Korean Chemical Society, 25 (2004) 969-976.
23. H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, R. Verma, A. Lali, M. Sudersanan, Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. Bioresour. Technol. 96 (2005) 1241-1248.
24. M. Yamaura, R.L. Camilo, M.C.F.C. Felinto, Synthesis and performance of organiccoated magnetite particles. J. Alloys Compd., 344 (2002) 152-156.
25. N.D. Hutson, R.T. Yang, Theoretical basis for the Dubinin–Radushkevitch (D–R) adsorption isotherm equation, Adsorption 3 (1997) 189–195.
26. P.B. Bhakat, A.K. Gupta, S. Ayoob, S. Kundu, Investigations on arsenic(V) removal by modified calcined bauxite, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 281 (2006) 237-245.
27. M. Mahramanlioglu, I. Kizilcikli, IO. Bicer, Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, Journal of Fluorine Chemistry, 115 (2002) 41–47.
28. P. Bhunia, A. Pal, M. Bandyopadhyay, Assessing arsenic leachability from pulverized cement concrete produced from arsenic-laden solid CaSiCo-sludge, J. Hazard Mater. 141 (2007) 826-833.
29. S. Maity, S. Chakravarty, S. Bhattacharjee, BC. Roy, A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous mediu, Water Research, 39 (2005) 2579-2590.
30. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (1898) 1–39.
31. G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Research 18, (1984) 1501–1507.
32. 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.



- 33.S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the plam tree, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 4(2007) 11-17.
- 34.P. Sar, S.F.D Souza, Biosorption of thorium(IV) by a *Pseudomonas* biomass, *Biotechnol. Lett.* 24 (2003) 239-243.
35. Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No. 419 (May 2005).
- 36.M. Wazne, X. Meng, G.P. Korfiatis, C. Christodoulatos, Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Removal from Water by Nano-crystalline Titanium Dioxide, *Journal of Hazardous Material*, 136 (1) (2005) 47-52.
- 37.S. Saxena, M. Prasad, S.F. D'Souza, Radionuclide sorption onto low-cost mineral adsorbent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 9122-9128.
- 38.M.A. Hanif, R. Nadeem, H.N. Bhatti, N.R. Ahmad, T.M. Ansari, Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass, *J. Hazard Mater.*, 139 (2007) 345-355.
- 39.A. Zubair, H.N. Bhatti, M.A. Hanif, F. Shafqat, Kinetic and Equilibrium Modeling for Cr(III) and Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions by *Citrus reticulata* Waste Biomass, *Water, Air, & Soil Pollution*, 191 (2008) 305-318.
- 40.Z. Aksu, Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, 21 (2001) 285-294.
- 41.C. Gok, S. Aytas, Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads, *J. Hazard Mater.* 168 (2009) 369-375.
- 42.X.P. Liao, B. Shi, Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 4628-4632.
- 43.M. Kalin, W.N. Wheeler, G. Meinrath, The removal of uranium from mining waste water using algal/ microbial biomass, *J. Environ. Radioactive.* 78 (2005) 151- 177.
- 44.H.M. Jnr, AI. Spiff, Effect of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by caladium (*wildcocoym*) biomass, *Electronic J. Biotechnol.*, 8 (2005) 162-169.
- 45.H.N. Bhatti, R. Khalid, M.A. Hanif, Dynamic biosorption of Zn(II), Cu(II) using pretreated *Rosa gruss an teplitz* (red rose) distillation sludge, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 434-443.
- 46.S.V. Bhat, J.S. Melo, B.B. Chaugule, S.F. D'Souza, Biosorption characteristics of uranium (VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga., *Journal of Hazardous materials*, 158 (2008) 628-635.