



سینتیک، ترمودینامیک و سازوکار جذب یون‌های اورانیم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم-آلومینیم

احمد خدادادی دربان*^۱، حسن صدیقی^{۱،۲}، جواد فصیحی رامندی^۲، محمدجواد کلینی^۱
۱. گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی: ۱۱۱-۱۴۱۱۵، تهران - ایران
۲. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم-آلومینیم (LDH Mg/Al; ۳:۱) با روش هم‌رسوبی ساخته شد و برای جذب اورانیم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای محیطی مختلفی مانند pH، غلظت اورانیم (VI)، زمان تماس و دما بر فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. بیشینه ظرفیت جذب (99 mg g^{-1}) در pH ۳ رخ می‌دهد و با افزایش pH به بالاتر از ۶٫۵ به دلیل تشکیل کمپلکس‌های کربناته‌ی اورانیل کاهش می‌یابد (69 mg g^{-1}). پارامترهای ترمودینامیکی (ΔG° و ΔS° ، ΔH°) مشخص کرد که فرایند جذب اورانیم (VI) بر روی LDH گرماگیر و خود به خودی است. در pH‌های پایین‌تر از ۶٫۵، سازوکار غالب جذب اورانیم احتمالاً تشکیل کمپلکس‌های سطحی درون-کره‌ای با گروه‌های OH در سطح LDH است. در حالی که در pH‌های بالاتر از ۶٫۵ تشکیل کمپلکس‌های سطحی برون-کره‌ای و تبادل با یون‌های NO_3^- در شبکه‌ی LDH غالب است. براساس داده‌های به دست آمده، LDH ماده‌ای بسیار مناسب برای جذب یون‌های اورانیم از محلول‌های آبی در بازه‌ی گسترده‌ی pH است.

کلیدواژه‌ها: هیدروکسید لایه‌ای دوگانه منیزیم-آلومینیم، اورانیم (VI)، سینتیک، ترمودینامیک

Kinetic, Thermodynamic and Adsorption Mechanism of Uranium (VI) Ions from Aqueous Solutions Using Mg/Al Layered Double Hydroxide

A. Khodadadi Darban*¹, H. Seddighi^{1,2}, J. Fasihi², J. Koleini¹

1. Department of Mineral Processing Engineering, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-111, Tehran – Iran

2. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

Abstract: Layered double hydroxide (Mg/Al; 3:1) was synthesized by co-precipitation method and used to adsorb uranium from aqueous solutions. Various environmental parameters such as contact time, pH, initial uranium concentration and temperature were investigated. The maximum adsorption capacity occurred at pH=3 (99 mg/g). The adsorption of U(VI) onto LDH decreased with increasing pH at pH>6.5, because of the formation of uranyl carbonate complexes (69 mg/g). The thermodynamic parameters (i.e., ΔH° , ΔS° and ΔG°) indicated that the adsorption process of U(VI) on LDH was an endothermic and spontaneous process. At pH<6.5, the probable mechanism of adsorption of U(VI) was governed by inner-sphere surface complexation with OH groups on LDH surfaces, while the dominant mechanism at pH>6.5 was inner-sphere surface complexation and ion exchange with NO_3^- . Based on the experimental results, LDH is a very suitable material for the removal of U(VI) ions from aqueous solutions in a wide range of pH.

Keywords: Mg/Al Layered Double Hydroxide, Uranium (VI), Kinetic, Thermodynamic



۱. مقدمه

هم‌رسوبی، روش اوره، روش سل-ژل و غیره است. هر کدام از این روش‌ها در مقایسه با دیگری دارای مزیت‌ها و عیب‌های خاص خود هستند. روش هم‌رسوبی نسبت به دیگر روش‌ها ترجیح داده می‌شود زیرا به کارگیری آن ساده است و اجرای آن نیازی به هیچ حلال فرار یا سایر مواد شیمیایی یا دستگاه‌های سنگین و گران‌قیمت ندارد [۹، ۱۱، ۱۲]. در این مقاله با توجه به این که هدف اصلی استفاده از روش ساده و کم‌هزینه در فرایند تولید است روش هم‌رسوبی مورد استفاده قرار گرفته است.

هیدروکسیدهای دولایه‌ای به عنوان مواد چند عاملی طبقه‌بندی می‌شوند، و به دلیل ساختار و ظرفیت بالای تبادل آنیون تمایل بسیار زیادی به جذب HPO_4^{2-} ، SiO_3^{2-} ، CrO_4^{2-} و SO_4^{2-} دارند [۹]. در مقاله‌های مختلف از هیدروکسید لایه‌ای دوگانه برای حذف اورانیم و کروم از پس‌آب‌ها استفاده شده است [۸، ۱۳-۱۷]. در سال ۲۰۱۶ زوو و همکاران [۱۸] با استفاده از هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم-آلومینیم-کلسیم جذب اورانیم از محیط محلول را مورد بررسی قرار دادند. یافته‌های آزمایش‌های انجام شده نشان داد که سازوکار جذب اورانیم در سطح هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی ساخته شده کمپلکس‌سازی سطحی است و بیشینه مقدار اورانیم جذب شده در سطح 132 mg g^{-1} برای کاتیون‌های اورانیم در محیط اسیدی است و فرایند جذب خود به خودی و گرماگیر است. در سال ۲۰۱۴ زاوو و همکاران [۱۷] مطالعه‌ی مشابهی بر روی جذب اورانیم با استفاده از هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم-آلومینیم انجام داده و گزارش نمودند که سینتیک جذب از مدل شبه درجه‌ی دوم پیروی می‌کند و هم‌چنین فرایند جذب خود به خودی و گرماگیر و بیشینه مقدار جذب اورانیم 22 mg g^{-1} است. در سال ۲۰۱۳ نیز مطالعه‌ی مشابهی بر روی جذب اورانیم توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی کلسیم-آلومینیم انجام و بیشینه ظرفیت جذب آن برای کاتیون‌های اورانیم 104 mg g^{-1} گزارش شد [۱۹]. به رغم همه‌ی این‌ها، کاربرد هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم-آلومینیم^(۲) و رفتار جذبی کمپلکس‌های آنیونی اورانیم مورد بررسی قرار نگرفته است.

این مقاله ابتدا تهیه‌ی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم-آلومینیم با استفاده از روش هم‌رسوبی، و سپس مشخصه‌یابی آن را با بهره‌گیری از تکنیک‌های پراش ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی (EDS)

اورانیم یک ماده‌ی پرتوزای طبیعی و سمی است و در سنگ‌ها، خاک‌ها، آب‌ها در مقدارهای کم یافت می‌شود. منشأ اورانیم در زیست-کره فرایند فراوری اورانیم و اورانیم تهی‌شده‌ی به کار رفته در تسلیحات نظامی است. در سال‌های اخیر توجه بسیار زیادی به حذف اورانیم از پس‌آب‌ها با استفاده از فن‌آوری‌ها و جاذب‌های جدید شده است. متداول‌ترین فن‌آوری‌های توسعه داده شده برای حذف اورانیم، شامل روش استخراج (استخراج با حلال-کروماتوگرافی استخراجی)، رسوب‌گیری (رسوب‌گیری شیمیایی و هم‌رسوبی)، تبادل یون، فلوتاسیون و جذب سطحی است. هر کدام از این روش‌ها مزیت‌ها و محدودیت‌های خاص خود را دارا است [۱-۵]. یکی از مهم‌ترین سازوکارها برای حذف اورانیم از آب‌های زیرزمینی فرایند جذب است. پارامترهای متفاوتی نظیر pH، غلظت اورانیم، قدرت یونی و حضور لیگاندهای کمپلکس‌کننده (مشخصات محلول آبی)، ترکیب جاذب، مساحت سطح آن، چگالی جای‌گاه‌های سطحی جذب در فصل مشترک محلول-جاذب (خصوصیت‌های جاذب) رفتار جذبی اورانیم در محلول‌های آبی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین پیش‌بینی تثبیت اورانیم و جلوگیری از انتقال آن در چنین محیطی بسیار سخت است [۶]. رفتار جذبی اورانیم در محیط‌های آبی وابسته به پارامتر pH است و با افزایش pH تا ۷ به دلیل تشکیل کمپلکس‌های کربناته‌ی اورانیم مقدار جذب آن به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد [۷]. کانی‌های رسی آنیونی (هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه) از جانشینی هم‌شکل^(۱) کاتیون‌های دو ظرفیتی با کاتیون‌های سه ظرفیتی در ترکیب بروکیت $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ به دست می‌آید. لایه‌های هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه دارای بار شبکه‌ای مثبت است و این بار شبکه‌ای مثبت به وسیله‌ی آنیون‌های جذب شده در فضای بین لایه‌ای خنثی می‌شود. هنگامی که کاتیونی سه ظرفیتی جانشین شده در ترکیب آلومینیم باشد کانی هیدروتالکیت به دست می‌آید [۸]. هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه یک گروه بسیار مهم از مواد لایه‌ای هستند که در حوزه‌های مختلفی نظیر تصفیه‌ی پس‌آب، پسمانداری مواد پرتوزا، حذف آنیون‌ها از پس‌آب‌ها، کودهای شیمیایی، عبور از صافی، کاتالیست‌ها، مبادله‌کننده‌های آنیونی و جاذب‌ها کاربرد دارد [۱۰-۱۱]. چندین روش برای ساخت هیدروکسیدهای دولایه‌ای وجود دارد. این روش‌ها شامل



۳. روش انجام آزمایش‌های جذب

برای بررسی اثر زمان تماس در فرایند جذب، بعد از تنظیم pH، محلول اولیه‌ی اورانیم با غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شده و در مدت زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۸۰، ۳۶۰، ۴۸۰، ۲۲۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه، در تماس با ۰/۱ گرم جاذب و با سرعت هم‌زنی ۲۲۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. برای بررسی اثر غلظت بر فرایند جذب؛ محلول‌های غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۳۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیم از محلول ذخیره تهیه و در pH ۳ و به مدت ۳ ساعت با ۰/۱ گرم جاذب در تماس قرار گرفته و مقدار جذب اورانیم تعیین شد.

برای بررسی اثر pH، ۵۰ میلی‌لیتر محلول اورانیم به غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر وارد ظروف پروپیلنی شد و pH آن‌ها توسط محلول‌های ۱ و ۰/۱ مولار HCL و NaOH روی مقدارهای ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۱ تنظیم و سپس ۰/۱ گرم جاذب اضافه شده و به مدت ۳ ساعت روی تکانه‌دهنده با تندی ۲۲۰ rpm قرار گرفت؛ محلول نهایی با استفاده از سانتریفوژ با تندی ۸۰۰۰ rpm در مدت زمان ۱۵ دقیقه از بخش جامد جدا شد، سپس محلول جدا شده از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ μm عبور داده شد. در نهایت غلظت اورانیم باقی‌مانده توسط دستگاه طیف-نورسنج واریان کری-۳^(۵) با استفاده از روش آرسنازو-III تعیین شد [۲۱].

پارامترهای ترمودینامیکی - تغییرات انتالپی (ΔH)، تغییرات آنتروپی (ΔS) و تغییرات انرژی آزاد (ΔG) - در شیوه‌های مهندسی بسیار مهم بوده و برای تعیین خودانگیختگی یک فرایند، تخمین زده و برآورد می‌شوند. مقدارهای ΔH و ΔS از روی شیب و عرض از مبدأ منحنی خطی $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ به دست می‌آیند. مقدار ΔG نیز از رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود. در این بررسی، پارامترهای ترمودینامیکی جذب از آزمایش در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سلسیوس چنین به دست آمد [۲۲]

$$K_c = \frac{C_{Ad}}{C_e} \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3)$$

گزارش می‌کند. در ادامه، قابلیت آن را در حذف اورانیم، به ویژه کمپلکس‌های آنیونی اورانیم شامل ترکیب‌های هیدروکسی و کربناته‌ی غالباً پایدار در شرایط قلیایی، از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار می‌دهد.

۲. بخش تجربی

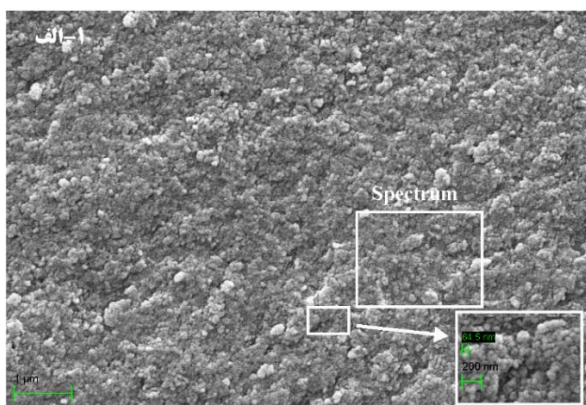
۱.۲ تهیه‌ی هیدروکسید دولابه‌ای منیزیم - آلومینیم

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم / آلومینیم به روش گرمایی و با افزایش تدریجی سدیم هیدروکسید ۱ مولار به محلول منیزیم و آلومینیم نیترات با نسبت مولاریته‌ی ۳:۱ Mg/Al تهیه شد. pH محیط فرایند در طول ساخت هیدروکسید لایه‌ای دوگانه در ۰/۱ ± ۹ ثابت نگه داشته شد. مخلوط برای مدت زمان ۴ ساعت به طور پیوسته تحت اتمسفر نیتروژن هم‌زده شده و مدت ۶ ساعت به آن زمان داده شد تا بلورهای هیدروکسید لایه‌ای دوگانه به طور کامل تشکیل شود. آن‌گاه با استفاده از سانتریفوژ با تندی ۸۰۰۰ rpm در مدت ۱۵ دقیقه، فاز جامد از محلول جدا و سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. جامد به دست آمده در دمای ۶۵ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت گرما داده شد. سپس با استفاده از آسیای سایشی مدل رچ^(۳) تا زیر ۸۰ میکرومتر پودر شده و برای استفاده در مرحله‌ی جذب در ظروف پروپیلنی نگه‌داری شد. در فرایند ساخت هیدروکسید لایه‌ای دوگانه با استفاده از روش هم‌رسوبی براساس مرجع‌های علمی مورد استفاده زمان کهنه شدن^(۴) ۱۰ ساعت در نظر گرفته شد؛ براساس نتیجه‌های گزارش شده توسط زائو و همکاران [۲۰] درجه‌ی بلورینگی کمینه‌ی نسبی مورد انتظار در این شرایط ۰/۸ است.

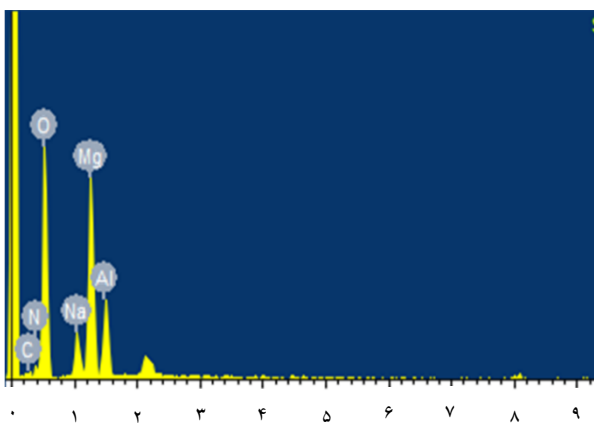
۲.۲ تهیه‌ی محلول‌های مورد نیاز

محلول ذخیره‌ی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیل نیترات، از انحلال پودر اورانیم نیترات $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ در آب بدون یون (حاوی ۲٪ نیتریک اسید) تهیه شد؛ سپس با رقیق‌سازی آن، محلول‌های با غلظت‌های اولیه مورد نیاز این مطالعه (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۳۰ میلی‌گرم بر لیتر) به دست آمد. برای تنظیم pH از محلول‌های ۱ و ۰/۱ مولار HCL و NaOH استفاده شد.

می‌شود ذره‌های کروی قابل مشاهده هستند. براساس نتیجه‌های گزارش شده در منابع علمی LDHهای ساخته شده به روش هم‌رسوبی غالباً به صورت کروی و از نظر بلوری بی‌شکل هستند [۲۵]. شکل ۱ ب تصویر طیف‌بینی پاشنده‌ی انرژی (EDS) (۶) نمونه‌ی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، اجزای اصلی تشکیل دهنده‌ی ترکیب به ترتیب فراوانی، منیزیم و آلومینیم است. شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) را برای جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، برای هیدروکسید لایه‌ای دو قله‌ی بازتابش متقارن و تیز در سطح‌های ۰۰۳ ($d=0.84 \text{ nm}$) و ۰۰۶ ($d=0.42 \text{ nm}$) مشاهده می‌شود. قله‌ی سطح ۰۰۳ مربوط به لایه‌های هیدروکسید در ساختار است.



(الف)



(ب)

شکل ۱. (الف) ریزنگاره‌ی میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) و (ب) تصویر طیف‌بینی پاشنده‌ی انرژی (EDS) نانو جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم/آلومینیم (Mg/Al-LDH).

در معادله‌های بالا، K_c ثابت تعادل، C_{Ad} مقدار تعادلی اورانیم جذب شده (mg L^{-1}) بر روی جاذب، C_e غلظت تعادلی اورانیم (mg L^{-1})، در محلول R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T دمای مطلق است.

۱.۳ تک‌دماهای جذب

مدل‌ها و معادله‌های تک‌دماهای تعادلی جذب؛ برای توصیف خاصیت‌های سطحی جاذب، ارایه‌ی دیدگاهی راجع به چگونگی فرایند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شوند. تک‌دماها هم‌چنین یک عامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده‌ی رابطه‌ی بین غلظت ماده جذب‌شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. در این مطالعه، از مدل‌های تک‌دمای جذب فروندلیچ [۲۳] و لانگمویر [۲۴] برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب اورانیم استفاده شد. تک‌دمای لانگمویر بر مبنای جذب تک‌لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده‌ی جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام جای‌گاه‌های جذب روی سطح جاذب است. تک‌دمای فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده‌ی جذب‌شونده روی جاذب است.

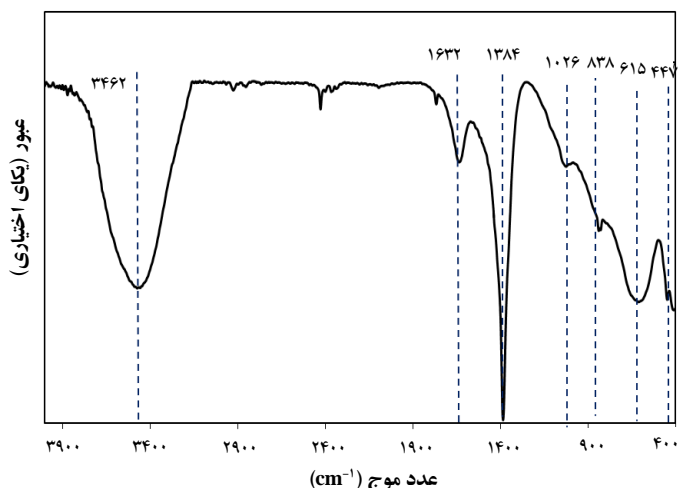
۲.۳ سینتیک جذب

معادله‌های سینتیکی به منظور تعیین میزان انتقال ملکول‌های ماده‌ی جذب‌شونده در یکای زمان و یا برای بررسی متغیرهای مؤثر بر فرایند جذب، مورد استفاده قرار می‌گیرند. در پژوهش حاضر از مدل‌های سینتیکی شبه درجه‌ی اول و شبه درجه‌ی دوم که بیش‌ترین استفاده را دارند، برای بررسی عامل‌های مؤثر بر سینتیک فرایند جذب اورانیم بر روی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه استفاده شد.

۴. یافته‌ها و بحث

۱.۴ مشخصه‌های جاذب

شکل ۱ الف، ریزنگاره‌ی میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) را برای جاذب هیدروکسید دو لایه‌ای ساخته شده نمایش می‌دهد. قطر نانوذره‌های هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی استفاده شده در این مطالعه ۶۴ تا ۷۷ نانومتر است. همان‌گونه که در تصویر مشاهده

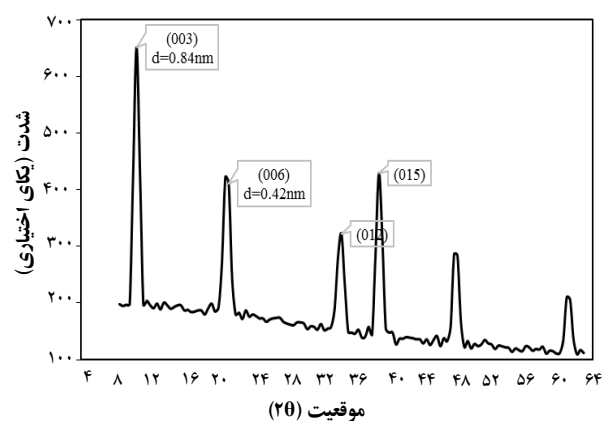


شکل ۳. طیف تبدیل فوریه- زیرقرمز (FT-IR) جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم/آلومینیم.

۲.۴ اثر زمان تماس و غلظت اولیه بر فرایند جذب یون‌های اورانیل

در شکل ۴ الف داده‌های جذب در زمان‌های تماس متفاوت نشان داده شده است. نتایج نشان داد که آهنگ جذب در لحظه‌های آغازین واکنش بسیار زیاد است و مرحله‌ی دوم جذب به کندی صورت می‌گیرد. جذب در مدت زمان ۳ ساعت به حالت تعادل می‌رسد. مشخص شد که افزایش زمان تماس در ورای ۳ ساعت تأثیری بر افزایش جذب ندارد. توالی یک فرایند جذب اولیه‌ی سریع و متعاقب آن جذب کندتر در مرحله‌ی دوم نشان می‌دهد که سازوکار جذب یون‌های اورانیل بر روی هیدروکسید دولایه‌ای منیزیم/آلومینیم شیمیایی است. یافته‌ها نشان داد که در ۱۵ دقیقه‌ی ابتدایی، منحنی شیب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. این حالت احتمالاً به علت وجود تعداد زیاد جای‌گاه‌های فعال و اشباع نشده‌ی جذب است. اما در ادامه با افزایش در ورای ۱۵ دقیقه، آهنگ جذب کند شده و در نهایت در مدت زمان ۳ ساعت به تعادل رسیده است که این ثابت ماندن ظرفیت جذب می‌تواند ناشی از پرشدن جای‌گاه‌های فعال روی سطح جاذب باشد.

شکل ۴ ب تغییرات ظرفیت جذب جاذب تهیه شده را به صورت تابعی از غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که هر چه غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل بیش‌تر باشد، ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد؛ یعنی افزایش غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل از ۱۰ به ۱۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، تأثیر مثبت روی ظرفیت جذب داشت که این افزایش ظرفیت جذب ممکن است ناشی از تجمع زیاد یون‌های اورانیل در اطراف جاذب و



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) جاذب.

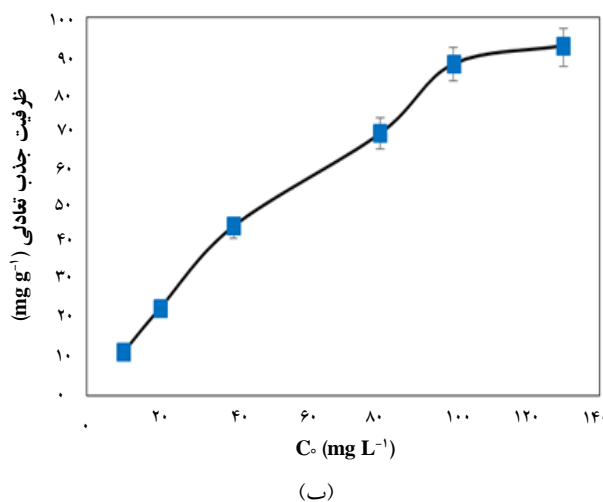
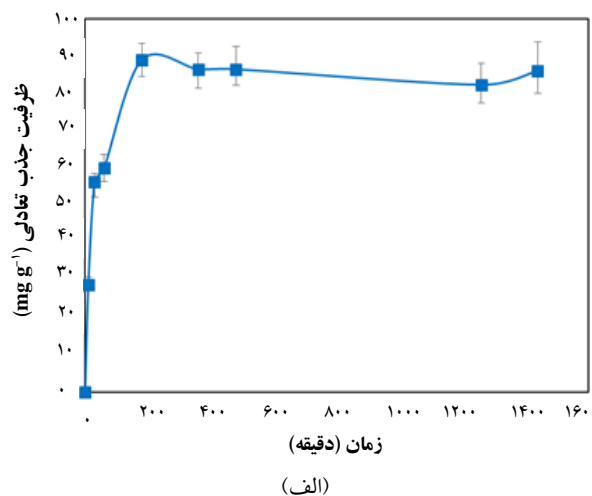
طیف تبدیل فوریه- زیرقرمز (FT-IR) هیدروکسید دو لایه‌ای منیزیم-آلومینیم در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نوارهای جذبی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل، ملکول‌های آب و ارتعاش‌های کششی پیوندهای M(II)-O، M(II)-O-M(III) در طیف قابل مشاهده‌اند. نوار جذبی شدید و پهن در محدوده‌ی ۳۷۰۰ تا 3200 cm^{-1} مربوط به کشش‌های نامتقارن و متقارن گروه‌های OH در لایه‌های هیدروکسیل (Mg/Al-OH یا Al-OH) و ملکول‌های آب شبکه‌ای و آب بین لایه‌ای است. نوار ضعیف مشاهده شده در 1632 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی (حالت تغییر شکل یافته‌ی H-O-H) (d H-O-H) ملکول‌های آب بین لایه‌ای در LDH است. نوار جذبی تیز و شدید نترات (NO_3^-) در 1384 cm^{-1} مشاهده می‌شود. حالت‌های تغییر شبکه Al-OH در 615 cm^{-1} حالت ارتعاشی گروه‌های OH و ملکول‌های آب در ۷۰۰ تا 1000 cm^{-1} و حالت ارتعاشی شبکه‌ای ناشی از نوارهای 447 cm^{-1} و 431 cm^{-1} و 447 cm^{-1} قابل مشاهده است [۲۶، ۲۷]. نوار جذبی مشاهده شده در 838 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Mg/Al-OH است.

برای تعیین جای‌گاه‌های بازی موجود در سطح جاذب از روش بوهم^(۷) استفاده شد. برای انجام این مهم، ۰/۱ گرم از جاذب تهیه شده به ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار HCl اضافه و به آن ۲۴ ساعت زمان داده شد تا تعادل برقرار شود. سپس سوسپانسیون صاف شده و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول به دست آمده با محلول ۰/۱ NaOH عیارسنجی شد. داده‌ها نشان داد که مقدار جای‌گاه‌های بازی موجود در سطح هیدروکسید دولایه‌ای منیزیم-آلومینیم سنتز شده 7.72 mmol/g است.

۴.۳ اثر pH محلول بر فرایند جذب اورانیم (VI)

شکل ۵ الف اثر pH بر ظرفیت جذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه برای یون‌های اورانیل را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود افزایش pH از ۳ تا ۵ اثر قابل توجهی بر جذب اورانیم در محلول ندارد اما با افزایش pH از ۵ تا ۹ جذب اورانیم موجود در محلول کاهش می‌یابد. با افزایش pH از ۹ تا ۱۱ میزان جذب اورانیم موجود در محلول افزایش می‌یابد. تغییرات در میزان جذب به گونه‌های اورانیم موجود در محلول مربوط می‌شود. شکل ۵ ب گونه‌های اورانیم پایدار در محلول را در محدوده‌ی pH از ۱ تا ۱۲ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های UO_2^{2+} آزاد، گونه‌ی غالب در pH‌های اسیدی تا ۵ است. با افزایش مقدار pH، یون اورانیل بیش‌تر هیدرولیز می‌شود و مجموعه‌ای از گونه‌های اورانیم هیدرولیز شده مانند UO_2OH^+ ، $(UO_2)_2(OH)_5^+$ و $(UO_2)_2(OH)_3^{+2}$ تشکیل می‌شود. در شرایط قلیایی ($pH > 7.5$) گونه‌های $(UO_2)_4(OH)_7^+$ ، $(UO_2)_2(OH)_7^-$ و $UO_2(OH)_3^-$ مشاهده می‌شود. نتیجه‌های مشابهی توسط برنهارد و همکاران گزارش شده است [۲۸]. در جو در اثر کربن دی‌اکسید موجود در هوا در شرایط قلیایی گونه‌های $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ و $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ در محیط تشکیل می‌شوند [۲۹]. هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه در گروه کانی‌های رسی قرار می‌گیرند که دارای بار شبکه‌ای مثبت هستند. بنابراین، این ترکیب‌ها می‌توانند تبادل آنیون‌های متعادل‌کننده‌ی بار شبکه‌ای نظیر NO_3^- و CO_3^{2-} با آنیون‌های موجود در محلول را انجام دهند. تغییرات جذب با pH نشان می‌دهد که پدیده‌ی غالب در جذب تشکیل پیوندها با گروه‌های هیدروکسی موجود در سطح هیدروکسیدهای دولایه‌ای و تشکیل کمپلکس درون کره‌ای است و کسر کم‌تری از آن به واکنش‌های تبادل آنیون‌ها و تشکیل کمپلکس برون کره‌ای مربوط می‌شود. با افزایش pH، مقدار OH^- در محلول افزایش می‌یابد و بار سطح منفی و منفی‌تر شده و با توجه به این که در محیط‌های قلیایی گونه‌های آنیونی اورانیم پایدار است مقدار جذب در pH ۹ تا ۶۹ میلی‌گرم بر گرم کاهش می‌یابد. با توجه به این که در این مقاله هدف اصلی تولید جاذبی برای حذف کمپلکس‌های آنیونی اورانیم از محلول‌های آبی است در ادامه تمام آزمایش‌ها در pH ۹ انجام شد.

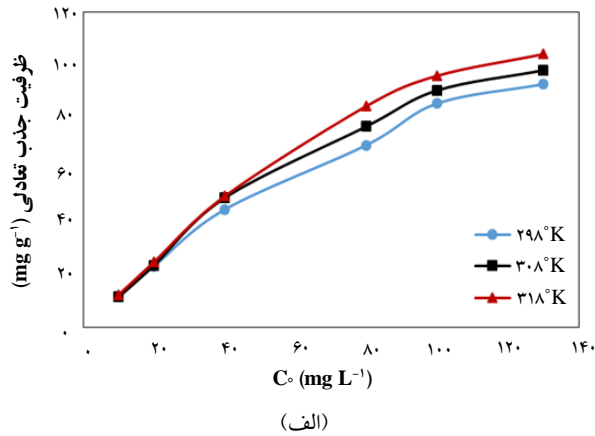
افزایش شانس برخورد باشد. با کاهش غلظت اولیه‌ی محلول پیش‌بینی می‌شود شانس برخورد یون‌های اورانیل با جاذب کاهش یافته و جذب کم‌تری رخ دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل در محلول ظرفیت جذب افزایش می‌یابد اما مقدر بازدهی جذب کاهش می‌یابد. دلیل کاهش بازدهی جذب با افزایش غلظت، جذب سریع یون‌های اورانیل بر روی تمامی جای‌گاه‌های در دسترس است و از این رو در غلظت‌های بالاتر جای‌گاه‌های کم‌تری برای اورانیم باقی‌مانده در محلول وجود دارد.



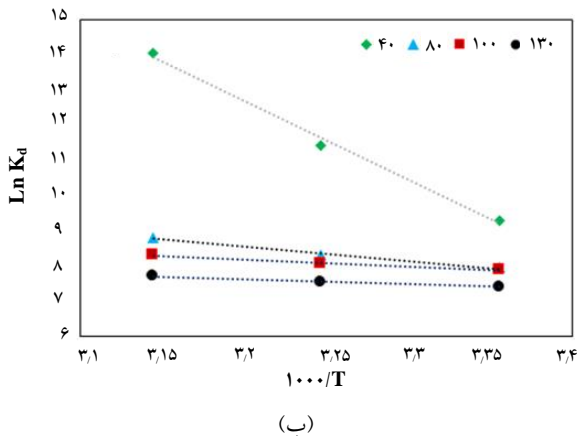
شکل ۴. الف) سینتیک فرایند جذب یون‌های اورانیل توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه، ب) تأثیر غلظت اولیه‌ی محلول یون‌های اورانیل بر روی ظرفیت جذب هیدروکسید دولایه‌ای برای یون‌های اورانیل [pH=۹، مقدار جاذب ۰٫۱ گرم و غلظت اولیه‌ی یون‌های اورانیل 100 mg L^{-1}].



مقدارهای منفی ΔG برای دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه‌ی سلسیوس در غلظت 130 mg g^{-1} به ترتیب برابر: $-19,35$ ، $-18,35$ و $-19,35$ است. این مطلب نشان‌دهنده‌ی این واقعیت است که واکنش به صورت خودبه‌خودی انجام پذیر است. مقدار مثبت $0,1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ برای ΔS نیز نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در سیستم و نیز افزایش جذب در اثر افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب است.



(الف)

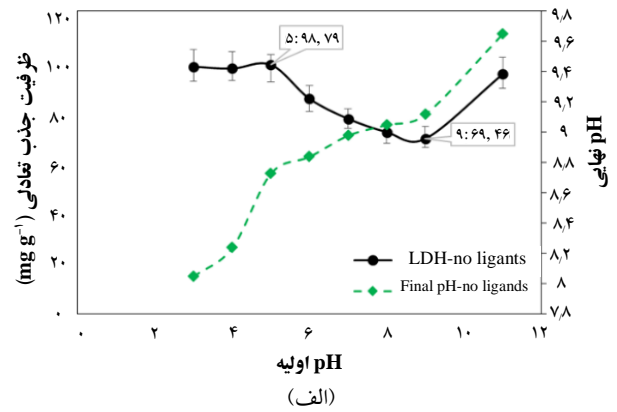


(ب)

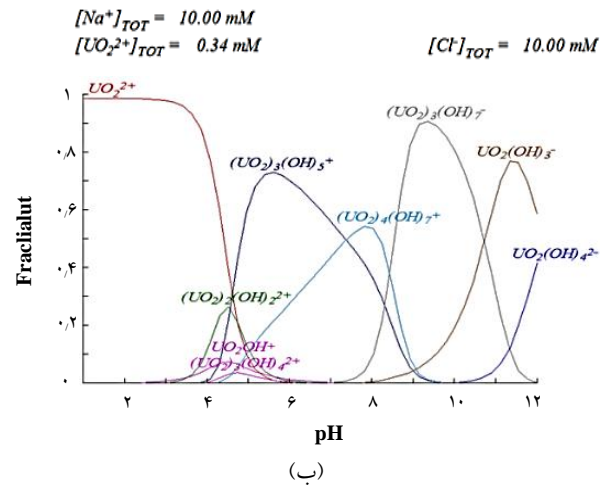
شکل ۶. الف) تأثیر دما بر روی کارایی فرایند جذب اورانیم به وسیله‌ی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم / آلومینیم (pH ۹، غلظت اولیه‌ی محلول اورانیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، (ب) نمودار خطی $\ln K_d$ در برابر $1000/T$ برای جذب سطحی اورانیم توسط هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم / آلومینیم.

جدول ۱. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب اورانیم به وسیله‌ی نانو جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم / آلومینیم

R ²	ΔG (kJ mol ⁻¹)			ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	غلظت (mg g ⁻¹)
	۳۱۸°K	۳۰۸°K	۲۹۸°K			
۰,۹۹	-۳۶,۸۱	-۲۹,۸۰	-۲۲,۷۹	۰,۷۰	۱۸۶,۱۹	۴۰
۰,۹۹	-۲۳,۲۱	-۲۱,۴۲	-۱۹,۶۳	۰,۱۸	۳۳,۶۸	۸۰
۰,۹۹	-۲۱,۹۶	-۲۰,۷۵	-۱۹,۵۳	۰,۱۲	۱۶,۶۸	۱۰۰
۰,۹۹	-۲۰,۳۶	-۱۹,۳۵	-۱۸,۳۵	۰,۱۰	۱۱,۶۱	۱۳۰



(الف)



(ب)

شکل ۵. الف) رابطه‌ی بین pH اولیه‌ی محلول و ظرفیت جذب جاذب برای یون‌های اورانیل [غلظت اولیه‌ی اورانیم (VI) ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان ۳ ساعت]، (ب) گونه‌های اورانیم (VI) در محلول [غلظت اولیه‌ی اورانیم $0,34 \text{ mM}$ ، قدرت یونی محلول، معادل $0,1$ مول بر لیتر $[\text{NaCl}]$].

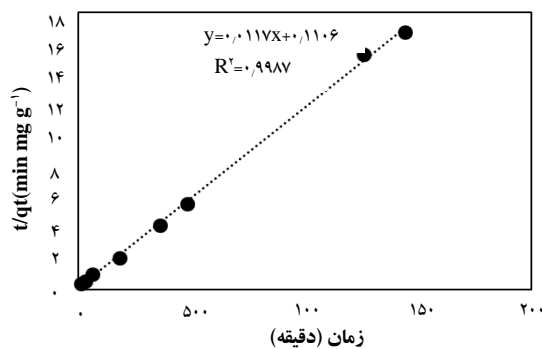
۴.۴ اثر دما بر کارایی فرایند جذب یون‌های اورانیل و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند

در شکل‌های ۶ الف و ۶ ب نتیجه‌های اثر دما بر کارایی فرایند جذب اورانیم نشان داده شده است. با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه‌ی سلسیوس، کارایی فرایند جذب اورانیم افزایش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن واکنش جذب به وسیله‌ی نانوجاذب است. مقدار به دست آمده برای q_e در غلظت 130 mg L^{-1} در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، $92,59 \text{ mg g}^{-1}$ و $104,03 \text{ mg g}^{-1}$ در دمای ۴۵ درجه‌ی سلسیوس است. با توجه به جدول ۱، مقدار مثبت ΔH در تمامی دماها، نشان‌دهنده‌ی این است که فرایند جذب اورانیم به وسیله‌ی هیدروکسید دولایه‌ای گرماگیر است و با افزایش درجه حرارت مقدار جذب افزایش می‌یابد.

در مدل تک‌دمای فروندلیچ، n شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) و K_F ظرفیت جذب جاذب برحسب $(\text{mg L}^{-1})^n (\text{mg g}^{-1})$ است. در این مدل، مقادارهای کم‌تر از یک n نشان‌دهنده‌ی جذب ضعیف و مقادارهای ۱ تا ۲ و ۲ تا ۱۰ به ترتیب بیان‌گر جذب به‌طور متوسط مشکل و مطلوب است. مقادارهای ضریب‌های n و K_F به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ شکل خطی $\text{Ln}q_e$ در برابر $\text{Ln}C_e$ تعیین می‌شوند. در این مطالعه برای دمای 308 K ضریب K_F به دست آمده 48.71 و ضریب n برابر 4.82 محاسبه شد؛ هم‌چنین $R^2 = 0.73$ به دست آمد (جدول ۲). داده‌های شکل‌های ۷ الف و ۷ ب نشان می‌دهند که مدل تک‌دمای لانگمویر، برای جذب اورانیم بر روی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم/آلومینیم مناسب‌تر است.

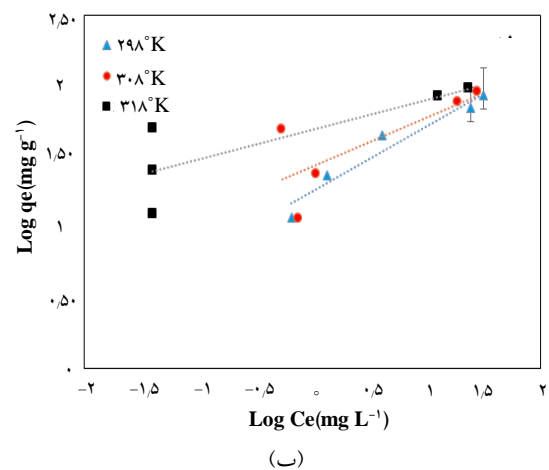
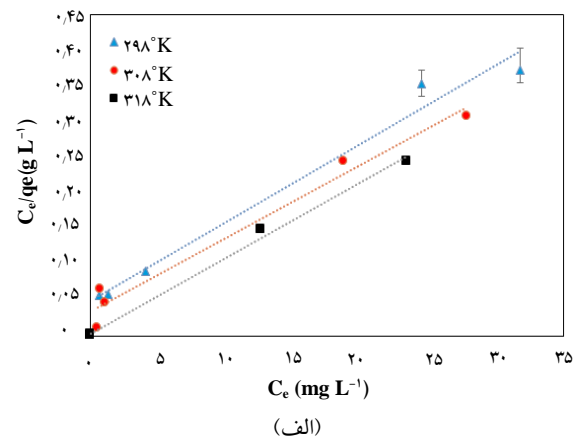
۶.۴ سینتیک جذب یون‌های اورانیل به‌وسیله‌ی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم/آلومینیم

در شکل ۸ مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم برای فرایند جذب توسط جاذب مورد بحث نشان داده شده است. مقادارهای پارامترهای سینتیکی فرایند جذب یون‌های اورانیل روی جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم/آلومینیم در جدول ۳ نمایش داده شده است. در این مطالعه، کاربرد سینتیک‌های جذب شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ظرفیت جذب محاسبه شده $(q_{e,cal})$ ، در این مدل تطابق کم‌تری با ظرفیت جذب تجربی $(q_{e,exp})$ دارد. هم‌چنین ضریب همبستگی به دست آمده برابر با 0.47 بود. با توجه به ظرفیت جذب محاسبه شده و مقایسه‌ی آن با ظرفیت جذب تجربی در مدل شبه مرتبه‌ی دوم و تطابق بیش‌تر آن‌ها با یک‌دیگر و هم‌چنین با توجه به ضریب همبستگی به دست آمده که برابر با 0.99 بود، مشخص شد که فرایند جذب، از سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کند.



شکل ۸. تطابق داده‌های جذب یون‌های اورانیل به‌وسیله‌ی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم/آلومینیم با سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم.

۵.۴ تک‌دمای جذب برای هیدروکسید دو لایه‌ای منیزیم/آلومینیم شکل‌های ۷ الف و ۷ ب، تک‌دمای لانگمویر و فروندلیچ را برای فرایند جذب نمایش می‌دهد. مدل‌ها و معادله‌های تک‌دمای تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب، ارایه‌ی دیدگاهی راجع به چگونگی فرایند جذب سطحی و تشریح داده‌های تجربی به کار برده می‌شود. تک‌دمای هم‌چنین یک عامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده‌ی رابطه‌ی بین غلظت ماده‌ی جذب‌شونده و ظرفیت جذب به حساب می‌آیند. در مدل تک‌دمای لانگمویر، ضریب‌های q_{max} و K_L به ترتیب از طریق عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e محاسبه می‌شوند. در این مطالعه، q_{max} به دست آمده براساس تک‌دمای لانگمویر در دمای 308 K برابر با 103.09 mg g^{-1} و ضریب K_L هم 1.21 به دست آمد؛ هم‌چنین $R^2 = 0.995$ تعیین شد (جدول ۲).



شکل ۷. الف) تک‌دمای لانگمویر، ب) تک‌دمای فروندلیچ برای جذب یون‌های اورانیل به‌وسیله‌ی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم/آلومینیم.

**جدول ۲.** داده‌های بررسی تک‌دماهای جذب یون‌های اورانیل با استفاده از هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم / آلومینیم

لانگمویر			فروندلیچ			دما
R^2	K_L ($L \text{ mg}^{-1}$)	q_{max} (mg g^{-1})	R^2	N	$K_F(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^n$	(کلوین)
۰,۹۸۸	۰,۱۸	۹۹,۰۱	۰,۹۴۴	۲,۳۰	۱۸,۲۰	۲۹۸
۰,۹۹۷	۱,۴۳	۱۰۳,۰۹	۰,۶۵۴	۲,۹۷	۲۶,۹۶	۳۰۸
۰,۹۹۵	۱,۲۱	۱۰۳,۰۹	۰,۷۳۴	۴,۸۲	۴۸,۷۱	۳۱۸

جدول ۳. ضریب‌های سینتیک شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم جذب یون‌های اورانیل به وسیله‌ی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم / آلومینیم

مدل سینتیک شبه مرتبه‌ی اول			مدل سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم			
$K_{(min^{-1})}$	$q_{e,cal}(\text{mg g}^{-1})$	R^2	$K_{(g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1})}$	$q_{e,cal}(\text{mg g}^{-1})$	R^2	$q_{e,exp}(\text{mg g}^{-1})$
۰,۰۰۲	۲۷,۹۳	۰,۴۷	۰,۰۰۱	۸۹,۵۲	۰,۹۹	۸۹,۰۱

هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم / آلومینیم در جذب کمپلکس‌های آنیونی یون‌های اورانیل از محلول‌های آبی (1.03 mg g^{-1})، این ترکیب رسی با بار شبکه‌ای مثبت می‌تواند برای حذف یون‌های اورانیل از پس‌آب‌های آلوده به اورانیم مورد استفاده قرار گیرد.

پی‌نوشت‌ها

1. Isomorphic
2. Mg/ AL- LDH
3. Retsch
4. Aging
5. Varian Cary 3
6. Energie Dispersive Spectroscopy
7. Boehm

۲.۴ بازایی یون‌های اورانیل

به منظور بازایی یون‌های اورانیل محلول‌های شستشوی یک مولار HNO_3 ، نیم مولار NaHCO_3 ، یک مولار NaCl و آب مقطر استفاده و میزان بازایی یون‌های اورانیل به ترتیب 74.33% ، 2.71% و 1.2% به دست آمد. یافته‌ها نشان می‌دهد که با شستشوی هیدروکسید دولایه‌ای منیزیم - آلومینیم با نیتریک اسید یک مولار مقدارهای قابل توجهی از یون‌های اورانیل جذب شده بازایی می‌شود.

۵. نتیجه‌گیری

در این مطالعه از هیدروکسید لایه‌ای دوگانه‌ی منیزیم - آلومینیم ($\text{Mg/Al}; 3:1$) به‌عنوان جاذب برای جذب یون‌های اورانیل از محلول‌های آبی استفاده شد. بالاترین کارایی جذب یون‌های اورانیل در pH ۵ مشاهده شد؛ هم‌چنین مشاهده شد که افزایش غلظت اولیه‌ی اورانیم باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود. بیش‌ترین مقدار جذب در ۱۵ دقیقه‌ی اول واکنش صورت می‌گیرد. بنابراین سازوکار جذب بر روی جاذب شیمیایی است. اثر افزایش دما بر واکنش به‌صورت افزایش کارایی جاذب نمایان شد که این نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب است. داده‌های تک‌دماهای جذب نشان داد که جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه از مدل لانگمویر، تبعیت می‌کند. در بررسی سینتیک جذب هم مشخص شد که فرایند جذب از مدل شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کند. با توجه به ظرفیت جذب قابل توجه



- [1] J. Lapka, A. Paulenova, M.Y. Alyapyshev, V. Babain, R. Herbst, J.D. Law, Extraction of uranium (VI) with diamides of dipicolinic acid from nitric acid solutions, *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology*, 97 (2009) 291-296.
- [2] T. Anirudhan, C. Bringle, S. Rijith, Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay, *Journal of environmental radioactivity*, 101 (2010) 267-276.
- [3] S. Xie, J. Yang, C. Chen, X. Zhang, Q. Wang, C. Zhang, Study on biosorption kinetics and thermodynamics of uranium by *Citrobacter freundii*, *Journal of Environmental Radioactivity*, 99 (2008) 126-133.
- [4] A. Rout, K. Venkatesan, T. Srinivasan, P.V. Rao, Liquid-liquid extraction of Pu (IV), U (VI) and Am (III) using malonamide in room temperature ionic liquid as diluent, *Journal of hazardous materials*, 221 (2012) 62-67.
- [5] A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of colloid and interface science*, 296 (2006) 434-441.
- [6] J.D. Prikryl, A. Jain, D.R. Turner, R.T. Pabalan, Uranium (VI) sorption behavior on silicate mineral mixtures, *Journal of Contaminant Hydrology*, 47 (2001) 241-253.
- [7] T.E. Payne, Uranium (VI) interactions with mineral surfaces: controlling factors and surface complexation modelling, 1999.
- [8] Q. Wang, D. O'Hare, Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets, *Chemical reviews*, 112 (2012) 4124-4155.
- [9] M. Othman, Z. Helwani, W. Fernando, Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review, *Applied Organometallic Chemistry*, 23 (2009) 335-346.
- [10] Q. Tao, B.J. Reddy, H. He, R.L. Frost, P. Yuan, J. Zhu, Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 869-875.
- [11] L. Lv, J. He, M. Wei, D. Evans, X. Duan, Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 119-128.
- [12] H.-W. Olf, L. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick, Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): characterization of the structural phases and anion exchange properties, *Applied clay science*, 43 (2009) 459-464.
- [13] S.A. Moaty, A. Farghali, R. Khaled, Preparation, characterization and antimicrobial applications of Zn-Fe LDH against MRSA, *Materials Science and Engineering: C*, 68 (2016) 184-193.
- [14] L. Tan, Y. Wang, Q. Liu, J. Wang, X. Jing, L. Liu, J. Liu, D. Song, Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material, *Chemical Engineering Journal*, 259 (2015) 752-760.
- [15] L. Zhong, X. He, J. Qu, X. Li, Z. Lei, Q. Zhang, X. Liu, Precursor preparation for Ca-Al layered double hydroxide to remove hexavalent chromium coexisting with calcium and magnesium chlorides, *Journal of Solid State Chemistry*, 245 (2017) 200-206.
- [16] R.-R. Shan, L.-G. Yan, K. Yang, S.-J. Yu, Y.-F. Hao, H.-Q. Yu, B. Du, Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 252 (2014) 38-46.
- [17] D. Zhao, S. Feng, H. Xuan, Y. Chen, Immobilization of uranium (VI) onto Mg₂Al layered double hydroxide: role of key geochemical parameters, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300 (2014) 1027-1037.



- [18] Y. Zou, X. Wang, F. Wu, S. Yu, Y. Hu, W. Song, Y. Liu, H. Wang, T. Hayat, X. Wang, Controllable Synthesis of Ca-Mg-Al Layered Double Hydroxides and Calcined Layered Double Oxides for the Efficient Removal of U(VI) from Wastewater Solutions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2016).
- [19] Y. Li, J. Wang, Z. Li, Q. Liu, J. Liu, L. Liu, X. Zhang, J. Yu, Ultrasound assisted synthesis of Ca-Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption, *Chemical engineering journal*, 218 (2013) 295-302.
- [20] R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu, Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline, *Fuel Processing Technology*, 81 (2003) 201-209.
- [21] S. Savvin, Analytical use of arsenazo III: determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements, *Talanta*, 8 (1961) 673-685.
- [22] A. Naghizadeh, S. Nasser, A. Rashidi, R.R. Kalantary, R. Nabizadeh, A. Mahvi, Adsorption kinetics and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes, *Water Science and Technology: Water Supply*, 13 (2013) 273-285.
- [23] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 141-147.
- [24] A. Singh, *Advanced x-ray techniques in research and industry*, IOS Press, 2005.
- [25] F.L. Theiss, *Synthesis and Characterisation of Layered Double Hydroxides and their Application for Water Purification*, in, Queensland University of Technology, 2012.
- [26] O.P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia, A.G. Souza Filho, J.A. de Paiva, J. Mendes Filho, Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 3058-3069.
- [27] H. Yi, S. Zhao, X. Tang, P. Ning, H. Wang, D. He, Influence of calcination temperature on the hydrolysis of carbonyl sulfide over hydrotalcite-derived Zn-Ni-Al catalyst, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 1492-1495.
- [28] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, H. Nitsche, Uranium speciation in waters of different uranium mining areas, *Journal of Alloys and Compounds*, 271-273 (1998) 201-205.
- [29] Z. Niu, Q. Fan, W. Wang, J. Xu, L. Chen, W. Wu, Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium (VI) to attapulgite, *Applied Radiation and Isotopes*, 67 (2009) 1582-1590.