



کاربرد جلبک قهوه‌ای پیش تصفیه شده با کلسیم کلرید برای حذف فلزهای سنگین از پس آب تأسیسات فرآوری شیمیایی اورانیم اصفهان

علیرضا کشتکار*^۱، فاطمه کفشگری^۲

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران - ایران

چکیده: پارامترهای فرایندی جذب زیستی فلزهای سنگین از پس آب تأسیسات فرآوری شیمیایی اورانیم اصفهان با استفاده از زیست جاذب سیستم‌سریا ایندیکا بررسی و میزان جذب فلزهای سنگین اورانیم، نیکل و مس، با استفاده از جلبک طبیعی، آماییده شده با محلول فرم‌آلدید و محلول CaCl_2 مطالعه و مشخص شد. جلبک آماییده شده با کلسیم کلرید، عملکرد بهتری نسبت به دو جاذب دیگر داشت. pH برابر ۵ و زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه به دست آمد. هم‌چنین سینتیک درجه‌ی دو بهترین تطابق با داده‌های آزمایشگاهی را داشت و مرحله‌ی واکنش شیمیایی مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی واکنش تشخیص داده شد. از طرفی با افزایش مقدار زیست جاذب، از میزان جذب بر واحد وزن جاذب کاسته شد. هم‌چنین تجزیه‌ی فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) نشان داد که دیگر فلزهای سنگین موجود در پس آب نیز بر روی جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید جذب می‌شوند. بررسی نتایج تجزیه‌ی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FTIR) قبل و بعد از تماس جاذب با پس آب نشان داد که گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین روی جاذب بیش‌ترین نقش را در جذب فلزهای سنگین از پس آب بر عهده داشته‌اند. هم‌چنین نتایج تخلخل‌سنجی (BET) حاکی از آن بود که جذب شیمیایی فلزهای سنگین منجر به تغییر ساختار زیست جاذب می‌شود.

کلیدواژه‌ها: جلبک قهوه‌ای، پس آب فرآوری اورانیم، حذف فلزهای سنگین، اورانیم، نیکل، مس

Application of Ca-Pretreated Brown Alga for Heavy Metals Removal from Esfahan Uranium Conversion Facility (UCF) Wastewater

A.R. Keshtkar*¹, F. Kafshgari²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran
2. Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14395-836, Tehran – Iran

Abstract: The effect of heavy metals biosorption process parameters from the Esfahan Uranium Conversion Facility (UCF) wastewater by *Cystoseira indica* biomass was determined. The sorption capacities of heavy metals (U, Ni, and Cu) were studied by untreated biomass, biomass treated by formaldehyde and biomass treated by calcium solution and was concluded that the biosorption performance of biomass treated by calcium solution was better than the other adsorbents. Furthermore, the pH of 5 and equilibrium time of 120 min were obtained as the optimum conditions. Also, the kinetic data were well fitted with the pseudo-second-order kinetic model and the chemical reaction step was recognized to be the controlled- rate step. On the other hand, the results showed that the biosorption capacity decreased by increasing the biomass concentration. Also, the XRF analysis showed that the other heavy metals in wastewater were adsorbed by the Ca-pretreated brown algae. The FTIR analysis of adsorbent before and after the contact with wastewater showed that the functional groups of hydroxyl, carboxyl and amin had the most important role in the heavy metal sorption. Also, the BET analysis showed that the chemical adsorption of heavy metals changed the cell wall structure of biomass.

Keywords: Brown Algae, Uranium Conversion Wastewater, Heavy Metals Removal, Uranium, Nickel, Copper

*email: akeshtkar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۱/۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۱۰/۲۵



۱. مقدمه

با توجه به گستردگی انواع پس‌آب‌های هسته‌ای و حضور انواع فلزهای سنگین در آن‌ها، برای تصفیه این پس‌آب‌ها از روش‌های مختلفی استفاده شده است. فن‌آوری‌های مرسوم برای کاهش آلودگی ناشی از فلزهای سنگین عموماً شامل یکی و یا ترکیبی از روش‌های تبخیر^(۱)، رسوب‌گذاری شیمیایی^(۲)، جذب سطحی^(۳)، تبادل یون^(۴) و فرایندهای غشایی^(۵) است [۱]. تصفیه‌ی پس‌آب واحدهای فرآوری شیمیایی اورانیم از دو دیدگاه زیست محیطی و اقتصادی دارای اهمیت است. غلظت نسبتاً بالای اورانیم در این پس‌آب‌ها ضرورت تصفیه‌ی آن را هم از جهت حفظ سلامت محیط زیست و هم به جهت ضرورت بازیابی اورانیم موجود در آن برای استفاده‌ی مجدد در فرایند تولید سوخت، روشن می‌سازد. یکی از روش‌های کارآمد و ارزان‌قیمت در این زمینه، استفاده از امکان جذب زیستی جلبک‌ها و به ویژه جلبک‌های قهوه‌ای است. پژوهش‌های انجام شده در مورد جذب زیستی، این روش را گزینه‌ی مناسبی برای حذف آلودگی فلزها از پس‌آب‌ها می‌داند. بعضی از انواع زیست‌جاذب‌ها می‌توانند اکثر فلزهای سنگین را جذب کنند در صورتی که بعضی دیگر، به صورت انتخاب‌پذیر، فقط یون‌های فلزی مشخصی را جذب می‌کنند [۱، ۲]. به طور خلاصه مزایای اصلی این فن‌آوری شامل مواردی نظیر داشتن بازده بالا در غلظت‌های پایین فلز، عملکرد در دامنه‌ی وسیعی از دما و pH، بازیابی آسان زیست‌جاذب‌ها، وجود منابع ارزان و در دسترس برای زیست‌توده‌ها، هزینه‌ی پایین فرایند جذب و بازیافت فلز، انتخاب‌پذیری بالا در جذب و عدم تولید لجن است [۱، ۳]. جلبک‌ها در دنیای امروزی مصارف و کاربردهای فراوانی دارند و در بسیاری از کشورها بخش عمده‌ای از اقتصاد را تشکیل می‌دهند. یکی از کاربردهای جلبک‌ها که اخیراً به آن پی برده‌اند، استفاده از آن‌ها به عنوان زیست‌جاذب برای حذف و بازیابی فلزهای سنگین از محلول‌های آبی است [۴]. هدف این پژوهش بررسی کارایی و توانایی روش مورد نظر در تصفیه‌ی پس‌آب تأسیسات فرآوری شیمیایی اورانیم (UCF) اصفهان است. عوامل مؤثر (pH، زمان تماس، غلظت جاذب، ...) بر جذب زیستی فلزهای سنگین از پس‌آب واقعی در سیستم ناپیوسته نیز بررسی و بحث شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱ آماده‌سازی جاذب

زیست‌جاذب مورد استفاده در این پژوهش از نوع جلبک قهوه‌ای با نام سیستوسریا ایندیکا^(۶) بود که از دریای عمان، ساحل چابهار تهیه شده بود. جلبک ابتدا توسط آب معمولی شسته، در نور آفتاب کاملاً خشک، و سپس در یک هاون آزمایشگاهی خرد، و با استفاده از الک‌های استاندارد دانه‌بندی شد (۱-۲mm). در ادامه، زیست‌توده با آب بدون یون برای حذف ماسه‌ها و دیگر ناخالصی‌ها شسته، و جهت خشک شدن به مدت ۸ ساعت در یک آون در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد و پس از خشک شدن دوباره دانه‌بندی (۱-۲mm) شد. برای تهیه‌ی جلبک‌های فرآوری شده با کلسیم کلرید ۰/۱ مولار و فرم‌آلدید ۱ مولار، ۱۰ گرم از جلبک طبیعی قبلاً آماده شده، در یک لیتر از هر یک از محلول‌ها ریخته، و به مدت ۲ ساعت داخل تکاننده با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه و در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده و سپس با آب دوبار تقطیر شده، به اندازه‌ی کافی شسته و بعد به مدت ۸ ساعت در یک آون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

۲.۲ روش آزمایش

آزمایش‌ها در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر پس‌آب واقعی و ۱ گرم بر لیتر زیست‌جاذب در دستگاه تکاننده-گرم‌کننده^(۷) با سرعت هم‌زدن ۲۰۰ و در مدت ۲ ساعت انجام شد.

ظرفیت جذب ماده‌ی حل شده (q) به صورت مقدار ماده‌ی جذب شده در یکای فاز جامد، چنین به دست می‌آید

$$q = V \cdot \frac{C_i - C_f}{W} \quad (1)$$

که در آن، q ظرفیت جذب ماده‌ی حل شده (mg/g)، V (لیتر) حجم محلول، C_f و C_i غلظت اولیه و باقی‌مانده‌ی جز حل شده (mg/L) در محلول و W مقدار جاذب (گرم) است.

**۳.۲ ویژگی‌های پس آب**

با توجه به این که بسیاری از پارامترهای مورد بررسی در آزمایش‌ها به ویژگی‌های پس آب بستگی دارد، لازم است در مرحله‌ی اول مشخصات دقیق پس آب به دست آید. دستگاهی که برای تجزیه‌ی محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، دستگاه پلاسما جفت شده‌ی القایی^(۸) (ICP) (مدل Liberty ۱۵۰ AX Turbo ساخت شرکت واریان) بود. در جدول ۱ مقدار عناصر موجود در پس آب تأسیسات فرآوری اورانیم اصفهان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود از فلزهای سنگین موجود در پس آب، فلزهای سنگین اورانیم، نیکل و مس بیشترین مقدار را دارا بودند. لذا در آزمایش‌های بعدی تنها این عناصر اندازه‌گیری شد.

جدول ۱. تجزیه‌ی عنصری پس آب تأسیسات فرآوری اورانیم اصفهان

عنصر	مقدار (mg L ⁻¹)
اورانیم	۲۸,۷۶
نیکل	۲۲,۱۲
مس	۱۲,۶۳
آهن	۰,۰۱
منگنز	۰,۰۲
سرب	۰,۰۵
کادمیم	۰
کلسیم	۲,۷۴
منیزیم	۰,۰۲

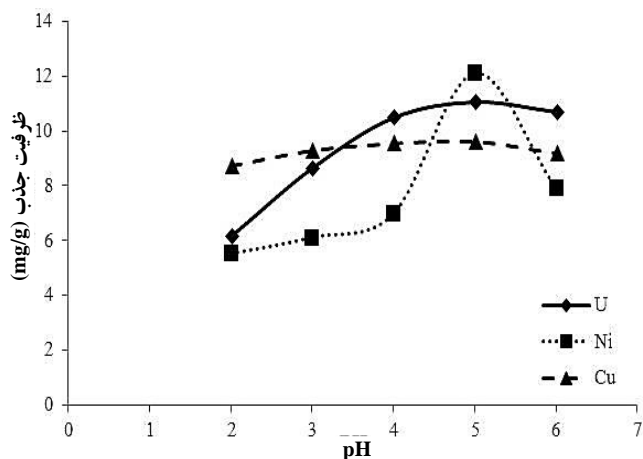
جدول ۲. میزان جذب سه یون فلزی موجود در پس آب UCF

عنصر فلزی	میزان جذب (mg g ⁻¹)	نوع جلبک استفاده شده
اورانیم	۷,۶۳	طبیعی
	۱۱,۰۶	فرآوری شده با کلسیم کلرید
نیکل	۵,۶۳	فرآوری شده با فرم‌آلدید
	۱۱,۱۴	طبیعی
مس	۱۲,۱۲	فرآوری شده با کلسیم کلرید
	۱۱,۲۱	فرآوری شده با فرم‌آلدید
	۵,۰۲	طبیعی
	۹,۶۱	فرآوری شده با کلسیم کلرید
	۶,۴۷	فرآوری شده با فرم‌آلدید

۳. نتایج و بحث**۱.۳ بررسی تأثیر آمایش جاذب**

جذب یون فلزی اساساً به فعل و انفعال فلز با گروه‌های عاملی سطح زیست جاذب ارتباط دارد. فرایندهای فیزیکی و شیمیایی که قبل از جذب روی جاذب انجام می‌شود، معمولاً ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد. روش‌های فیزیکی شامل فریز کردن، جوشاندن و حرارت دادن، در اتوکلاو قرار دادن و خرد کردن مکانیکی است. روش‌های شیمیایی شامل تماس با ترکیب‌های آلی و غیرآلی مختلف نظیر پتاسیم هیدروکسید، متانول، فرم‌آلدید، سود، نیتریک اسید، محلول کلسیم کلرید و غیره است [۵]. در این مطالعه، میزان جذب سه فلز اورانیم، نیکل و مس موجود در پس آب به وسیله‌ی جلبک قهوه‌ای خام و فرآوری شده با دو ماده‌ی شیمیایی کلسیم کلرید و فرم‌آلدید در دمای ۲۵°C بررسی شد. نتایج این بررسی در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که زیست جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید نسبت به دو جاذب دیگر، جذب بیش‌تری نشان داد. میزان جذب سه فلز اورانیم، نیکل و مس به ترتیب ۱۱,۰۶، ۱۲,۱۲ و ۹,۶۱ mg g⁻¹ بود. لذا، آزمایش‌های بعدی تنها با استفاده از زیست جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید انجام شدند.

یکی از دلایل افزایش میزان جذب جلبک آماییده شده با کلسیم کلرید نسبت به جاذب طبیعی و جلبک آماییده شده با فرم‌آلدید این است که در اثر این آمایش تقریباً تمامی کاتیون‌های فلزی مختلف متصل به گروه‌های عاملی و جای‌گاه‌های فعال موجود بر روی سطح جلبک با یون کلسیم جای‌گزین می‌شوند و از آنجایی که سازوکار غالب در فرایند جذب زیستی فلزهای سنگین به وسیله‌ی جلبک‌ها عمدتاً تبادل یونی است [۳]، میزان جذب در اثر اصلاح شیمیایی سطح جاذب با استفاده از این دو محلول افزایش می‌یابد. مطالعه‌های تجربی پیش از این انجام شده، به ویژه به وسیله‌ی ولسکی [۳] نیز بیان‌گر تأثیر مثبت اصلاح شیمیایی سطح جلبک با محلول‌های کلسیم کلرید نسبت به سایر مواد شیمیایی برای این منظور است.



شکل ۱. اثر pH بر میزان جذب اورانیم، نیکل و مس موجود در پس آب UCF به وسیله‌ی جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید.

۳.۳ اثر مقدار جاذب بر روی جذب فلزهای سنگین

به منظور بررسی اثر مقدار زیست جاذب بر روی جذب یون‌های فلزهای اورانیم، نیکل و مس موجود در پس آب، مقادیر مختلف ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ گرم بر لیتر جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در آزمایش‌های جذب به کار گرفته شد. طبق شکل ۲، با افزایش مقدار زیست جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافت به طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ گرم بر لیتر میزان جذب یون‌های اورانیم، نیکل و مس، به ترتیب، از 11.06 mg g^{-1} به 7.51 mg g^{-1} ، از 12.12 mg g^{-1} به 9.7 mg g^{-1} و از 9.61 mg g^{-1} به 6.39 mg g^{-1} کاهش یافت.

۴.۳ اثر زمان تماس بر روی جذب فلزهای سنگین

زمان تماس یکی از پارامترهای مؤثر در جذب زیستی است. مطالعه‌ها در مورد اثر پارامتر زمان بر میزان جذب نشان می‌دهد که عملیات جذب در دو مرحله صورت می‌گیرد: 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 جاذب، نفوذ یون فلزی از بین یون‌های جذب شده و اتصال به جای‌گاه‌های خالی باعث کندتر شدن عمل جذب می‌شود [۹، ۱۰]. برای بررسی تأثیر زمان تماس بر روی جذب فلزهای سنگین موجود در پس آب UCF، آزمایش‌ها در دمای محیط (25°C) و در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام شدند. در شکل ۳ نتایج آزمایش‌ها ارائه شده است. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود میزان جذب فلزهای

۲.۳ اثر pH بر روی جذب فلزهای سنگین

pH یکی از پارامترهای مهمی است که بر جذب زیستی فلزها تأثیر قابل ملاحظه‌ای می‌گذارد. تأثیر pH بر روی جذب فلزها توسط جلبک‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است و نتایج حاکی از آن است که pH‌های خیلی بالا و خیلی پایین منجر به کاهش میزان جذب می‌شوند [۶، ۷، ۸]. برای بررسی تأثیر pH، محلول‌هایی با pH اولیه‌ی ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ تهیه شد. تنظیم pH توسط دستگاه pH متر رقمی به انجام رسید. نتایج این بررسی (شکل ۱) نشان داد که بیش‌ترین میزان جذب برای جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در pH حدود ۵، pH طبیعی خود پس آب، و به ترتیب، 11.06 ، 12.12 و 9.61 mg g^{-1} برای سه فلز اورانیم، نیکل و مس بود. بنابراین pH بهینه برای جذب فلزهای سنگین از پس آب برابر ۵ است.

همان‌طور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود در pH‌های پایین‌تر از ۵ میزان جذب تمامی فلزهای سنگین مورد مطالعه کم است. دلیل این امر آن است که در pH‌های پایین (حدود ۲ تا ۳) یون‌های H^+ و H_2PO_4^- یون غالب در محیط هستند. این یون‌ها قادرند جانشین یون‌های تک ظرفیتی یا دو ظرفیتی موجود در سطح جاذب شوند. یعنی در pH‌های پایین برخی از جای‌گاه‌های پیوندی، در دسترس یون‌های فلزی نیستند. به عبارت بهتر یون‌های H^+ و H_2PO_4^- موجود در محیط رقیبی برای کاتیون‌های موجود در محلول برای اشغال جای‌گاه‌های پیوندی هستند. با افزایش pH میزان جذب افزایش می‌یابد زیرا با افزایش pH غلظت یون‌های H^+ و H_2PO_4^- کم‌تر شده و یون‌های فلزی، یون‌های غالب در محیط می‌شوند. بنابراین اثر رقابتی یون‌های H^+ و H_2PO_4^- کاهش یافته و میزان جذب یون‌های فلزی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش pH محلول، بار سطحی جاذب نیز تغییر می‌کند. زیرا با افزایش pH اکثر گروه‌های عاملی موجود روی سطح جاذب تجزیه شده و بار سطحی جاذب منفی می‌شود. به عنوان مثال، بیش‌ترین میزان تفکیک گروه عاملی کربوکسیل در محدوده‌ی pH بین ۴٫۵ تا ۵٫۵ اتفاق می‌افتد و از آنجایی که این گروه عاملی جزو مهم‌ترین و اصلی‌ترین گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جلبک قهوه‌ای است با افزایش pH محلول، بار سطحی جاذب منفی‌تر شده و در نتیجه جذب کاتیون‌های فلزی بر روی جاذب افزایش می‌یابد. در pH‌های بالاتر از ۷ ممکن است گونه‌های نامحلول فلزی تشکیل شود و میزان انحلال‌پذیری یون‌های فلزی کاهش یابد.



جای گاه‌های داخلی جاذب پرسیانند، به علت وجود مقاومت‌های انتقال جرم داخلی، سرعت جذب کاهش می‌یابد. هم‌چنین مشاهده می‌شود که پس از گذشت مدت زمان فقط ۳۰ دقیقه میزان جذب اورانیم، نیکل و مس به ترتیب به ۷۹/۸، ۸۰ و ۸۷/۱ درصد مقدار جذب تعادلی خود می‌رسد.

۵.۳ سینتیک جذب

به منظور پژوهش در مورد سازوکار جذب زیستی و مشخص ساختن مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی عمل جذب (انتقال جرم یا واکنش شیمیایی) از مدل‌های سینتیکی استفاده می‌شود. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم از انواع مدل‌هایی‌اند که در آن‌ها واکنش شیمیایی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی فرایند جذب است و در فرایندهای جذب زیستی به طور گسترده استفاده می‌شوند. معادله شبه مرتبه‌ی اول لاگرگرن چنین است [۶]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (2)$$

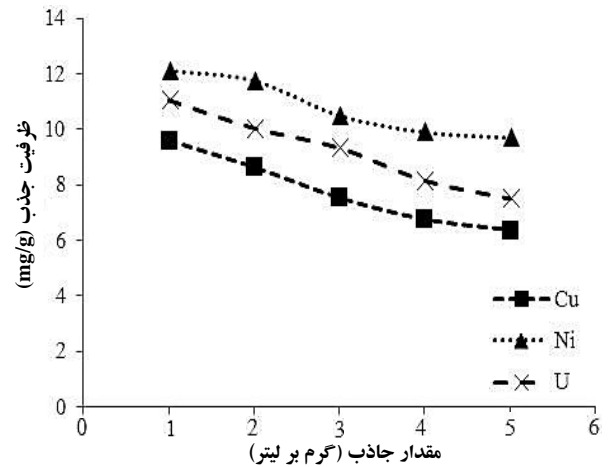
که در آن، t (min) زمان، q_t (mg/g) ظرفیت جذب در زمان t و k_1 (min⁻¹) ثابت معادله‌ی درجه یک است.

در معادله‌ی شبه مرتبه‌ی اول، شدت پر شدن جای گاه‌های جاذب متناسب با تعداد جای گاه‌های خالی و نیروی محرکه، خطی در نظر گرفته می‌شود. پارامترهای k_1 و q_{eq} از رسم نمودار خطی $\log(q_{eq} - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آیند.

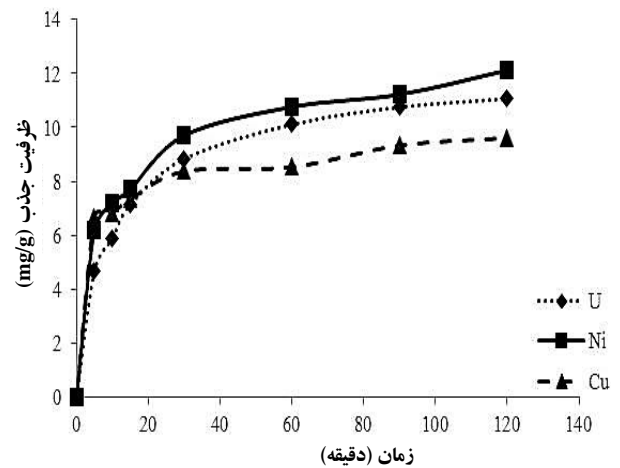
معادله‌ی شبه مرتبه‌ی دوم براساس ظرفیت تعادلی است و در آن شدت پر شدن جای گاه‌های جاذب متناسب با مربع تعداد جای گاه‌های خالی فرض می‌شود. معادله‌ی شبه مرتبه‌ی دوم این است [۶]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$

که در آن، t (min) زمان و k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ثابت معادله‌ی درجه دوم است. پارامترهای k_2 و q_{eq} از رسم نمودار خطی t/q_t بر حسب t به دست می‌آیند. مقدارهای پارامترهای معادله‌های سینتیکی درجه‌ی اول و درجه‌ی دوم برای سه فلز اورانیم، نیکل و مس در دمای ۲۵°C در جدول ۳ ارایه شده است.



شکل ۲. اثر مقدار زیست جاذب بر میزان جذب یون‌های اورانیم، نیکل و مس موجود در پس آب.



شکل ۳. اثر زمان تماس بر جذب زیستی یون‌های اورانیم، نیکل و مس موجود در پس آب در دمای محیط.

سنگین پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه به یک مقدار تقریباً ثابت رسیده است؛ با توجه به این که در انتهای منحنی‌های زمانی رسم شده در شکل ۳ هنوز شیب کمی دیده می‌شود لذا زمان تعادل فرایند جذب تقریباً معادل ۱۲۰ دقیقه است. همان‌طور که می‌دانیم در طراحی واحدهای تصفیه‌ی پس آب، زمان تعادل پارامتر مهمی است زیرا ابعاد رآکتورهای مورد نیاز به این پارامتر وابسته بوده و هر چه زمان تعادل کم‌تر باشد، ابعاد رآکتور کوچک‌تر خواهد بود. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، در شروع فرایند به علت این که تمامی جای گاه‌های فعال سطحی جاذب آزاد است، یون‌های فلزی به سرعت جذب می‌شوند اما با گذشت زمان از آن‌جا که یون‌های فلزی باید خود را به سطح



جدول ۳. پارامترهای سینتیکی جذب

یون فلزی	$q_{eq,exp}$	مدل شبه مرتبه‌ی اول	مدل شبه مرتبه‌ی دوم
اورانیم	۱۱,۰۶	q_1 ۷,۰۴	q_2 ۱۱,۸۹
		K_1 ۰,۰۳۴	K_2 ۰,۰۰۸
		R^2 ۰,۹۹۵	R^2 ۰,۹۹۹
نیکل	۱۲,۱۲	q_1 ۵,۹۰	q_2 ۱۲,۶۱
		K_1 ۰,۰۲۲	K_2 ۰,۰۰۹
		R^2 ۰,۹۶۵	R^2 ۰,۹۹۶
مس	۹,۶۱	q_1 ۲,۹۳۲	q_2 ۱۲,۳۶
		K_1 ۰,۰۱۶	K_2 ۰,۰۲۳
		R^2 ۰,۹۳۶	R^2 ۰,۹۹۷

جدول ۴. خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب طبیعی، جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید قبل و بعد از تماس با پس آب

خواص فیزیکی جاذب	جاذب طبیعی	جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید قبل از تماس با پس آب	جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید بعد از تماس با پس آب
رطوبت (%)	۰,۷۷	۰,۸۹	۰,۸۵
چگالی ($g\ cm^{-3}$)	۱,۰۹۲	۱,۱۱۲	-
حجم حفره‌ها ($cm^3\ g^{-1}$)	$۴,۶۱۴ \times 10^{-3}$	$۵,۲۵۹ \times 10^{-3}$	$۱,۴۴ \times 10^{-3}$
اندازه‌ی حفره‌ها (nm)	۴,۶۳۵	۲,۸۷۱	۴,۶۹
تخلخل (%)	۰,۵۰۴	۰,۵۸۵	-
سطح مخصوص ($m^2\ g^{-1}$)	۲,۰۶۵	۳,۶۷۱	۱,۰۰۲

به منظور مطالعه‌ی بیش‌تر سازوکار جذب، از طیف تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FTIR) نیز استفاده شد. طیف نمایی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز ابزاری مفید برای مطالعه‌ی سازوکار جذب زیستی است [۳]، لذا تعدادی از پژوهش‌گران از آن برای بررسی سازوکار جذب زیستی فلزها استفاده کرده‌اند [۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴]. تقریباً تمامی ترکیب‌هایی که پیوند کووالانسی دارند؛ اعم از آلی یا معدنی، بسامدهای متفاوتی از امواج الکترومغناطیسی را در ناحیه‌ی مادون قرمز طیف، جذب می‌کنند. مشخص می‌شود که می‌توان از این تحلیل برای تعیین سازوکار جذب یون‌های موجود در پس آب به وسیله‌ی زیست جاذب مورد نظر استفاده نمود. بنابراین، جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید قبل و بعد از تماس با پس آب مورد تجزیه‌ی طیفی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز قرار گرفت (شکل ۴).

با توجه به طیف تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در قبل از تماس با پس آب می‌توان وجود نوارهایی را در نواحی $3471\ cm^{-1}$ که در محدوده‌ی نوارهای گروه هیدروکسیل (OH-) و گروه‌های آمید (NH₂-) است مشاهده نمود. هم‌چنین نوار اطراف قله‌ی $2369\ cm^{-1}$ را می‌توان به ارتعاشات کششی گروه‌های (NH⁺، -NH₃⁺، -NH) جاذب نسبت داد. علاوه بر آن نوارهای جذب در محدوده‌ی 1656 و $1062\ cm^{-1}$ را می‌توان، به ترتیب، به گروه‌های کربوکسیل (C=O-) و (C-O) از دسته‌ی، الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها نسبت داد. از مقایسه‌ی طیف تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در بعد از تماس با پس آب با جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در قبل از تماس با پس آب مشاهده می‌شود که نوار مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین به $3482\ cm^{-1}$ منتقل شده است، هم‌چنین

از مقایسه‌ی ضریب رگرسیون (R^2) نتیجه می‌شود که سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم توصیف بهتری از جذب را نشان می‌دهد. بنابراین واکنش شیمیایی، کنترل‌کننده‌ی عملیات جذب است و می‌توان شدت پر شدن جای‌گاه‌های جاذب را متناسب با مربع تعداد جای‌گاه‌های خالی جاذب در نظر گرفت. هم‌چنین با توجه به داده‌های جدول ۳ ثابت معادله‌ی شبه مرتبه‌ی دوم برای سه فلز اورانیم، نیکل و مس، به ترتیب، $0,008$ ، $0,009$ و $0,023\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ است. علاوه بر آن مقدار q که از سینتیک درجه‌ی دوم به دست آمده است، به q تجربی بسیار نزدیک است.

۶.۳ ویژگی‌های جاذب و سازوکار جذب

به منظور توصیف بهتر خواص شیمیایی و فیزیکی جاذب‌ها از تخلخل‌سنجی^(۹) (BET) استفاده شده است. تخلخل‌سنجی با استفاده از جذب چند لایه توسط گاز ازت، توصیف دقیقی از سطح جاذب را فراهم می‌آورد. این روش فهرست دقیقی از خواصی چون حجم حفره، مساحت سطح ویژه، اندازه‌ی حفره‌ی جاذب را نشان می‌دهد. نتایج تخلخل‌سنجی در جدول ۴ ارائه شده است.

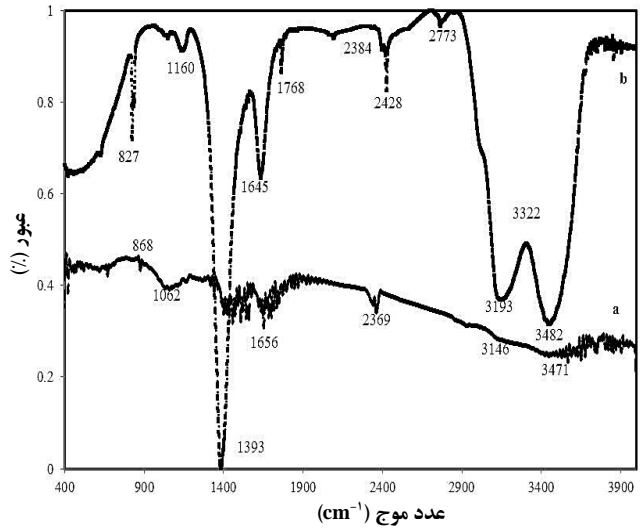
همان‌طور که از نتایج پیدا است، سطح مخصوص جاذب و حجم حفره‌ها برای جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید، بر اثر تماس با پس آب، به ترتیب، از 3671 به $1002\ m^2\ g^{-1}$ و 5259 به $144\ cm^3\ g^{-1}$ کاهش یافته است. در نتیجه جذب شیمیایی پس آب باعث تغییر ساختار زیست جاذب شده است.



افزایش یافته است. علاوه بر این از نتایج جدول ۵ مشاهده می‌شود که سایر عنصرهای سنگین موجود در پس آب نظیر سرب، مولیبدن، آلومینیم و روی نیز قابلیت جذب توسط این جلبک را دارند زیرا درصد وزنی این عنصرهای سنگین در پس آب فرآوری شده با کلسیم کلرید پس از تماس با جلبک افزایش یافته است.

جدول ۵. نتایج تجزیه‌ی فلوتورسانی پرتو ایکس جاذب طبیعی، جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در قبل و بعد از تماس با پس آب

ترکیب / عنصر	درصد وزنی	
	جاذب طبیعی	جاذب فرآوری شده
Al_2O_3	۲,۹۰	۲,۵۰
MoO_4	۰,۰۴	۰,۱۸
PbO	-	۰,۰۳
Zn	۰,۱	۰,۰۹
CaO	۲۹,۹	۵۵,۱
Cl	۰,۳	۵,۰۴
Cr_2O_3	۰,۰۰	۰,۰۴
Cu_2O	۰,۰۶	۰,۰۸
Fe_2O_3	۱,۵۰	۲,۳۰
GaO	۰,۰۰	۰,۰۱
GeO_2	۰,۰۰	۰,۰۰
Br	۰,۳۰	۰,۳۰
I	۰,۴۵	۰,۰۵
K_2O	۲۰,۱۰	۰,۲۰
MgO	۲,۸۰	۰,۰۰
MnO	۰,۳۰	۰,۰۵
MoO_2	۰,۰۴	۰,۰۰
Na_2O	۰,۰۰	۲,۱۰
Nb_2O_5	۰,۰۰	۰,۰۰
NiO	۰,۰۰	۰,۰۰
P_2O_5	۱,۲	۱,۵۰
Rb_2O	۰,۰۰	۰,۰۰
Sc_2O_3	۰,۲۰	۰,۴۰
SiO_2	۲,۷۰	۳,۵۰
SnO	۰,۰۰	۰,۰۰
SO_3	۳۱,۹۰	۲۹,۱۰
Sr	۲,۵۰	۱,۰۰
Ta_2O_5	۰,۰۰	۰,۰۰
TeO_2	۰,۰۰	۰,۰۰
TiO_2	۰,۱۰	۰,۱۰
U_2O_3	۰,۰۰	۰,۰۰



شکل ۴. طیف تبدیل فوری زیر قرمز (FTIR) جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید قبل از تماس با پس آب (a) جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید بعد از تماس با پس آب (b).

نوار مربوط به گروه‌های کربوکسیل ($-C=O$) و ($C-O$) به محدوده‌های ۱۶۴۵ و ۱۱۶۰ انتقال پیدا کرده‌اند. این تغییر موقعیت قله‌ها نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی هیدروکسیل، آمین و کربوکسیل بیش‌ترین سهم را در سازوکار جذب فلزات سنگین دارا هستند.

طیف‌سنجی فلوتورسانی پرتو ایکس (XRF)، یک روش تجزیه‌ی دستگامی نیمه کمی دیگری است، که در آن از طیف نشری پرتو ایکس برای انجام تجزیه‌ی عنصری به صورت کیفی و نیمه کمی نمونه‌های معدنی مانند نمونه‌های زمین‌شناسی، کانی‌ها، سنگ‌ها، شیشه، سیمان، سرامیک‌ها، آلیاژهای فلزی و غیره استفاده می‌شود. در جدول ۵ نتایج تجزیه‌ی فلوتورسانی پرتو ایکس جاذب طبیعی، جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در قبل و بعد از تماس با پس آب آورده شده است. براساس اطلاعات این جدول فرایند آمایش جلبک با محلول کلسیم کلرید به خوبی انجام شده است زیرا درصد وزنی یون کلسیم از ۲۹,۹ در جاذب طبیعی به ۵۵,۱ در جاذب آمایده شده با محلول کلسیم کلرید افزایش یافته است. از طرفی از مقایسه‌ی نتایج تجزیه‌ی جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید در قبل و بعد از تماس با پس آب مشاهده می‌شود که عنصرهای سنگین اورانیم، نیکل و مس به خوبی جذب جاذب شده‌اند، زیرا درصد وزنی آن‌ها، به ترتیب، از ۰,۶۷ به ۰,۰۰، از ۲,۵۹ به ۰,۱۰ و از ۱,۳۳ به ۰,۰۰



پی‌نوشت‌ها

۱. Evaporation
۲. Chemical Precipitation
۳. Adsorption
۴. Ion Exchange
۵. Membrane Processes
۶. *Cystoseira indica*
۷. Incubator-Shaker
۸. Inductively Coupled Plasma
۹. Brunauer-Emmett-Teller

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جذب فلزهای سنگین (اورانیم، نیکل و مس)، بر روی جلبک طبیعی، جلبک آماییده شده با محلول فرم‌آلدید و محلول کلسیم کلرید مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که جلبک آماییده شده با کلسیم کلرید عملکرد بهتری نسبت به دو جاذب دیگر دارد.

اثر عامل pH بر میزان جذب سه فلز (اورانیم، نیکل و مس) موجود در پس‌آب در محدوده‌ی pH بین ۲ تا ۶ و در دمای ۲۵°C بررسی، و بیش‌ترین میزان جذب این عناصر در pH برابر ۵ به دست آمد. نتایج بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب بیان‌گر این مطلب است که با افزایش زمان تماس ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. بیش‌ترین میزان جذب در ۳۰ دقیقه‌ی اول تماس انجام شد، به طوری که پس از گذشت تنها ۳۰ دقیقه میزان جذب اورانیم، نیکل و مس، به ترتیب، به ۷۹٫۸، ۸۰ و ۸۷٫۱ درصد مقدار جذب تعادلی خود رسید. هم‌چنین میزان جذب بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه تقریباً ثابت شده و به مقدار تعادلی خود رسید.

به منظور تحلیل داده‌های سینتیکی جذب، از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم استفاده شد. نتایج نشان داد که، مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی داشت. بنابراین می‌توان شدت پر شدن جای‌گاه‌های جاذب را متناسب با مربع تعداد جای‌گاه‌های خالی در نظر گرفت.

بررسی اثر مقدار جاذب بر روی میزان جذب نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ گرم بر لیتر میزان جذب یون‌های اورانیم، نیکل و مس به ترتیب از ۱۱٫۰۶ به ۷٫۵۱ mg g⁻¹، از ۱۲٫۱۲ به ۹٫۷ mg g⁻¹ و از ۹٫۶۱ به ۶٫۳۹ mg g⁻¹ کاهش یافت.

نتایج طیف‌نمایی تبدیلی فوریه‌ی زیر قرمز جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید قبل و بعد از تماس جاذب با پس‌آب نشان داد که گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین بیش‌ترین نقش را در جذب فلزهای سنگین دارا هستند. نتایج تجزیه‌ی فلئوئورسانی پرتو ایکس جاذب طبیعی، جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید قبل و بعد از تماس با پس‌آب نشان داد که فرایند آمایش جلبک با کلسیم کلرید به خوبی انجام شده و جاذب فرآوری شده با کلسیم کلرید به خوبی عنصرهای سنگین موجود در پس‌آب را جذب نمود.



مرجع‌ها

1. S.S. Ahluwalia, D. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 2243–2257.
2. 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).
3. B. Volesky, Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., Canada (2003).
4. R. Dabbagh, Biosorption and bioaccumulation of cesium-137 and strontium-90 by isolated and purified cyanobacteria and dried biomass of brown algae, Phd Dissertation, Environmental Engineering Department, University of Tehran (2006).
5. J. Wang, C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Advances*, 27 (2009) 195–226.
6. C.C.V. Cruz, A.C.A. Costa, C.A. Henriques, A.S. Luna, Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum Sp. Biomass*, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 249-257.
7. P. Kaewsarn, Q. Yu, Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pretreated biomass of marine algae *Padina Sp*, *Environ Pollut*, 112 (2001) 209-213.
8. A. Sari, M. Tuzen, Biosorption of Cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies, *J Hazard Mater*, 157 (2008) 448-454.
9. S. Schliewer, Multi-metal ion exchange in biosorption, Department of Chemical Engineering: McGi University, Montreal, Canada, (1996) 14.
10. Christian Brother University, Lecture Note (2004).
11. 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, *Biodeterioration & Biodegradation*, 62 (2008) 195-203.
12. 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 (2006) 132-136.
13. G.C. Panda, S.K. Das, A.K. Guha, Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62 (2008) 173–179.
14. 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 (2004) 131-141.