

حذف اورانیم (VI) از محلول‌های آبی با ایجاد کمپلکس اورانیم بنزامید با استفاده از نانوکامپوزیت $AC_Fe_3O_4$

زهره اکبری جونوش^۱، مهدی فرزادکیا^{۲*}، سیمین ناصری^۳، حمیدرضا مهاجرانی^۴، علی اسرافیلی دیزجی^۵، یوسف دادبان شهامت^۶

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۹/۰۱

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۶/۰۳

چکیده

زمینه و هدف: با استفاده روزافزون از صنعت هسته‌ای نگرانی‌ها درباره حضور اورانیم در محیط‌زیست و اثر آن بر سلامت انسان‌ها افزایش یافته است. اورانیم یک فلز سنگین رادیواکتیو با نیمه عمر طولانی است که دارای دو سمیت شیمیایی و رادیو اکتیوی است. در این تحقیق از تشکیل کمپلکس اورانیم بنزامید جهت حذف اورانیم در محلول‌های آبی توسط نانوکامپوزیت $AC_Fe_3O_4$ استفاده شده است. روش بررسی: ابتدا جاذب $AC_Fe_3O_4$ توسط روش هم رسوبی سنتز گردید. طراحی کلیه آزمایش‌ها نیز به صورت یک فاکتور در زمان انجام گرفت. سپس مقدار بهینه pH ، زمان تماس و میزان جاذب تعیین گردید. در نهایت تأثیر غلظت اولیه بنزامید و مدل ایزوترمی و سینتیکی داده‌ها در پساب سنتتیک بررسی شد. خصوصیات فیزیکی جاذب نیز توسط آنالیز SEM و $FTIR$ تعیین گردید. یافته‌ها: آنالیز SEM و $FTIR$ تاییدکننده پوشیده شدن سطح کربن فعال با نانو ذرات Fe_3O_4 و مغناطیسی شدن جاذب بودند. نقاط بهینه فرایند جذب در: pH برابر با ۶، زمان تماس 30 min و دوز جاذب 0.106 g به دست آمد. داده‌ها نشان‌دهنده افزایش ۶٪ راندمان حذف اورانیم همزمان با افزایش غلظت بنزامید به 50 mg/L بود. همچنین فرایند جذب اورانیم بر روی این جاذب از مدل ایزوترمی لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت بیشتری داشت. بالاترین راندمان حذف اورانیم در پساب سنتتیک نیز ۹۵٪ به دست آمد. نتیجه‌گیری: حذف اورانیم (VI) با تشکیل کمپلکس اورانیم بنزامید بر روی نانوکامپوزیت $AC_Fe_3O_4$ فرایندی سریع است که بسیار وابسته به pH محلول است. این روش با رساندن ماکزیم ظرفیت جذب جاذب به $15/87\text{ mg/g}$ روشی مناسب جهت حذف اورانیم است.

واژگان کلیدی: اورانیم محلول، نانوکامپوزیت، کربن فعال مغناطیسی، جذب، بنزامید

۱- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲- (نویسنده مسئول): دکترای بهداشت محیط، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
mahdifarzadkia@gmail.com

۳- دکترای مهندسی شیمی، استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۴- مهندسی شیمی، مدیر عامل شرکت پسمانداری هسته ای ایران، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

۵- دکترای شیمی تجزیه، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۶- دکترای بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

مقدمه

حضور فلز سنگین اورانیم در محیط‌زیست، نگرانی‌ها در مورد اثرات منفی این ماده بر سلامت انسان‌ها و محیط‌زیست را افزایش داده است، چرا که این ماده دارای دو سمیت شیمیایی و رادیواکتیویته است (۱). استفاده گسترده از این عنصر در صنعت سوخت هسته‌ای، ساخت سلاح هسته‌ای و همچنین بهره‌برداری از معادن اورانیم جهت استحصال آن، سبب افزایش حضور اورانیم در محیط‌زیست شده است. این عنصر با ظرفیت‌های مختلف $+2$ ، $+3$ ، $+4$ ، $+5$ و $+6$ در طبیعت حضور دارد (۲)، اما رایج‌ترین فرم آن اورانیم شش ظرفیتی است که قابل حل در آب است (۳). اورانیم با داشتن این خصوصیت دارای توانایی حرکت در خاک و آلوده‌سازی منابع آبی و حتی غذایی است (۴). بر اساس تحقیق انجام گرفته در سال ۱۹۹۹، روزانه به طور میانگین $2/6 \mu\text{g/day}$ اورانیم وارد بدن انسان می‌شود که دو سوم این میزان مربوط به مصرف غذای آلوده و یک سوم آن به دلیل نوشیدن آب آشامیدنی آلوده به اورانیم است (۵). از عوارض شیمیایی ناشی از این عنصر می‌توان به آسیب برگشت‌ناپذیر کلیه، شش‌ها و اعصاب و استخوان اشاره کرد. همچنین اورانیم منتشرکننده پرتو آلفا است که در صورت ورود به بدن انسان می‌تواند سبب اختلالات ژنتیکی، سرطان و بیماری‌های حاد و مزمن دیگر شود (۶). سازمان WHO و EPA در قانونی سخت‌گیرانه بیش‌ترین غلظت اورانیم در آب آشامیدنی را به ترتیب ۹ و $30 \mu\text{g/L}$ تعیین نموده‌اند. با توجه به موارد ذکر شده محققان تاکنون تلاش‌های گسترده‌ای جهت حذف اورانیم انجام داده‌اند. در ایران نیز به دلیل وجود بزرگ‌ترین ذخایر سنگ معدن اورانیم در خاورمیانه (۱/۵ میلیون تن) و استفاده از انرژی هسته‌ای، تحقیق در زمینه روشی موثر و اقتصادی جهت حذف اورانیم بسیار حائز اهمیت گشته است. تاکنون روش‌های مختلفی مانند تبادل یون، رسوب‌دهی، کروماتوگرافی و جذب جهت حذف اورانیم مورد استفاده قرار گرفته است (۷)؛ که در این میان، فرایند جذب به دلیل داشتن مزایایی همچون اقتصادی و انعطاف‌پذیرتر بودن و همچنین طراحی و بهره‌برداری آسان‌تر، یکی از مقبول‌ترین

روش‌ها جهت حذف اورانیم گشته است (۸). یکی از انواع جاذب‌هایی که امروزه توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است جاذب‌های نانو مغناطیس است. این جاذب‌ها علاوه بر دارا بودن خصوصیات مفید نانو ذرات، به دلیل مغناطیسی بودن، به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی می‌شوند (۹، ۱۰)؛ که این روش جداسازی، سبب حذف هزینه‌های مربوط به فیلتراسیون و سانتریفیوژ می‌گردد. تاکنون محققان از جاذب‌های مغناطیسی مختلفی جهت حذف اورانیم استفاده کرده‌اند، برای مثال Sayin و همکار (۹) و Fan و همکاران (۱۱) در سال ۲۰۱۱ به ترتیب از جاذب $\text{calix}[4]\text{arene}$ و $\text{attapulgit}/\text{iron oxide}$ مغناطیسی استفاده کردند، Zhang و همکاران (۱۲) نیز در سال ۲۰۱۲ $\text{magnetic schiff base}$ را انتخاب کرد. همچنین مطالعاتی بر روی استفاده از نانو آهن صفر جهت حذف اورانیم انجام گرفته است (۱۳، ۱۴). در مطالعه پیش رو از نانوکامپوزیت $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$ به عنوان جاذب و از بنزامید به عنوان ماده زمینه‌ای جهت تشکیل کمپلکس و بالاتر بردن ظرفیت جذب استفاده شده است. با توجه به اینکه در مطالعات صورت گرفته، از آهن به عنوان جاذب موثری در حذف اورانیم نام برده شده است (۱۳، ۱۴)، نانو ذرات Fe_3O_4 علاوه بر اینکه سبب مغناطیسی شدن کربن فعال و تسهیل جداسازی ذرات آن می‌شوند، در کنار کربن فعال خود عاملی جهت جذب اورانیم می‌گردند. از طرف دیگر بنزامید ماده‌ای است که به دلیل داشتن عناصر C، N، O در ساختار خود توانایی تولید کمپلکس با اورانیم را دارد (۱۵). این کمپلکس سبب بهتر شدن شرایط جذب اورانیم بر روی نانوکامپوزیت $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$ و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب می‌شود.

مواد و روش‌ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. جهت تنظیم pH از محلول $0/01 \text{ M}$ اورانیم و NaOH و HCl استفاده شد. استوک 1000 mg/L اورانیم با حل مقدار مناسبی از اورانیل استات در آب مقطر دیونیزه

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (1)$$

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

تعیین pH بهینه

در این مرحله pH محلول حاوی غلظت ۵ و ۵۰ mg/L اورانیم و بنزامید بر روی ۴،۲، ۸،۶، ۱۰، ۱۲ تنظیم گردید. سپس به ۵۰ mL محلول نمونه، میزان ۰/۱ g از جاذب اضافه شد و ظروف حاوی این محلول‌ها به مدت ۲ h در داخل شیکر با دمای ۳۰ °C و دور ۲۵۰ قرار گرفت.

تعیین زمان تعادل

pH محلول حاوی غلظت ۵ mg/L اورانیم و ۵۰ mg/L بنزامید بر روی pH بهینه به دست آمده از مرحله قبلی تنظیم گردید. سپس به ۵۰ mL از این محلول، ۰/۱ g از جاذب اضافه شد و محلول به ترتیب به مدت ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵، ۱۰، ۵ min در داخل شیکر با دمای ۳۰ °C و دور ۲۵۰ قرار گرفت.

تعیین سینتیک جذب

سینتیک جذب اورانیم شش ظرفیتی بر روی نانوکامپوزیت AC-Fe₃O₄ توسط دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت. رابطه ۳ و ۴ به ترتیب بیانگر معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم است.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

تعیین میزان بهینه جاذب

به ۵۰ mL محلول نمونه حاوی ۵ و ۵۰ mg/L اورانیم و بنزامید پس از تنظیم pH بر روی مقدار بهینه، مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۳۰، ۰/۶۰، ۰/۱۲۰) اضافه شد و محلول در داخل شیکر با دمای ۳۰ °C و دور ۲۵۰ و زمان بهینه به دست آمده از مرحله قبلی قرار گرفت.

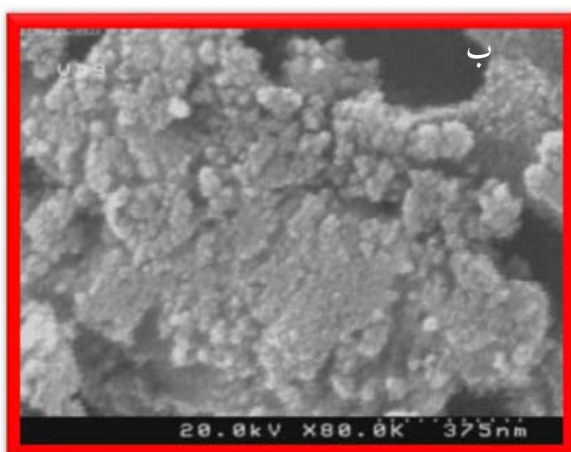
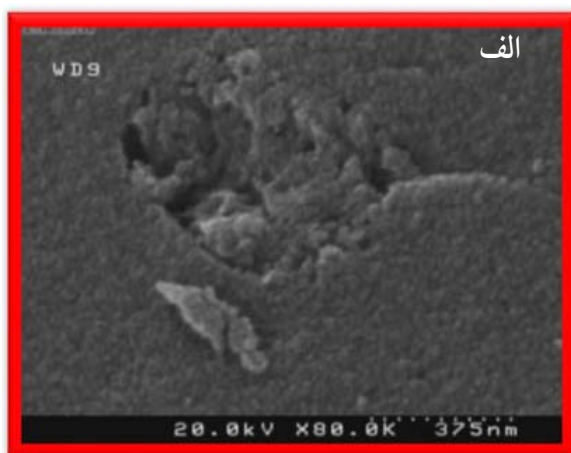
تعیین ایزوترم جذب

ایزوترم فرایند جذب اورانیم شش ظرفیتی بر روی نانوکامپوزیت AC-Fe₃O₄ توسط دو مدل لانگمویر و فروندلیچ تعیین گردید. رابطه ۵ و ۶ به ترتیب بیانگر فرم خطی معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ است.

شده به همراه ۱ mL HNO₃ غلیظ تهیه گردید. مشخصات جاذب پس از سنتز توسط SEM (مدل Hitachi S4160 ساخت ژاپن) و FTIR (مدل ۲۲ Vector Bruker آلمان) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اورانیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر با مدل Cintra 6 ساخت کشور استرالیا و ICP با مدل Perkinelmer optima7300Dr ساخت کشور آمریکا مورد سنجش قرار گرفت. جهت سنتز نانوکامپوزیت AC-Fe₃O₄ از روش هم‌رسوبی استفاده گردید. بدین منظور میزان FeCl₃.6H₂O ۸g و FeCl₂.4H₂O ۲/۵g در ۴۰۰ mL آب مقطر دیونیزه حل گردید. دمای این محلول تحت اتمسفر نیتروژن و اختلاط شدید به ۸۰ °C افزایش یافت. پس از ۱ h میزان ۱۰ g کربن فعال پودری به محلول اضافه گردید. در نهایت ۲۵ mL محلول آمونیاک ۲۵٪ به آن اضافه شد. ذرات تشکیل یافته توسط آهن ربایی قوی از محلول جدا گردید، سوپرناتانت آن دور ریخته و چندین بار توسط آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت و در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۲۴ h خشک گردید. آزمایش‌های جذب اورانیم شش ظرفیتی بر روی نانوکامپوزیت AC-Fe₃O₄ در محلولی ۵۰ mL حاوی غلظت ۵ mg/L اورانیم و ۵۰ mg/L بنزامید به صورت ناپیوسته انجام گرفت. pH محلول توسط pH متر تنظیم گردید، سپس میزان معینی از جاذب به آن اضافه شد و داخل شیکر با دور ۲۵۰ قرار گرفت. پس از طی شدن مدت زمان مورد نیاز، نانو ذرات توسط آهن‌ربا از محلول جدا گردید، ۲۰ mL از نمونه با تبخیر کامل تغلیظ شد و غلظت نهایی اورانیم توسط روش اسپکتروفتومتر به وسیله ایجاد کمپلکس رنگی با ماده آرسنازو III در طول موج ۶۶۵ nm مورد سنجش قرار گرفت (۱۶). در این مطالعه جهت اطمینان از صحت غلظت‌ها، تعدادی از نمونه‌ها علاوه بر روش ذکر شده که سنجش کننده غلظت کلی اورانیم است (۱۷)، به صورت رندوم توسط ICP مورد سنجش غلظت کل اورانیم قرار گرفتند. جهت محاسبه میزان ظرفیت جذب و راندمان حذف اورانیم به ترتیب از رابطه ۱ و ۲ استفاده گردید. لازم به ذکر است طراحی آزمایش‌ها به صورت یک فاکتور در زمان و با سه بار تکرار بوده است.

خصوصیات فیزیکی جاذب

مقایسه تصویر SEM گرفته‌شده از جاذب $AC_Fe_3O_4$ در شکل ۱ ب با تصویر SEM گرفته‌شده از کربن فعال در شکل ۱ الف و همچنین پیک‌های موجود در طیف به دست آمده از آنالیز FTIR جاذب (شکل ۲)، نشان‌دهنده قرار گرفتن نانوذرات Fe_3O_4 بر سطح کربن فعال و سنتز موفق این جاذب است.



شکل ۱: الف/تصویر SEM کربن فعال. ب/ تصویر SEM نانوکامپوزیت $AC_Fe_3O_4$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

در این معادلات، C_e بیانگر غلظت تعادلی اورانیم بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_e بیانگر میلی‌گرم جذب اورانیم بر گرم جاذب است. b و q_m ثابت‌های لانگمویر و به ترتیب مربوط به میزان جذب و انرژی جذب است. K_F و n نیز ثابت‌های فروندلیچ، به ترتیب بیانگر حداکثر میزان جذب و شدت جذب هستند.

بررسی تأثیر غلظت اولیه بنزامید

محلول‌هایی حاوی 5 mg/L اورانیم با مقادیر مختلف بنزامید ($0-10-25-40-50 \text{ mg/L}$) تهیه گردید. بعد از تنظیم pH محلول‌ها بر روی مقدار بهینه، به 50 mL از هر محلول 0.1 g جاذب اضافه شد. سپس ظروف در داخل شیکر با دمای 30°C ، دور 250 به مدت 30 min قرار گرفتند.

یافته‌ها

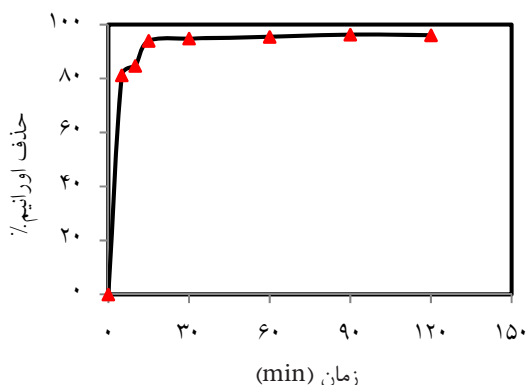
سنجش غلظت اورانیم

جدول ۱ نشان‌دهنده آنالیز آماری غلظت‌های به دست آمده اورانیم توسط دو روش اسپکتروفتتری و ICP است. مقایسه آماری این غلظت‌ها، صحت روش مورد استفاده در این کار (روش اسپکتروفتومتتری) را تایید می‌نماید.

جدول ۱: آنالیز T-Test غلظت‌های به دست آمده اورانیم توسط دو

روش اسپکتروفتتری و ICP

	غلظت‌های اندازه‌گیری شده توسط اسپکتروفتومتتری	غلظت‌های اندازه‌گیری شده توسط ICP
Mean	۱/۱۹	۱/۲۳۸
Variance	۲/۹۱۰۷۵	۳/۰۷۸۶۲
Observations	۵	۵
Pearson Correlation	۰/۹۹۹۸۳۸	
df	۴	
t Stat	۱/۸۶۲۷۶	
P(T<=t) two-tail	۰/۱۳۵۹۶۵	
t Critical two-tail	۲/۷۷۶۴۴۵	



شکل ۴: تاثیر زمان بر راندمان حذف اورانیم (pH=۶، غلظت اورانیم ۵۰ mg/L، غلظت بنزامید ۰/۱ g، دما ۳۰ °C، دور همزن ۲۵۰)

سیتیک جذب

در جدول ۲ پارامترهای به دست آمده از دو مدل سیتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم قرار داده شده است.

میزان بهینه جاذب

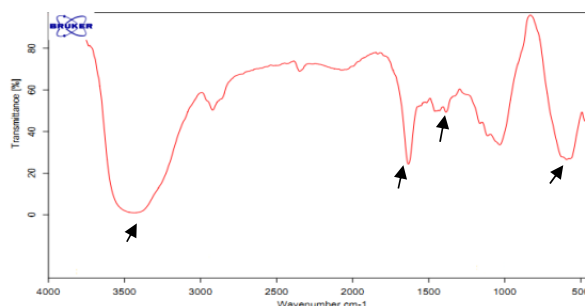
نتایج مربوط به تعیین میزان بهینه جاذب در شکل ۵ آمده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است با افزایش میزان جاذب از ۰/۰۲ به ۰/۱ g، میزان راندمان حذف اورانیم از ۶۹/۲۴٪ به ۹۵/۲۶٪ افزایش یافته است، اما مقدار آلاینده جذب‌شده در هر گرم جاذب از ۸/۶۵ به ۲/۳۸ mg/g کاهش یافته است.

ایزوترم جذب

پارامترهای به دست آمده از دو مدل ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۳ ارائه شده است.

تأثیر غلظت اولیه بنزامید

شکل ۶ نشان‌دهنده تاثیر غلظت اولیه بنزامید بر حذف اورانیم است. همان‌طور که در این شکل مشخص است با افزودن و افزایش غلظت بنزامید از ۰ به ۵۰ mg/L، راندمان حذف اورانیم از ۸۸٪ به ۹۵٪ افزایش یافته است.



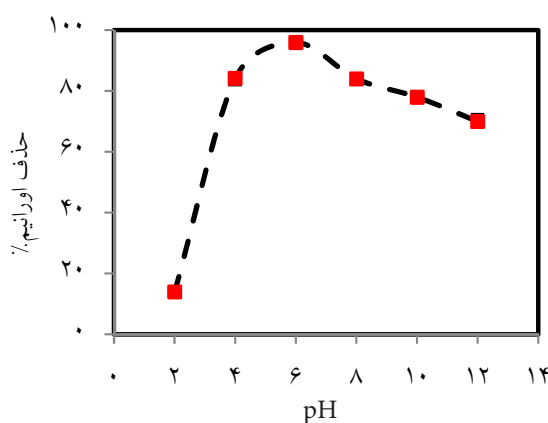
شکل ۵: تصویر آنالیز FTIR نانوکامپوزیت AC-Fe₃O₄

pH بهینه

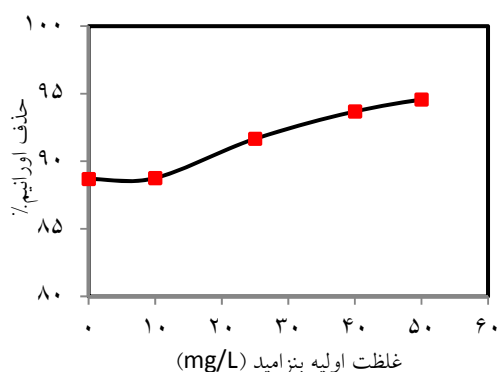
همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، با افزایش pH از ۲ به ۶، راندمان حذف افزایش چشمگیری داشته است. پس از آن با افزایش pH از ۶ به ۱۲ راندمان حذف اورانیم از ۹۵/۹۴٪ به ۷۰٪ کاهش یافته است.

زمان تعادل

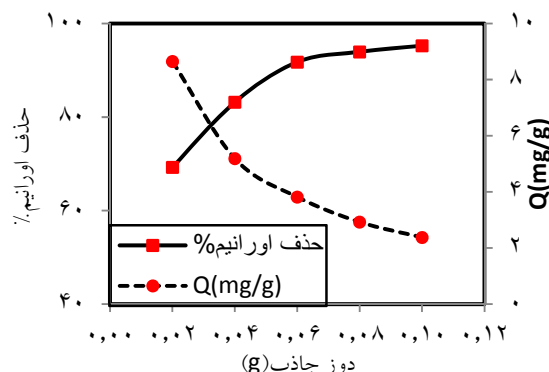
طبق شکل ۴ بیش‌ترین میزان جذب در ۵ min نخست فرایند جذب، به میزان ۸۱٪ رخ داده است. سپس با سپری شدن زمان از ۵ به ۳۰ min میزان حذف به ۹۴/۸۱٪ افزایش یافته است؛ اما پس از آن، با افزایش بیشتر زمان، راندمان حذف تقریباً ثابت و افزایش آن ناچیز بوده است.



شکل ۶: تاثیر pH بر راندمان حذف اورانیم (غلظت اورانیم ۵۰ mg/L، غلظت بنزامید ۰/۱ g، زمان ۲h، دما ۳۰ °C، دور همزن ۲۵۰)



شکل ۶: تاثیر غلظت اولیه بنزامید بر راندمان حذف اورانیم (pH=۶). زمان ۳۰ min، غلظت اورانیم ۵mg/L، دوز جاذب ۰/۱ g، دما ۳۰ °C، دور همزن ۲۵۰



شکل ۵: تاثیر دوز جاذب بر راندمان حذف اورانیم (pH=۶). زمان ۳۰ min، غلظت اورانیم ۵mg/L، غلظت بنزامید ۵۰ mg/L، دما ۳۰ °C، دور همزن ۲۵۰

جدول ۲: پارامترهای مدل‌های سینتیکی

T(°C)	q _{e(ex)} (mg/g)	سینتیک شبه درجه اول			سینتیک شبه درجه دوم		
		Q _e (mg/g)	K(h ⁻¹)	R ²	Q _e	K(g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²
۳۰	۲/۴۱	۰/۶۶۱	۲/۶	۰/۷۴	۲/۴۱	۰/۴۵	۰/۹۹۹۹

خصوصیات فیزیکی جاذب

تصویر SEM، شکل ۱/ب به خوبی نشان‌دهنده پوشیده شدن سطح کاملاً صاف کربن فعال (شکل ۱/الف) با نانو ذرات Fe₃O₄ است. همان طور که از شکل مشخص است، این نانو ذرات، کروی شکل و دارای اندازه ریز ۲۰-۳۰ nm هستند. پیک‌های آنالیز FTIR نیز تاییدکننده مغناطیسی شدن کربن فعال هستند. یکی از مهم‌ترین این پیک‌ها، پیک موجود در طول موج ۵۸۰ cm⁻¹ است که مربوط به جذب Fe-O-Fe است (۱۸). پیک موجود در طول موج ۱۶۴۰ و ۳۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به آب موجود در جاذب است (۱۹). همچنین پیک موجود در طول موج ۱۳۸۴ و ۱۶۳۴ cm⁻¹ به ترتیب ناشی از CH=CH و OH است (۲۰، ۲۱).

pH بهینه

بالترین راندمان حذف اورانیم در pH برابر با ۶ رخ داده است. دلیل این امر را می‌توان در بار سطحی جاذب و بار اورانیم

بحث

سنجش غلظت اورانیم

نتایج آزمون T-Test نشان می‌دهد، غلظت‌های به دست آمده توسط هر روش، از نظر آماری تفاوت معناداری با یکدیگر ندارند. مقدار T به دست آمده از این آزمون، برابر ۱/۸۶۲۷۶ است. این میزان کوچک‌تر از T (1-α/2) با آلفای ۰/۰۵ است. بر این اساس، فرضیه برابری میانگین غلظت‌های به دست آمده توسط روش اسپکتروفتومتری و ICP را نمی‌توان رد نمود. از طرف دیگر، P-Value به دست آمده از این آزمون (۰/۱۳۵۹۶) بزرگ‌تر از ۰/۰۵ است که این موضوع نشان‌دهنده عدم تفاوت میانگین غلظت‌های به دست آمده توسط دو روش مذکور است. در نتیجه می‌توان گفت، روش اسپکتروفتومتری اگرچه نیازمند آماده سازی نمونه و صرف وقت بیشتر است اما روشی قابل اعتماد و اقتصادی جهت سنجش غلظت اورانیم در پساب سنتتیک نسبت به روش سریع و دقیق ICP است.

زمان بهینه حذف اورانیم توسط attapulgit/iron oxide 5 h magnetic است (۱۱). کاهش محسوس زمان تماس بهینه حذف اورانیم توسط جاذب مورد استفاده شده در این مطالعه را می‌توان، مرتبط به استفاده همزمان کربن فعال و آهن دانست. کربن فعال و نانو ذرات Fe_3O_4 هر یک به تنهایی به عنوان جاذب‌های موثر حذف اورانیم شناخته شده‌اند که استفاده همزمان این دو و همچنین سایز بسیار ریز نانو ذرات Fe_3O_4 سبب افزایش سایت ها و ظرفیت جذب شده است.

سینتیک جذب

بر اساس پارامترهای به دست آمده توسط دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم که در جدول ۲ ارائه شده‌اند، مدل شبه درجه دوم با داشتن ضریب همبستگی برابر ۰/۹۹۹۹ و همچنین مشابه بودن ظرفیت جذب به دست آمده از این مدل با ظرفیت جذب به دست آمده از محاسبات (۲/۴۱)، تطابق بیشتری با داده‌ها نسبت به مدل شبه درجه اول با ضریب همبستگی ۰/۷۴ و ظرفیت جذب ۰/۶۶۱ mg/g دارد. این مدل نشانگر این موضوع است که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرایند جذب است (۲۸). در تحقیقات Zhang و همکاران بر روی حذف اورانیم توسط magnetic Schiff base فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۹۶ تبعیت بیشتری داشت (۱۲). Sureshkumar و همکاران نیز اعلام کردند که فرایند جذب اورانیم بر روی بستر chitosan-tripolyphosphate با ضریب همبستگی ۰/۹۹۷ از مدل شبه درجه دوم تبعیت بیشتری دارد (۷).

میزان بهینه جاذب

همان طور که در شکل ۵ مشخص است با افزایش میزان جاذب، راندمان حذف اورانیم به دلیل افزایش سایت‌های جذب در دسترس، افزایش می‌یابد (۲۹). اما ظرفیت جذب، به دلیل در دسترس نبودن میزان کافی اورانیم نسبت به افزایش سطح جاذب، کاهش می‌یابد و در میزان جاذب ۰/۰۶ g به مقدار ثابتی از جذب اورانیم، با غلظت اولیه ۵ mg/L می‌رسد.

ایزوترم های جذب

جدول ۳ نشان‌دهنده پارامترهای به دست آمده از ایزوترم

موجود در محلول دانست. با توجه به آزمایش‌های انجام گرفته، مشخص گردید که pH_{zpc} نانو کامپوزیت $AC_Fe_3O_4$ ۵/۷ است. در نتیجه در $pH > 5/7$ سطح جاذب دارای بار منفی و در $pH < 5/7$ سطح جاذب با بار مثبت پوشیده می‌گردد (۲۲). بر اساس بررسی‌ها، مشخص شده است که اورانیم در pH های گوناگون به فرم های مختلفی در محلول حضور می‌یابد. در pH به شدت اسیدی، اورانیم به فرم UO_2^{2+} در محلول حضور دارد و با افزایش pH، بار اورانیم به سمت خنثی و منفی پیش می‌رود (۲۳). در pH اسیدی به دلیل دافعه الکترواستاتیکی که بین سطح جاذب با بار مثبت و گونه‌های مثبت اورانیم رخ می‌دهد، میزان جذب به کمترین میزان خود می‌رسد. در pH برابر با ۶ که جاذبه الکترواستاتیکی مابین سطح و گونه‌های اورانیم با بار خنثی و منفی، به بالاترین میزان خود می‌رسد، جذب نیز افزایش می‌یابد. در pH بالاتر از ۶ نیز به علت منفی شدن سطح جاذب و همچنین آغاز فرایند رسوب‌گذاری اورانیم، میزان جذب با کاهش رو به رو می‌شود (۲۴). بر همین اساس، در این مطالعه pH برابر با ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. در سایر مطالعات انجام گرفته بر روی حذف اورانیم، در بیشتر موارد pH برابر با ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شده است، برای مثال Camacho و همکاران (۲۴)، Zhang و همکاران (۱۲)، Han و همکاران (۲۵)، Nilchi و همکاران نیز pH برابر با ۶ را به عنوان بهینه انتخاب کرده‌اند.

زمان تعادل

حذف ۸۱٪ اورانیم تنها در ۵ min اول، نشان‌دهنده سرعت بالای انجام فرایند جذب بر روی این جاذب است. دلیل این امر را می‌توان به حضور میزان کافی سایت های جذب در سطح جاذب دانست (۲۶). با کاهش یافتن سایت های جذب در دسترس، میزان جذب، از زمان ۳۰ min به بعد، تقریباً ثابت مانده است. در نتیجه، میزان زمان تماس ۳۰ min، به عنوان زمان تماس بهینه برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب گردید. در مطالعه Mellah و همکاران، حذف اورانیم توسط کربن فعال، در زمان تماس ۲۴۰ min، به بالاترین میزان خود رسید (۲۷). در تحقیقات دیگر Fan و همکاران به این نتیجه رسیدند که

های جذب اورانیم توسط نانوکامپوزیت $AC_Fe_3O_4$ است. با توجه به نتایج، هر دو مدل ایزوترم دارای ضریب همبستگی بالای ۰/۹۵ هستند که این موضوع بیانگر تبعیت نمودن فرایند جذب از هر دو مدل است، اما مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۸ و همچنین نزدیکی بیشتر میان میزان جذب به دست آمده از آزمایش‌ها و میزان جذب به دست آمده از این مدل، دارای تطابق بیشتری با داده‌ها است. این مدل بیانگر جذب هموزن و تک لایه‌ای است (۳۰). در تحقیقی که Mellah و همکاران بر روی حذف اورانیم توسط کربن فعال انجام دادند، فرایند جذب از مدل فروندلیچ با K_f برابر ۳/۶۹ و n برابر ۲/۷۲ تبعیت بیشتری داشت (۲۷)، اما در مطالعه‌ای که Zhang و همکاران (۱۲) و Camacho و همکاران (۲۴) به ترتیب بر روی حذف اورانیم توسط $magnetic Schiff$ و $base$ و $clinoptilolite zeolite$ انجام دادند، مدل لانگمویر با داشتن q برابر ۹۹/۰۱ و b برابر ۲/۸۷ و به ترتیب برابر ۰/۵۸ و ۰/۳۴ تطابق بیشتری با داده‌ها داشت.

تأثیر غلظت اولیه بنزامید

بدون حضور بنزامید، راندمان حذف اورانیم توسط جاذب $AC_Fe_3O_4$ ، ۸۸٪ به دست آمد. با افزودن بنزامید و رساندن غلظت آن به 10 mg/L ، در محلول حاوی 5 mg/L اورانیم، راندمان حذف افزایشی نمی‌یابد؛ اما با افزودن غلظت بنزامید به 25 mg/L راندمان حذف افزایشی ۳٪ می‌یابد که این تأثیر در غلظت 50 mg/L بنزامید به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. دلیل اصلی افزایش راندمان حذف در حضور بنزامید به نقش آن در این فرایند بر می‌گردد. بنزامید به دلیل ساختار شیمیایی خود توانایی برقراری کمپلکس با اورانیم را دارد (۱۵). این کمپلکس نسبت به یون اورانیم، توانایی بهتری جهت جذب بر روی جاذب می‌یابد و سریع‌تر بر روی جاذب جذب می‌شود. در غلظت 10 mg/L بنزامید، به دلیل کافی نبودن بنزامید و عدم تشکیل کمپلکس، تغییری در راندمان حذف اورانیم مشاهده نمی‌شود، اما با افزایش غلظت بنزامید، کمپلکس اورانیم بنزامید تشکیل و راندمان حذف افزایش می‌یابد.

جدول ۳: ضرایب مدل‌های ایزوترم

T(°C)	$q_e(\text{mg/g})$	ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
		$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2	$K_f(\text{mg/g(L/mg)}^{1/n})$	n	R^2
۳۰	۱۱/۹۹	۱۵/۸۷	۰/۴۸	۰/۹۸	۳/۹۸	۱/۵	۰/۹۷

کمپلکس اورانیم بنزامید بر روی نانوکامپوزیت $AC_Fe_3O_4$ روشی مناسب جهت حذف اورانیم است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان مقایسه کارایی جاذب‌های نانوکامپوزیت کربن و سیلیس مغناطیسی اصلاح‌شده در حذف اورانیم (VI) از فاضلاب در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۲ و کد ۲۴۰/۳۴۹۹ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی دانشگاه تهران و شرکت صنعت هسته‌ای پسمانداری سازمان انرژی اتمی ایران اجرا شده است.

نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعه صورت گرفته، حذف اورانیم (VI) با تشکیل کمپلکس اورانیم بنزامید بر روی نانوکامپوزیت $AC_Fe_3O_4$ فرایندی سریع است که بسیار وابسته به pH محلول است. بر اساس پارامترهای به دست آمده از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی مشخص گردید که جذب شیمیایی کنترل‌کننده فرایند جذب است و این فرایند بیشتر به صورت تک لایه‌ای و هموزن است. در این روش، استفاده از بنزامید سبب تشکیل کمپلکس اورانیم بنزامید گردید و راندمان حذف ۶٪ افزایش یافت و ماکزیم ظرفیت جذب جاذب به $15/87\text{ mg/g}$ رسید. بر همین اساس می‌توان گفت، حذف اورانیم (VI) با تشکیل

منابع

- 1- Aslani MAA, Yusan S, Yenil N, Kuzu S. Sorption profile of uranium (VI) from aqueous medium onto 3-O-acetyl-(S)-1,2-O-trichloroethylidene-5,6,8-trideoxy- α -D-xylo-oct-5(E)-eno-1,4-furano-7-ulose (OASOTCETDOXDXOEEFU). *Chemical Engineering Journal*. 2011;56(5):2013-19.
- 2- Martins M, Faleiro ML, Chaves S, Tenreiro R, Santos E, Costa MC. Anaerobic bio-removal of uranium (VI) and chromium (VI): Comparison of microbial community structure. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176(1-3):1065-72.
- 3- Villalobos-Rodríguez R, Montero-Cabrera ME, Esparza-Ponce HE, Herrera-Peraza EF, Ballinas-Casarrubias ML. Uranium removal from water using cellulose triacetate membranes added with activated carbon. *Applied Radiation and Isotopes*. 2012;70(5):872-81.
- 4- Shuibo X, Chun Z, Xinghuo Z, Jing Y, Xiaojian Z, Jingsong W. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2009;100(2):162-66.
- 5- Bensoussan H, Grancolas L, Dhieux-Lestaavel B, Delissen O, Vacher C-M, Dublineau I, et al. Heavy metal uranium affects the brain cholinergic system in rat following sub-chronic and chronic exposure. *Toxicology*. 2009;261(1-2):59-67.
- 6- Majdan M, Pikus S, Gajowiak A, Sternik D, Zięba

- E. Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1-3):662-70.
- 7- Sureshkumar MK, Das D, Mallia MB, Gupta PC. Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1-3):65-72.
- 8- Li S, Bai H, Wang J, Jing X, Liu Q, Zhang M, et al. In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal. *Chemical Engineering Journal*. 2012;193-194:372-80.
- 9- Sayin S, Yilmaz M. Preparation and uranyl ion extraction studies of calix[4]arene-based magnetite nanoparticles. *Desalination*. 2011;276(1-3):328-35.
- 10- Ge F, Li M-M, Ye H, Zhao B-X. Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211:366-72.
- 11- Fan Q-h, Li P, Chen Y-f, Wu W-s. Preparation and application of attapulgite/iron oxide magnetic composites for the removal of U (VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;192(3):1851-59.
- 12- Zhang X, Jiao C, Wang J, Liu Q, Li R, Yang P, et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by magnetic Schiff base: Kinetic and thermodynamic investigation. *Chemical Engineering Journal*. 2012;198-199:412-19.
- 13- Crane RA, Dickinson M, Popescu IC, Scott TB. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Research*. 2011;45(9):2931-42.
- 14- Dickinson M, Scott TB. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;178(1-3):171-79.
- 15- Zhao Y, Liu C, Feng M, Chen Z, Li S, Tian G, et al. Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;176(1-3):119-24.
- 16- Sadeghi S, Sheikhzadeh E. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for pre-concentration of uranium (VI) ions from water samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2-3):861-8.
- 17- Tosheva Z, Stoyanova K, Nikolchev L. Comparison of different methods for uranium determination in water. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2004;72(1):47-55.
- 18- Jiang H-m, Yan Z-p, Zhao Y, Hu X, Lian H-z. Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2012;94:251-56.
- 19- Ahangaran F, Hassanzadeh A, Nouri S. Surface modification of Fe₃O₄@ SiO₂ microsphere by silane coupling agent. *International Nano Letters*. 2013;3(1):1-5.
- 20- Wei Y, Han B, Hu X, Lin Y, Wang X, Deng X. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*. 2012;27:632-37.
- 21- Meng H, Zhang Z, Zhao F, Qiu T, Yang J. Orthogonal optimization design for preparation of Fe₃O₄ nanoparticles via chemical coprecipitation. *Applied Surface Science*. 2013;280:679-85.
- 22- Nilchi A, Shariati Dehaghan T, Rasouli Garmarodi S. Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles. *Desalination*. 2012;321:67-71.
- 23- Sprynskyy M, Kovalchuk I, Buszewski B. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1-3):700-707.
- 24- Camacho LM, Deng S, Parra RR. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1-3):393-98.
- 25- Han R, Zou W, Wang Y, Zhu L. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2007;93(3):127-43.
- 26- Anirudhan TS, Divya L, Suchithra PS. Kinetic and equilibrium characterization of uranium(VI) adsorption onto carboxylate-functionalized

- poly(hydroxyethylmethacrylate)-grafted lignocellulosics. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(1):549-60.
- 27- Mellah A, Chegrouche S, Barkat M. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;296(2):434-41.
- 28- Mohammadi AS, Sardar M. The removal of penicillin G from aqueous solutions using chestnut shell modified with H₂SO₄: isotherm and kinetic study. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):497-508 (in Persian).
- 29- El-Bayaa AA, Badawy NA, Gamal AM, Zidan IH, Mowafy AR. Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;190(1-3):324-29.
- 30- Tian G, Geng J, Jin Y, Wang C, Li S, Chen Z, et al. Sorption of uranium(VI) using oxime-grafted ordered mesoporous carbon CMK-5. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;190(1-3):442-50.

Removal of Uranium (VI) from aqueous solution by Uranium Benzamide Complex using AC-Fe₃O₄ Nanocomposite

Z. Akbari Jonoush¹, M. Farzadkia^{2*}, S. Naseri³, H.R. Mohajerani⁴, A. Esrafilizaji⁵, Y. Dadban Shahamat⁶

¹MSc of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

²Professor of Environmental Health Engineering Department, Iran University of Medical, Tehran, Iran

³Professor of Environmental Health Engineering Department, Center for Water Quality Research (CWOR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴C.E.O of Iran Nuclear Waste Management Company, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran, Iran

⁵Assistant Professor of Environmental Health Engineering Department, Iran University of Medical, Tehran, Iran

⁶Assistant Professor of Environmental Health Engineering Department, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

Received: 25 August 2014 ; Accepted: 22 November 2014

ABSTRACT

Background and Objectives: Increased growing nuclear industry has increased the researchers concerns on uranium presence in the environment and its effects on human health. Uranium is a dangerous radioactive heavy metal with high half-life and chemical toxicity. Therefore, the main objective of this study was to removal uranium (VI) from aqueous solution by uranium benzamide complex using AC-Fe₃O₄ nanocomposite.

Materials and Methods: AC-Fe₃O₄ nanocomposite was synthesized using co-precipitation method. The experiments were designed as one factor at the time method. The optimum range of pH, contact time, amounts of adsorbent, and concentration of benzamide were determined. Then, kinetic and isotherm of uranium adsorption were studied. In addition, the properties of this adsorbent were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR).

Results: The SEM and FTIR analysis confirmed that activated carbon is coated with Fe₃O₄ nanoparticles and the magnetic property of AC-Fe₃O₄ was approved. According to the results, the optimum conditions were pH=6, contact time=30 min, and 0.06 g of adsorbent dose. The adsorption of uranium on the AC-Fe₃O₄ nanocomposite fitted to Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetic model. The removal of U(VI) was increased about 6% with increasing in benzamide concentration to 50 mg/L. The best percentage removal of uranium in aqueous solution was 95%.

Conclusion: The removal of U(VI) on AC-Fe₃O₄ nanocomposite with the aid of benzamide is a rapid and highly pH depended process. The maximum sorption capacity (15/87 mg/g) of AC-Fe₃O₄ nanocomposite shows that this method is a suitable method for Uranium removal.

Keywords: Uranium, Nanocomposites, magnetic activated carbon, adsorption, benzamide

*Corresponding Author: mahdifarzadkia@gmail.com

Mob: +989122588677