

جذب اورانیوم از محلول‌های آبی توسط خاک اره لایه اندود با پلی پیرول

محمد حسن خانی، علی اصغر قربانپور خمسه*

پژوهشکده مواد اولیه و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، توانایی جذب اقتصادی خاک اره لایه اندود شده با پلیمر نیمه هادی پلی پیرول برای جذب اورانیوم از محلول‌های آبی در یک سامانه ناپوسته مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها به منظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی pH ، زمان تماس، میزان جذب، غلظت اولیه و دما بر جذب اورانیوم بر روی جذب انجام و مقدارهای بهینه شرایط عملیاتی تعیین شد. بیشترین مقدار جذب $54/65 \text{ mg/g}$ تحت شرایط عملیاتی دز جذب برابر با 1 g/L ، غلظت آغازین 100 mg/L ، 15 دقیقه به عنوان زمان تعادل جذب و pH برابر با 5 به دست آمد. همچنین نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش دما میزان درصد حذف اورانیوم افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب می‌باشد. داده‌های جذب توسط مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فرن‌دلیچ برازش شدند که داده‌های تجربی با مدل لانگمویر تطابق بهتری داشتند. بیشترین ظرفیت جذب مطابق مدل لانگمویر $93/46 \text{ mg/g}$ به دست آمد. بررسی سینتیکی فرایند جذب نشان داد که از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. همچنین نتیجه بررسی پارامترهای ترمودینامیکی ΔH^0 ، ΔS^0 و ΔG^0 حاکی از گرماگیری و خود به خودی بودن این فرایند است.

واژگان کلیدی: جذب، اورانیوم، خاک اره، پلی پیرول، پلیمرهای نیمه هادی

KEYWORDS: Adsorption, Uranium, sawdust, Polypyrrole, Semiconductor polymers

مقدمه

جاذب‌های ارزان و در دسترس است که در جذب فلزهای سنگین کارایی خود را نشان داده است که به طور روزانه و گسترده از صنایع تجاری و دیگر صنایع مرتبط با فرآوری چوب، تولید و بدون بهره‌وری مصرفی دفع می‌شود و از سوی دیگر، در پژوهش‌های گوناگون بر توانایی آن در حذف فلزهای سنگین از پساب صنعتی تأکید شده است. خاک اره به عنوان یک ماده زیستی شامل ترکیب‌های سلولز، همی سلولز و لیگنین بوده و دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربونیل است که توانایی جذب و انباشت فلزهای سنگین از جمله اورانیوم را دارد [۲۳-۱۶].

اورانیوم به علت داشتن نیمه عمر طولانی، پرتوزایی زیاد و سمیت زیستی یکی از خطرناک‌ترین فلزهای سنگین محسوب می‌شود که بر اثر فعالیت‌های هسته‌ای وارد محیط‌زیست می‌شود [۳-۱]. روش‌هایی از جمله رسوب شیمیایی، حذف زیستی، استخراج، جداسازی غشایی، تبادل یونی، اسمز وارون، تصفیه و جذب به طور گسترده‌ای برای حذف اورانیوم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۶]. اما در این میان روش جذب به دلیل بازده بالا، در دسترس بودن جاذب‌های گوناگون، ارزان بودن و صرفه اقتصادی یکی از کارآمدترین روش‌ها می‌باشد [۲۵-۶، ۳]. خاک اره یکی از

جدول ۱ - مشخصه‌های خاک اره مورد استفاده

پارامتر	اندازه ذره‌ها (μm)	مساحت سطح (m^2/g)	چگالی حجمی (g/cm^3)	میزان رطوبت (%)
مقدار	۵۰۰	۶۲۰	۰/۲۵	۵/۷۵

آلمان)، ترازوی دیجیتالی (Mono-Bloc24-S، آلمان)، دستگاه جذب اتمی (7300 DV، Optima، آمریکا)، pH متر (PB-11 Sartorius، ایتالیا)، میکروسکوپ الکترونی پوششی (S-4160، هیتاچی، هلند)، دستگاه طیف‌سنج فرسرخ (Vector 22، بروکر، آلمان)، دستگاه تقطیر (Heidolph OB 2001، انگلستان) و کاغذ صافی مورد استفاده قرار گرفتند.

مواد

خاک اره از چوب درخت ممرز تهیه شده از کارخانه چوب و کاغذ سازی انتخاب شد. خاک اره این درخت دارای ترکیب شیمیایی سلولز (% ۴۳)، همی سلولز (% ۳۴-۳۲) و لیگنین (% ۲۲-۱۹) می‌باشد و مشخصه‌های فیزیکی آن در جدول (۱) آورده شده است. نخست خاک اره با مواد شوینده کاملاً شسته و سپس در آن با میزان گرمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت خشک شد. سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص بالا و بدون خلص سازی بیش تر استفاده شدند، به جز مونومر پیرویل که پیش از استفاده توسط تقطیر ساده خالص و در یخچال نگهداری شد. برای تهیه محلول‌ها از آب مقطر استفاده شد. مواد به کار برده شده عبارت‌اند از پیرویل ($M_w=502.13 \text{ g/mol}$)، اورانیل نیترات ۶ آبه ($M_w=670.09 \text{ g/mol}$)، پلی اتیلن گلیکول (PEG، $M_w=11000-8000 \text{ g/mol}$)، سدیم دو دیسیل بنزن سولفونات ($M_w=348/5 \text{ g/mol}$ ، DBSNa)، تری متیل آمونیوم برومید (CTAB، $M_w=364/46 \text{ g/mol}$) و آهن کلرید (III) ($M_w=270/3 \text{ g/mol}$ ، FeCl_3) که همه از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

تهیه جاذب خاک اره با پوشش پلی پیرویلی

برای تهیه پلی پیرویل، ۵/۴ گرم FeCl_3 در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل و با استفاده از همزن مغناطیسی محلول یکنواختی به دست آمد. یک میلی لیتر مونومر پیرویل به ۷۰ میلی لیتر آب مقطر دارای ۱ گرم خاک اره افزوده و با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول آهن کلرید قطره قطره به محلول مونومر که با همزن مغناطیسی در حال هم زدن بود، افزوده شد. واکنش در دمای محیط و به مدت ۵ ساعت ادامه یافت. پودر به دست آمده با کاغذ صافی از محلول جدا و پس از چندین مرتبه شستشو با استون و آب مقطر برای از بین بردن

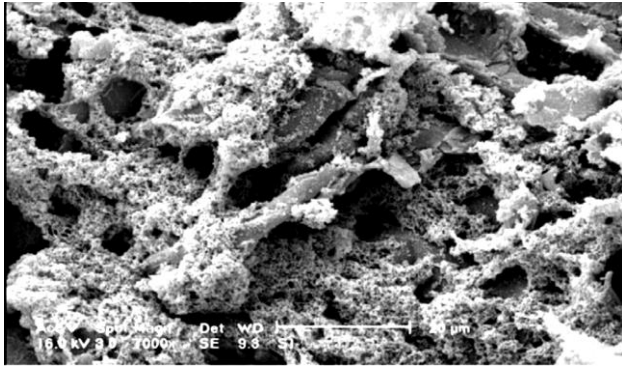
پلیمرهای نیمه هادی از جمله پلی پیرویل، پلی آنیلین و پلی تیوفن به دلیل کاربرد آن‌ها در زمینه‌های گوناگون از جمله حذف فلزهای سنگین و رنگ‌های رسانا مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۸-۲۴]. پلی پیرویل به دلیل پایداری محیطی، روش سنتز آسان و رسانایی بالایش نسبت به سایر پلیمرهای رسانا بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲۹،۳۰]. پلی پیرویل به دو روش الکتروشیمیایی و شیمیایی تحت شرایط گوناگون سنتز می‌شود [۳۱]. پلی پیرویل دارای گروه‌های عاملی هیدروکربنی و آمینی است که توانایی جذب فلزهای سنگین را دارد. اگر چه پلی پیرویل قابلیت بالایی در جذب فلزهای سنگین از خود نشان داده است [۲۵،۲۶،۲۸]، با این حال به علت فقدان ویژگی‌های مکانیکی دلخواه و همچنین ضعف در فرایندپذیری، استفاده از آن در فرایندهای صنعتی با محدودیت روبه رو است. از این رو برای رفع این نقیصه پژوهشگران از ترکیب پلی پیرویل با ضایعات کشاورزی و صنعتی و مواد زیستی استفاده می‌کنند [۳۲]. مطالعه‌های اخیر نشان داده‌اند که با تلفیق یا پوشش خاک اره به عنوان یک جاذب ارزان با پلیمرهای نیمه هادی ضمن بهبود ویژگی‌های مکانیکی پلیمر، ظرفیت جذب خاک اره نیز افزایش می‌یابد، که به عنوان روشی تازه برای دستیابی به جاذب‌های ارزان قیمت و با صرفه اقتصادی مطرح شده است [۱۷،۱۹].

در این پژوهش پلی پیرویل در حضور FeCl_3 به عنوان اکسند و در محیط آبی سنتز شده و پس از لایه اندود کردن با خاک اره برای جذب اورانیوم از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. هدف این پژوهش، مطالعه قابلیت این جاذب برای جذب اورانیوم و بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی گوناگون از جمله pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه و دما بر روی حذف یون اورانیوم از محلول‌های آبی و تعیین مقدارهای بهینه آن‌ها می‌باشد. نتیجه‌ها با استفاده از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فرنللیج برازش و داده‌های تعادلی با داده‌های تجربی مقایسه شد. نتیجه‌ها با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شده و کمیت‌های ترمودینامیکی نیز تعیین شدند.

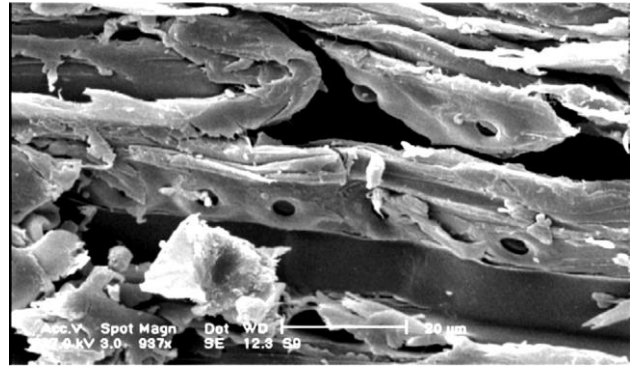
بخش تجربی

دستگاه‌ها

برای انجام آزمایش‌ها همزن مغناطیسی (Wisestir MSH-20A)،



ب



الف

شکل ۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی جاذب پیش (الف) و پس (ب) از لایه اندود کردن

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های جاذب

ریزنکار میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) خاک اره پیش و پس از لایه اندود کردن با پلی‌پیرول به ترتیب در شکل ۱ الف و ب نشان داده شده است که نشان می‌دهد عملیات لایه اندود کردن به خوبی انجام شده است.

طیف FT-IR خاک اره لایه با پلی‌پیرول در بازه ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} پیش و پس از جذب به ترتیب در شکل ۲ الف و ب نشان داده شده است. در شکل ۲ الف پیک 3405 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی O-H موجود در خاک اره، پیک 1546 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-N و پیک 1450 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-C موجود در پلی‌پیرول، پیک‌های 1182 و 1100 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-O موجود در خاک اره، پیک‌های 1311 ، 1047 ، 925 و 789 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی گوناگون پل‌پیرول و پیک 635 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی آلکانی موجود در جاذب مشاهده می‌شود [۳۳]. نتیجه‌های طیف FT-IR نیز موید این است که پلی‌پیرول به خوبی بر روی خاک اره نشانده شده است. همان‌گونه که در شکل ۲-ب دیده می‌شود پیک مربوط به گروه عاملی O-H، از 3405 به 3308 cm^{-1} ، پیک مربوط به گروه عاملی C-N، از 1546 به 1551 cm^{-1} ، پیک مربوط به گروه عاملی C-O، از 1100 به 1105 cm^{-1} و پیک مربوط به گروه عاملی آلکانی، از 635 به 639 cm^{-1} جابه‌جا شده است که نشان‌دهنده تاثیر گروه‌های عاملی موجود در خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول در جذب اورانیوم است.

اثر زمان تماس بر فرایند جذب

شکل ۳ اثر زمان تماس جذب را بر روی ظرفیت جذب یون اورانیوم توسط جاذب خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول را در شرایط

لیگومرها و ناخالصی‌ها، در دمای محیط خشک شد.

آزمایش‌های جذب ناپیوسته

در این پژوهش، به منظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر روی جذب اورانیوم از محلول‌های آبی توسط جاذب خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول، نخست زمان تماس تعادلی تعیین و سپس آزمایش‌های لازم برای تعیین اثر پارامترهای pH محلول در دامنه ۲-۷، مقدار جاذب در بازه ۰/۲-۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه اورانیوم در دامنه ۴۰-۵۰ ppm و دمای آزمایش در بازه ۱۵-۳۵ درجه سلسیوس صورت گرفت. البته در بررسی اثر پارامترها غلظت اولیه محلول اورانیوم ۱۰۰ ppm (با توجه به غلظت اورانیوم در پساب واقعی) مد نظر قرار گرفت. برای تنظیم pH محلول از ۰/۵ HCl مولار و ۰/۵ NaOH مولار استفاده شد. بازه حذف اورانیوم با استفاده از معادله (۱) تعیین شد.

$$(\%) \text{ بازده حذف} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

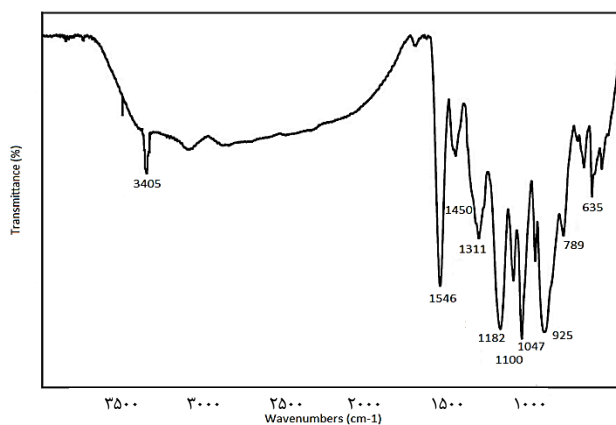
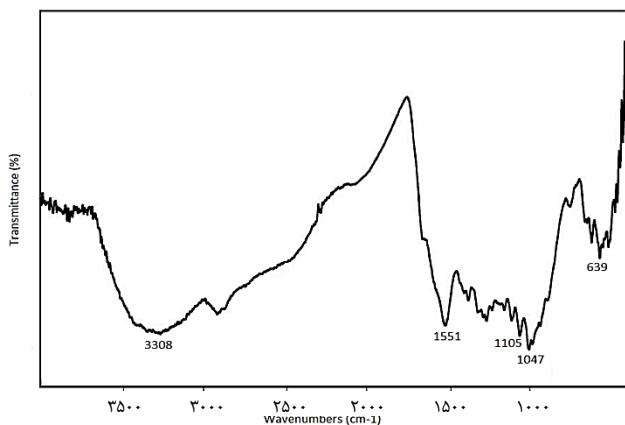
C غلظت اولیه (mg/L) و C_f غلظت نهایی (mg/L) یون اورانیوم می‌باشند. ترم (جمله) q به عنوان مقدار یون جذب شده بر مقدار مشخصی از جاذب تعریف می‌شود (mg/g). ظرفیت جذب سطحی در زمان t، q_t (mg/g) به صورت معادله (۲) بیان می‌شود.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (2)$$

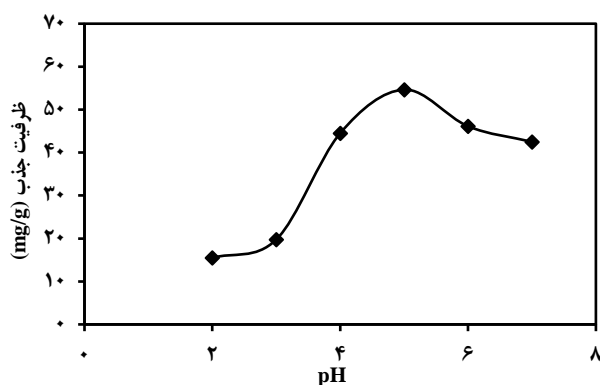
C_t و C_i (mg/L) غلظت‌های فاز مایع ماده حل شده در زمان اولیه و زمان دلخواه t، V حجم محلول و m جرم جاذب (g) می‌باشد. مقدار جذب در تعادل، q_e (mg/g) توسط معادله ۳ به دست می‌آید:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

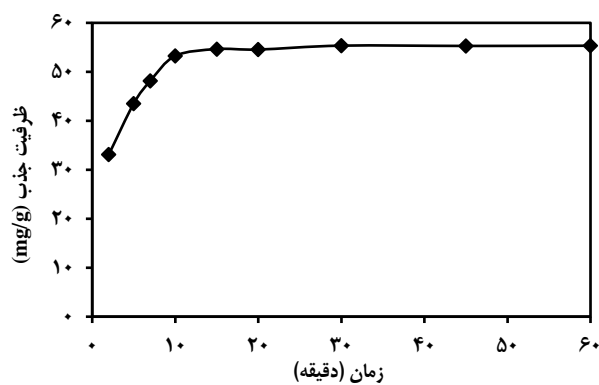
C_e (mg/L) غلظت یون در زمان تعادل می‌باشد.



شکل ۲ - طیف FT-IR خاک اره لایه اندود با پلی پیرول (الف) پیش از جذب (ب) پس از جذب



شکل ۴ - اثر مقدار pH بر روی میزان جذب اورانیوم توسط جاذب خاک اره لایه اندود با پلی پیرول (غلظت اولیه، مقدار جذب، زمان تماس و دما به ترتیب برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱ گرم بر لیتر، ۱۵ دقیقه و ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۳ - اثر زمان تماس بر روی میزان جذب اورانیوم توسط جاذب خاک اره لایه اندود با پلی پیرول (غلظت اولیه اورانیوم، مقدار جذب، pH و دما به ترتیب برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱ گرم بر لیتر، ۵ و ۲۵ درجه سلسیوس)

اثر pH محلول یون‌های اورانیوم بر روی ظرفیت جذب در بازه pH ۲-۷ مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۴ اثر pH اولیه را بر روی ظرفیت جذب یون‌های اورانیوم از محلول آبی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، با استفاده از ۱ گرم جاذب در لیتر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و با زمان تماس ۱۵ دقیقه (بر اساس نتیجه‌های آزمایش‌های اثر زمان تماس) را نشان می‌دهد. با کاهش اسیدیته محلول میزان ظرفیت جذب به سرعت افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار ظرفیت جذب در pH برابر با ۵ به دست آمد. در pH های بالاتر از ۶ ترکیب‌های دیگری از اورانیوم تشکیل می‌شود که تمایل بیشتری به تشکیل رسوب نسبت به جذب سطحی دارند. در نتیجه pH ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

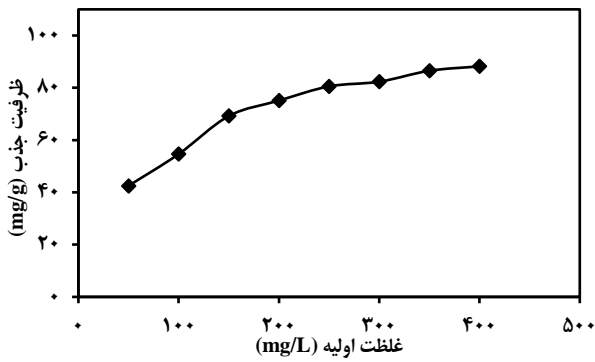
اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب

شکل ۵ اثر مقدار جاذب بر روی ظرفیت جذب اورانیوم را در بازه

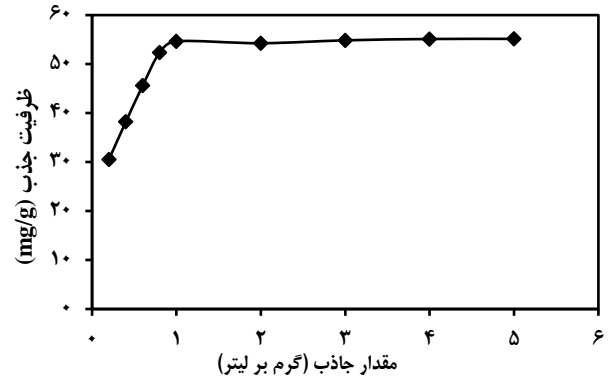
مورد مطالعه نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود، تا زمان تماس ۱۰ دقیقه به دلیل وجود سایت‌های فعال بر روی جاذب، ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته و در ادامه به تدریج با اشغال همه سایت‌های فعال روی جاذب و همچنین کاهش غلظت اورانیوم در محلول (کاهش نیروی محرکه)، سرعت جذب کاهش یافته تا سرانجام در زمان تماس ۱۵ دقیقه تعادل می‌رسد. بنابراین مدت زمان تماس ۱۵ دقیقه به عنوان زمان تعادل جذب تعیین می‌شود بر این اساس زمان تماس ۱۵ دقیقه برای مطالعه‌های بعدی انتخاب شد.

اثر pH بر فرایند جذب

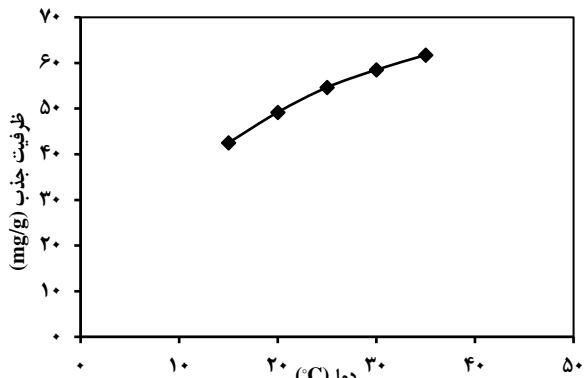
پارامتر pH محلول، مهم‌ترین عامل در حذف فلزهای سنگین در فرایند جذب می‌باشد. مقدار pH بر روی بار سطحی جاذب، درجه یونیده‌شدن و ویژگی‌های جاذب در طول جذب اثر می‌گذارد [۳۴، ۳۵].



شکل ۶ - اثر غلظت اولیه بر روی میزان جذب اورانیوم توسط جاذب خاک اره لایه اندود با پلی پیروول (زمان تماس، مقدار جاذب، pH و دما به ترتیب برابر ۱۵ دقیقه، ۱ گرم بر لیتر، ۵ و ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۵ - اثر مقدار جاذب (M) بر روی میزان جذب اورانیوم توسط جاذب خاک اره لایه اندود با پلی پیروول (غلظت اولیه، زمان تماس، pH و دما به ترتیب برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۱۵ دقیقه، ۵ و ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۷ - اثر دما بر میزان جذب اورانیوم توسط جاذب خاک اره لایه اندود با پلی پیروول (غلظت اولیه فلز، pH، زمان تماس، مقدار جاذب به ترتیب برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۵، ۱۵ دقیقه، ۱ گرم در لیتر)

مقدارهای جاذب ۵-۲۰/۰ گرم در ۱ لیتر محلول با غلظت ۱۰۰ میلی گرم اورانیوم بر لیتر را نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل دیده می‌شود، مقدار جذب اورانیوم با افزایش مقدار جاذب تا ۱ گرم در لیتر به سرعت افزایش یافت اما در مقدارهای بالاتر از ۱ گرم در لیتر افزایش میزان جذب قابل توجه نبود. علت افزایش مقدار جذب با افزایش مقدار جاذب می‌تواند به دلیل ازدیاد مساحت سطح و همچنین در دسترس بودن مکان‌های بیش‌تری برای جذب باشد. با افزایش مقدار جاذب سایت‌های در دسترس برای یون‌های جذب‌شونده افزایش می‌یابد؛ که موجب جذب بیش‌تر آن‌ها می‌شود. پس از مقدار ۱ گرم در لیتر ظرفیت جذب به دلیل کاهش نسبت یون‌های جذب‌شونده به سایت‌های موجود، افزایش چندانی نشان نمی‌دهد. بنابراین میزان ۱ گرم در لیتر جاذب به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته می‌شود.

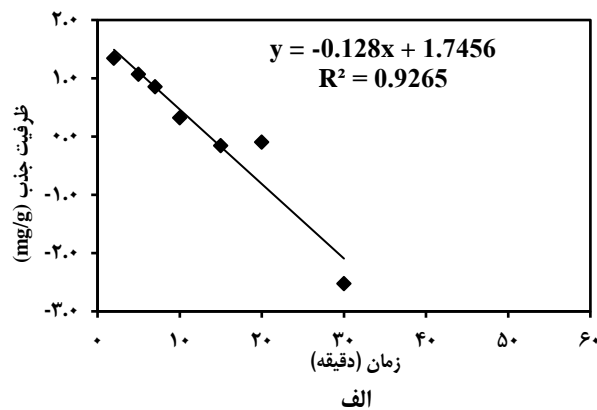
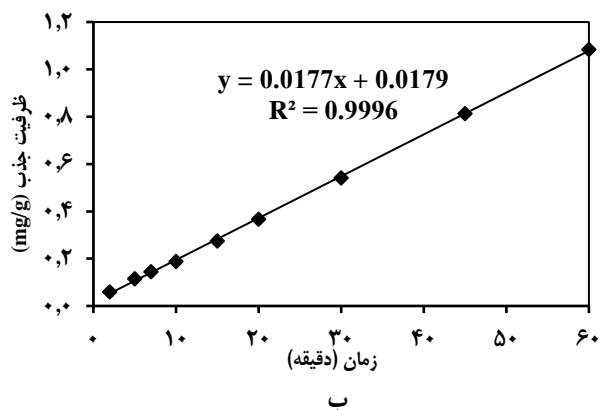
اثر غلظت اولیه اورانیوم بر فرایند جذب

یکی دیگر از پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر حذف اورانیوم از محلول آبی آن، غلظت اولیه یون اورانیوم در محلول است. در غلظت‌های پایین، اورانیوم توسط سایت‌ها جذب می‌شود، با افزایش غلظت، این سایت‌ها اشباع و پر می‌شوند. شکل ۶ اثر غلظت اولیه محلول اورانیوم را بر روی ظرفیت جذب اورانیوم نشان می‌دهد. محلول‌هایی با غلظت‌های اولیه گوناگون در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۱۵ دقیقه و ۱ گرم جاذب در لیتر محلول مورد آزمایش قرار گرفتند. همان گونه که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب اورانیوم با افزایش غلظت فلز، به تدریج افزایش می‌یابد. افزایش ظرفیت جذب به دلیل دسترسی بیش‌تر سایت‌های فعال جاذب برای جذب یون اورانیوم می‌باشد. در غلظت‌های بالای محلول

ثابت شدن تقریبی ظرفیت جذب به علت اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب می‌باشد. پس از غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر محلول به تقریب تمام سایت‌های فعال جاذب اشباع می‌شوند بنابراین غلظت‌های بالاتر از آن در آزمایش‌ها بررسی نشده است. در مقدارهای کم غلظت‌های اولیه، تعداد سایت‌های موجود بر روی سطح جاذب برای جذب اورانیوم خیلی زیاد است. بنابراین فضای کافی برای جذب وجود دارد و ظرفیت جذب بالا می‌باشد.

اثر دما بر فرایند جذب

شکل ۷ اثر دما بر میزان جذب اورانیوم در پنج دمای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سلسیوس را در شرایط ۱ گرم جاذب در لیتر محلول با غلظت ۱۰۰ میلی گرم اورانیوم بر لیتر، pH ۵، زمان تماس ۱۵ دقیقه نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود، با افزایش



شکل ۸ - نمودار معادله خطی شده سینتیکی شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب) جذب یون‌های اورانیوم توسط خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول

و q_e به ترتیب ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t و زمان تعادل می‌باشد. شکل ۸-ب معادله خطی شده سینتیکی شبه درجه دوم و داده‌های تجربی سینتیک جذب اورانیوم را نشان می‌دهد. پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه دوم، k_2 و q_e به ترتیب 0.175 (g/mg.min) و $56/50 \text{ (mg/g)}$ به دست آمده از برازش خطی با ضریب همبستگی 0.9996 به دست آمد که نشان می‌دهد مدل شبه درجه دوم برای توصیف جذب اورانیوم توسط خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول مدل بسیار مناسبی است.

هم‌دماهای جذب

هم‌دما جذب لانگمویر

هم‌دما لانگمویر [۴۱] یک مدل قابل قبول برای جذب تک لایه بر روی سطح شامل تعداد محدودی سایت‌های جذب به طور کامل یکسان می‌باشد که توسط معادله ۶ بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (6)$$

که q_e مقدار فلز جذب شده به ازای مقدار مشخصی جاذب بر حسب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب (mg/L)، b ثابت لانگمویر بر حسب L/mg و q_m بیش‌ترین مقدار ظرفیت جاذب بر حسب mg/g می‌باشد. صورت خطی شده این عبارت به مطابق معادله (۷) بیان می‌شود.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (7)$$

شکل ۹ الف هم‌دما لانگمویر جذب یون‌های اورانیوم توسط جاذب مورد مطالعه را در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. ثوابت مدل لانگمویر، q_m و b برای این فرایند جذب به ترتیب برابر $93/46 \text{ mg/g}$ و 0.408 L/mg با ضریب همبستگی 0.9947

دما میزان درصد حذف اورانیوم افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب می‌باشد.

سینتیک جذب

سینتیک فرایند جذب اطلاعات ضروری درباره مسیر واکنش و میزان سرعت جذب ماده حل‌شده در اختیار قرار می‌دهد [۳۶-۳۸]. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم از رایج‌ترین مدل‌های سینتیکی هستند که در بررسی داده‌های تجربی سینتیک جذب فلزهای سنگین بر روی جاذب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶, ۳۴, ۳۹, ۴۰]. مدل سینتیکی شبه درجه اول، طبق معادله (۴) قابل توصیف است.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

که q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t و زمان تعادل می‌باشد، درحالی‌که k_1 (min⁻¹) ثابت سرعت شبه درجه اول را نشان می‌دهد. شکل ۸ الف معادله خطی شده سینتیکی شبه درجه اول و داده‌های تجربی سینتیک جذب اورانیوم را نشان می‌دهد. پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه اول، k_1 و q_e به ترتیب $0.128 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ و $55/68 \text{ (mg/g)}$ به دست آمده از برازش خطی با ضریب همبستگی 0.9265 به دست آمد که نشان می‌دهد مدل شبه درجه اول برای توصیف جذب اورانیوم توسط خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول مدل مناسبی نیست.

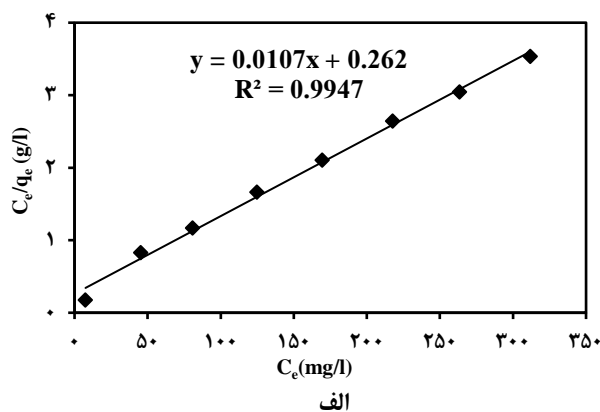
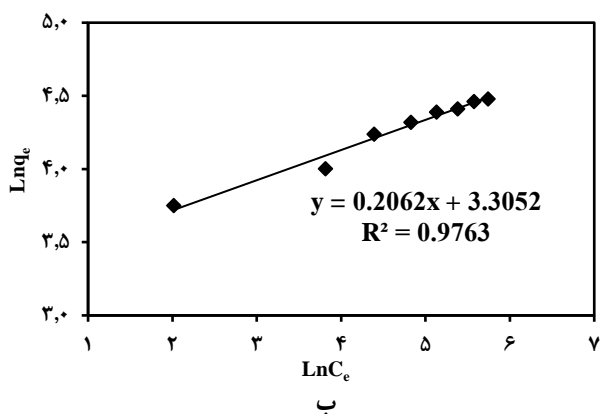
سینتیک جذب همچنین می‌تواند توسط معادله شبه درجه دوم توصیف شود. معادله این مدل به صورت ذیل بیان می‌شود:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

که k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت شبه درجه دوم می‌باشد و q_t

جدول ۲ - مقایسه بیش‌ترین ظرفیت جذب خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول

منبع	بیش‌ترین ظرفیت جذب اورانیوم (mg/g)	جاذب
[۱۸]	۱۹/۵۶	خاک اره کاج حلب
[۱۸]	۴۸/۶۶	خاک اره کاج حلب اصلاح شده با سود
[۱۸]	۳۵/۱۵	خاک اره کاج حلب پرتو دیده به مدت یک‌ساعت
[۱۸]	۳۰/۹۸	خاک اره کاج حلب پرتو دیده به مدت چهارساعت
[۲۳]	۲۱/۴۱	خاک اره درخت چای
[۲۳]	۳۱/۵۴	خاک اره درخت چای اصلاح شده با سوکسینیک اسید
کار حاضر	۹۳/۴۶	خاک اره درخت ممرز لایه اندود با پلی‌پیرول



شکل ۹ - هم‌دماهای جذب لانگمویر (الف) و فرندلیچ (ب) یون‌های اورانیوم توسط خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول

هم‌دمای جذب فرندلیچ

مدل فرندلیچ [۴۱] جذب سطحی ناهمگن با سایت‌های دارای انرژی جذب متفاوت را توصیف می‌کند که مطابق معادله ۹ بیان می‌شود:

$$q_e = k_f(c_e)^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

که k_f بر حسب $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ و n به ترتیب ثابت هم‌دمای فرندلیچ و شدت جذب می‌باشند. صورت خطی معادله فرندلیچ به صورت معادله ۱۰ است:

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (10)$$

شکل ۹ ب نمودار جذب یون‌های اورانیوم توسط جاذب مورد مطالعه را در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. ثوابت مدل فرندلیچ، k_f و n برای این فرایند جذب به ترتیب برابر $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ و ۲۷/۲۵ و ۴/۸۵ با ضریب همبستگی ۰/۹۷۶۳ به دست آمد که نشان می‌دهد داده‌های تعادلی جذب تطابق خوبی با مدل فرندلیچ دارند. مقدارهای n بین ۱ و ۱۰ (یعنی $1/n$ کم‌تر از ۱) یک جذب دلخواه را نشان می‌دهد. مقدار n به دست آمده برای فرایند جذب مورد نظر نشانگر دلخواه بودن این فرایند جذب است.

به دست آمد که نشان می‌دهد داده‌های تعادلی جذب تطابق بسیار خوبی با مدل لانگمویر دارند. امکان‌پذیری هم‌دمای لانگمویر در شرایط ثابت بدون بعد، توسط ضریب جداسازی یا پارامتر تعادل (R_L) ارزیابی می‌شود، که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (8)$$

مقدار R_L معیاری برای ارزیابی مساعد بودن فرایند جذب است [۴۲] به طوری که: $R_L > 1$ نشان‌دهنده ناخواسته بودن و $0 < R_L < 1$ نشان‌دهنده دلخواه بودن فرایند جذب است. مقدار R_L به دست آمده برای این فرایند جذب برابر ۰/۱۹۶ به دست آمد که بیان‌گر این است که جذب اورانیوم توسط جاذب خاک اره پلی‌پیرولی یک فرایند دلخواه می‌باشد. در جدول (۲) بیش‌ترین مقدار جذب اورانیوم با استفاده از خاک اره لایه اندود با پلی‌پیرول به دست آمده از هم‌دمای لانگمویر با نتیجه‌های به دست آمده از کارهای همانند مورد مقایسه قرار گرفته است که نشان می‌دهد لایه اندود کردن خاک اره با پلی‌پیرول قابلیت بسیار خوبی در جذب اورانیوم نسبت به جاذب‌های همانند دارد.

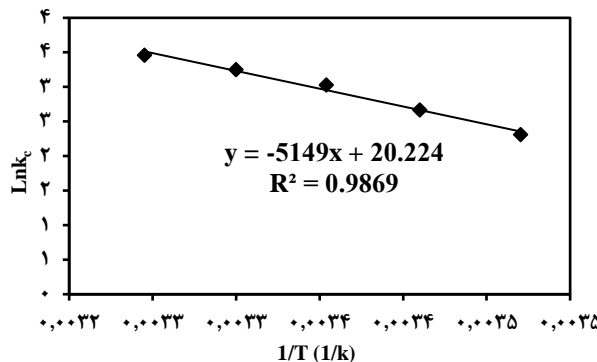
برابر $5/53$ ، $6/51$ ، $7/51$ ، $8/19$ و $8/86$ kJ/mol به دست آمدند. علامت منفی مقدارهای انرژی آزاد گیبس نشان دهنده امکان پذیری و خود به خودی بودن فرایند جذب مورد مطالعه است.

سازوکار فرایند جذب را می توان با توجه به مقدار ΔG° بررسی نمود. مقدار تغییر انرژی آزاد گیبس بین صفر تا -20 کیلوژول بر مول نشان دهنده جذب فیزیکی و بین -80 تا -400 کیلوژول بر مول نشان دهنده جذب شیمیایی می باشد. همچنین مقدارهای ΔG° بین -20 تا -80 کیلوژول بر مول نشان دهنده این است که فرایند جذب انجام شده ترکیبی از جذب های فیزیکی و شیمیایی می باشد [۴۳]. از آن جایی که در فرایند جذب اورانیوم با جذب خاک اره لایه اندود با پلی پیروول مقدارهای ΔG° در محدود صفر تا -20 کیلوژول بر مول است، می توان نتیجه گرفت که در این مورد سازوکار فرایند جذب از نوع فیزیکی می باشد.

نتیجه گیری

آزمایش های ناپیوسته برای بررسی جذب اورانیوم از محلول های آبی با جذب خاک اره لایه اندود با پلی پیروول انجام گرفت و آثار دلخواهی از توانایی این جذب در حذف یون های اورانیوم از محلول آبی دیده شد. تاثیر شرایط عملیاتی مانند pH محلول، زمان تماس، میزان جذب، غلظت اولیه یون اورانیوم و دما بر روی جذب اورانیوم از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد که زمان تماس ۱۵ دقیقه به عنوان زمان تعادل جذب اورانیوم از محلول های آبی توسط خاک اره لایه اندود با پلی پیروول است. مقدار جذب اورانیوم با افزایش pH محلول افزایش یافت و بیش ترین مقدار در pH ۵ به دست آمد. جذب یون های اورانیوم با افزایش مقدار جذب افزایش می یابد به طوری که بیش ترین جذب در مقدار جذب ۱ گرم در لیتر به دست آمد که می تواند به عنوان شرایط دلخواه سطح مقدار جذب در شرایط مشخص شده در نظر گرفته شود. همچنین با افزایش دما میزان جذب اورانیوم افزایش می یابد که نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب می باشد. داده های تعادلی به دست آمده در این پژوهش به خوبی توسط مدل همدمای لانگمویر توصیف شد. داده های سینتیکی نشان داد که فرایند جذب مطابق با مدل شبه مرتبه دوم صورت می گیرد. با محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی جذب مشخص شد که این فرایند جذب، فرایندی گرماگیر و خودبه خودی و از نوع فیزیکی می باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۰۵



شکل ۱۰ - نمودار $\ln(K_c)$ بر حسب $1/T$ برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی جذب اورانیوم توسط خاک اره لایه اندود با پلی پیروول

اگر چه داده های تعادلی جذب با مدل فرندلیچ نیز تطابق قابل قبولی نشان می دهد، اما مدل لانگمویر تطابق بهتری با داده ها دارد. اطلاعات هر دو مدل نشان دهنده دلخواه بودن فرایند جذب اورانیوم با جذب مورد مطالعه است.

پارامترهای ترمودینامیکی

برای مطالعه ترمودینامیک جذب یون های اورانیوم توسط خاک اره لایه اندود با پلی پیروول، آزمایش ها افزون بر دمای 25°C در سایر دماهای مورد مطالعه نیز در pH ۵ انجام شد. اگر F_e کسر یون های اورانیوم جذب شده بر روی جذب در تعادل باشد، ثابت تعادلی جذب به صورت زیر تعریف می شود:

$$K_c = \frac{F_e}{1-F_e} \quad (11)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

که ΔH° آنتالپی استاندارد (kJ/mol)، ΔS° آنتروپی استاندارد (J/mol.K)، T دمای مطلق (K)، R ثابت گاز (8.314 J/mol.K) و ΔG° انرژی آزاد گیبس استاندارد می باشد. پارامترهای ΔH° و ΔS° با استفاده از شیب و عرض از مبدا برازش خطی $\ln K_c$ و $\frac{1}{T}$ محاسبه شد که مقدارهای آن ها به ترتیب برابر $42/81$ kJ/mol و $1681/0$ J/mol.K با ضریب رگرسیون $0/9869$ به دست آمد (شکل ۱۰). علامت مثبت ΔH° نشان دهنده طبیعت گرماگیری جذب یون اورانیوم بر روی خاک اره پلی پیروولی می باشد. از این رو، جذب یون های اورانیوم با افزایش دما افزایش می یابد. مقدار مثبت ΔS° نیز بیانگر افزایش بی نظمی در سطح تماس جامد/مایع در طول فرایند جذب است. مقدارهای ΔG° در دماهای 15 ، 20 ، 25 ، 30 و 35 درجه سلسیوس به ترتیب

مراجع

- [1] Jing C., Li Y., Landsberger S., [Review of Soluble Uranium Removal by Nanoscale Zero Valent Iron](#), *Journal of Environmental Radioactivity*, **164**: 65-72 (2016).
- [2] Lakaniemi A.M., Douglas G.B., Kaksonen A.H., [Engineering and Kinetic Aspects of Bacterial Uranium Reduction for the Remediation of Uranium Contaminated Environments](#), *Journal of Hazardous Materials*, **371**: 198-212 (2019).
- [3] Nuhanovic M., Grebo M., Draganovic S., Memic M., Smjecanin N., [Uranium \(VI\) Biosorption by Sugar Beet Pulp: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies](#), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **322**: 2065–2078 (2019).
- [4] Sprynskyy M., Kowalkowski T., Tutu H., Cukrowska E.M., Buszewski B., [Adsorption Performance of Talc for Uranium Removal from Aqueous Solution](#), *Chemical Engineering Journal*, **171**: 1185-1193 (2011).
- [5] Villalobos-Rodríguez R., Montero-Cabrera M., Esparza-Ponce H., Herrera-Peraza E., Ballinas-Casarrubias M., [Uranium Removal from Water using Cellulose Triacetate Membranes Added with Activated Carbon](#), *Applied Radiation and Isotopes*, **70**: 872-881 (2012).
- [6] Zhang X., Ji L., Wang J., Li R., Liu Q., Zhang M., Lianhe L., [Removal Of Uranium \(VI\) from Aqueous Solutions by Magnetic Mg–Al Layered Double Hydroxide Intercalated with Citrate: Kinetic and Thermodynamic Investigation](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **414**: 220-227 (2012).
- [7] Akpomie K.G., Eluke L.O., Ajiwe V.I.E., Alisa C.O., [Attenuation Kinetics and Desorption Performance of Artocarpus Altilis Seed Husk for Co \(II\), Pb \(II\) and Zn \(II\) Ions](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **37(3)**: 171-186 (2018).
- [8] Din M.I., Naseem K., Mirza M.L., Batool M., [Evaluation of Saccharum bengalense as a Non-Conventional Biomaterial for Biosorption of Mn \(II\) Ions from Aqueous Solutions](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **37(6)**: 179-189 (2018).
- [9] Esmaeili A., Ghasemi S., Zamani F., [Investigation of Cr \(VI\) Adsorption by Dried Brown Algae Sargassum sp. and Its Activated Carbon](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **31(4)**: 11-19 (2012).
- [10] Jaafari J., Yaghmaeian K., [Optimization of Heavy Metal Biosorption onto Freshwater Algae \(Chlorella Coloniales\) using Response Surface Methodology \(RSM\)](#), *Chemosphere*, **217**: 447-455 (2019).
- [11] Ma J., Zhou G., Chu L., Liu Y., Liu C., Luo S., Wei Y., [Efficient Removal of Heavy Metal Ions with an EDTA Functionalized Chitosan/Polyacrylamide Double Network Hydrogel](#), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**: 843-851 (2016).
- [12] Oyewole O.A., Zobeashia S.S.L-T., Oladoja E.O., Raji R.O., Odiniya E.E., Musa A.M., [Biosorption of Heavy Metal Polluted Soil Using Bacteria and Fungi Isolated from Soil](#), *SN Applied Sciences*, **1**: 857 (2019).

- [13] Sana S., Roostaazad R., Yaghmaei S., [Biosorption of Uranium \(VI\) from Aqueous Solution by Pretreated Aspergillus Niger Using Sodium Hydroxide](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **34(1)**: 65-74 (2015).
- [۱۴] احمدی اسبچین س.، پوربابایی ا.ع.، آندره ا.، [بررسی فرایند جذب زیستی همزمان دو فلز روی / نیکل به وسیله جلبک قهوه‌ای فوکوس سراتوس](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۲(۱)**: ۸۵ تا ۹۱ (۱۳۹۲).
- [۱۵] شکراله زاده طهرانی ع.، شادروان آ.، [کاشفی الاصل م.، بررسی سینتیک و هم‌دمای جذب بور از نمونه آب توسط جاذب کلینوپتیلولیت طبیعی و کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سولفوریک اسید](#)، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵(۴)**: ۲۱ تا ۳۲ (۱۳۹۵).
- [16] Ajmal M., Khan A.H., Ahmad S., Ahmad A., [Role of Sawdust in the Removal of Copper \(II\) from Industrial Wastes](#), *Water Research*, **32**: 3085-3091 (1998).
- [17] Ansari R., Fahim N.K., [Application of Polypyrrole Coated on Wood Sawdust for Removal of Cr \(VI\) Ion from Aqueous Solutions](#), *Reactive and Functional Polymers*, **67**: 367-374 (2007).
- [18] Menacer S., Lounis A., Guedioura B., Bayou N., [Uranium Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Aleppo Pine Sawdust, Modified by NaOH and Neutron Irradiation](#), *Desalination and Water Treatment*, **57**: 16184-16195 (2016).
- [19] Olatunji M.A., Khandaker M.U., Amin Y.M., Mahmud H., [Cadmium-109 Radioisotope Adsorption onto Polypyrrole Coated Sawdust of Dryobalanops Aromatic: Kinetics and Adsorption Isotherms Modelling](#), *PLoS ONE*, **11**: e0164119 (2016).
- [20] Taty-Costodes V.C., Fauduet H., Porte C., Delacroix A., [Removal of Cd \(II\) and Pb \(II\) Ions, from Aqueous Solutions, by Adsorption onto Sawdust of Pinus Sylvestris](#), *Journal of Hazardous Materials*, **105**: 121-142 (2003).
- [21] Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L., [The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption—Removal of Copper](#), *Journal of Hazardous Materials*, **80**: 33-42 (2000).
- [22] Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L., [The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption—Removal of Lead and Comparison of Its Adsorption with Copper](#), *Journal of Hazardous Materials*, **84**: 83-94 (2001).
- [23] Zhang X., Chen D., Peng Y., Liu Y., Xiong X., [Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid](#), *Huan jing ke xue= Huanjing kexue*, **36**: 1686-1693 (2015).
- [24] Eisazadeh H., [Removal of Chromium from Waste Water using Polyaniline](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **104**: 1964-1967 (2007).
- [25] Eisazadeh H., Spinks G., Wallace G.G., [Conductive Electroactive Plant Containing Polypyrrole Colloids](#), *Materials forum: Institute of Metals and Materials Australasia*, **17**: 241-245 (1995).
- [26] Ghorbani M., Eisazadeh H., [Synthesis and Characterization of Chemical Structure and Thermal Stability of Nanometer Size Polyaniline and Polypyrrole Coated on Rice Husk](#), *Synthetic Metals*, **162**: 527-530 (2012).

- [27] Mattes B., Anderson M., Conklin J., Reiss H., Kaner R., [Morphological Modification of Polyaniline Films for the Separation of Gases](#), *Synthetic Metals*, **57**: 3655-3660 (1993).
- [28] Myers R.E., [Chemical Oxidative Polymerization as a Synthetic Route to Electrically Conducting Polypyrroles](#), *Journal of Electronic Materials*, **15**: 61-69 (1986).
- [29] Nicolini C., [From Neural Chip and Engineered Biomolecules to Bioelectronic Devices: An Overview](#), *Biosensors and Bioelectronics*, **10**: 105-127 (1995).
- [30] Woodson M., Liu J., [Guided Growth of Nanoscale Conducting Polymer Structures on Surface-Functionalized Nanopatterns](#), *Journal of the American Chemical Society*, **128**: 3760-3763 (2006).
- [31] Laabd M., Aarab N., Chafai H., Bazzouai M., Elamine M., Lakhmiri R., Albourine A., [Chemical Synthesis of Polypyrrole Film and its Adsorption Capacity for Aromatic Polycarboxylic Acids](#), *Fibers and Polymers*, **18**: 1064-72 (2017).
- [32] Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., [Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A Review](#), *Advances in Colloid and Interface Science*, **162**: 39-58 (2011).
- [33] Liu Y., Zhang Y., Ma G., Wang Z., Liu K., Liu H., [Ethylene Glycol Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Composite for Supercapacitor](#), *Electrochimica Acta*, **88**: 519-525 (2013).
- [34] Katal R., Ghiass M., Esfandian H., [Application of Nanometer Size of Polypyrrole as a Suitable Adsorbent for Removal of Cr \(VI\)](#), *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **17**: 222-230 (2011).
- [35] Pourshaban Z., Shabanpour F., Eisazadeh H., [Studying the Removal of Co \(II\) from Aqueous Solution by using Conducting Polypyrrole](#), *Advances in Polymer Technology*, **32(1)**: 1-9 (2013).
- [36] Aksu Z., Tezer S., [Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by Rhizopus Arrhizus in a Batch System: Effect of Temperature](#), *Process Biochemistry*, **36**: 431-439 (2000).
- [37] Benguella B., Benaissa H., [Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies](#), *Water Research*, **36**: 2463-2474 (2002).
- [38] Cruz A.J., Pan T., Giordano R.C., Lucia M., Araujo M.L.G.C., Hokka C.O., [Cephalosporin C Production by Immobilized Cephalosporium Acremonium Cells in a Repeated Batch Tower Bioreactor](#), *Biotechnology and Bioengineering*, **85**: 96-102 (2004).
- [39] Wang G., Wang X., Chai X., Liu J., Deng N., [Adsorption of Uranium \(VI\) from Aqueous Solution on Calcined and Acid-Activated Kaolin](#), *Applied Clay Science*, **47**: 448-451 (2010).
- [40] Ying W.C., Dietz E.A., Woehr G.C., [Adsorptive Capacities of Activated Carbon for Organic Constituents of Wastewaters](#), *Environmental Progress*, **9**: 1-9 (1990).
- [41] Feng N., Guo X., Liang S., Zhu Y., Liu J., [Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Chemically Modified Orange Peel](#), *Journal of Hazardous Materials*, **185**: 49-54 (2011).
- [42] Parab H., Joshi S., Shenoy N., Verma R., Lali A., Sudersanan M., [Uranium Removal from Aqueous Solution by Coir Pith: Equilibrium and Kinetic Studies](#), *Bioresource Technology*, **96**: 1241-1248 (2005).
- [43] Vukovic G.D., Marinkovic A.D., Colic M., Ristic M.D., Aleksic R., Peric-Grujic A.A., Uskokovic P.S., [Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Oxidized and Ethylenediamine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *Chemical Engineering Journal*, **157**: 238-248 (2010).