

مروری بر انواع نانوجاذب‌ها و مقایسه آن‌ها جهت حذف اورانیوم از محیط‌های آبی

یاسمن جالینوسی^۱، کمال صابریان^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، دانشکده فیزیک شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

*۲- دکتری شیمی فیزیک، دانشیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

*ایمیل نویسنده مسئول: saberyan@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۲

چکیده

فلزات سنگینی مانند اورانیوم از رایج‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب‌های صنعتی و محیط‌های آبی هستند. اورانیوم به دلیل سمیت شیمیایی و رادیواکتیویته یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین در محیط زیست محسوب می‌شود. حذف آلاینده‌های سمی و رادیواکتیو از محیط برای دفع ایمن و کارآمد زباله، یک چالش حیاتی است که نیازمند توسعه مواد جداکننده انتخابی و با ظرفیت بالا است. از آنجایی که آلودگی اورانیوم آب‌های سطحی و زیرزمینی را تهدید می‌کند، مهم است که تلاش‌های بیشتری برای مواد و فناوری‌های جدید برای جداسازی و حذف اورانیوم از محیط‌های آبی انجام شود. حوزه به سرعت در حال گسترش علم و فناوری نانو در حال تولید بسیاری از مواد جدید هیجان انگیز با خواص جدید است. جدا از همه کاربردهای دیگر، انتظار می‌رود که نانو مواد به دلیل سطح منحصر به فرد و ویژگی‌های مورفولوژیکی خود به عنوان یک جاذب فاز جامد کلاس جدید برای جداسازی آلاینده‌ها و فلزات سنگین از جمله اورانیوم عمل کنند. بررسی حاضر خلاصه‌ای از انواع نانوجاذب‌ها را به منظور جداسازی و حذف یون‌های اورانیوم گزارش کرده است. مواد جاذب شامل نانو ذرات مغناطیسی، مگنتیت، نانومواد هیبریدی، نانو مواد مبتنی بر اکسید و فسفات و نانوذرات غیرمغناطیسی است. نانوذرات مغناطیسی بر اساس گزارش‌ها برای حذف عناصری مانند: کادمیم، کبالت، نیکل، اورانیوم و ... استفاده می‌شوند. این مقاله، به مطالعه و مروری بر انواع نانوجاذب‌ها به عنوان ساختارهای بسیار کارآمد برای جداسازی و حذف اورانیوم پرداخته است.

کلمات کلیدی

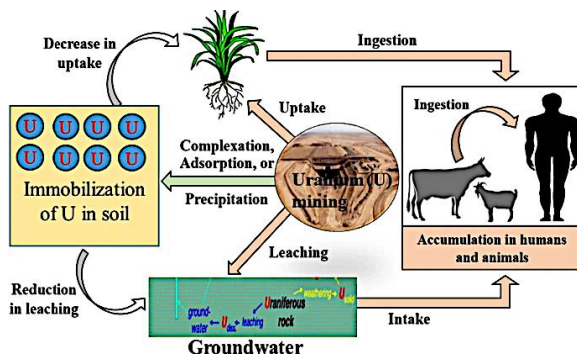
"اورانیوم"، "نانو جاذب"، "مغناطیسی"، "غیرمغناطیسی"، "محیط‌های آبی"

۱- مقدمه

• عنصر اورانیوم

اورانیوم^۱ یکی از عناصر شیمیایی است که عدد اتمی آن ۹۲ و نشانه آن U است. اورانیوم، فلزی نقره‌ای-خاکستری رنگ است که جزئی از خانواده اکتینیدها محسوب می‌شود. یک اتم اورانیوم دارای ۹۲ پروتون و ۹۲ الکترون است. چون ایزوتوپ‌های اورانیوم ناپایدار هستند، به طوری که نیمه‌عمر ایزوتوپ‌های طبیعی آن بین ۱۵۹۲۰۰ سال تا ۴/۵ میلیارد سال است این عنصر دارای خصلت ضعیف پرتوزایی است. متداول‌ترین ایزوتوپ‌های اورانیوم طبیعی، اورانیوم-۲۳۸ (دارای ۱۴۶ نوترون و تشکیل‌دهنده بیش از ۹۹ درصد از اورانیوم موجود روی زمین) و اورانیوم-۲۳۵ (دارای ۱۴۳ نوترون و تشکیل‌دهنده حدود ۰/۷۲ درصد از اورانیوم موجود روی زمین) هستند. چگالی اورانیوم در حدود ۷۲ درصد چگالی سرب و کمی کمتر از طلا یا تنگستن است. اورانیوم به صورت طبیعی و در مقادیر بسیار کم در حدود چند قسمت در میلیون^۲ در خاک، سنگ‌ها و آب وجود دارد ولی به صورت تجاری از کانی‌های معدنی مانند اورانینیت^۳ استخراج می‌شود. اورانیوم یکی از مهم‌ترین رادیونوکلئیدهای طبیعی در پوسته زمین بوده که می‌تواند سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شود (Zhang et al., 1994). اورانیوم در پوسته زمین در مقادیر قابل ملاحظه‌ای وجود دارد و حتی فراوانی آن از عنصر طلا بیشتر است و بدین ترتیب می‌تواند به صورت ترکیبی با عناصر دیگر وارد چرخه غذایی حیوانات و انسان‌ها

شود، حتی آب‌های رودخانه‌ها و چشمه‌ها و چاه‌ها حاوی مقادیر قابل اندازه‌گیری اورانیوم می‌باشند که البته در نقاط مختلف جغرافیایی غلظت‌های کاملاً متفاوتی دارند. آب آشامیدنی آلوده مسیر اصلی قرار گرفتن در چرخه غذایی انسان و افزایش نرخ جذب اورانیوم به بدن انسان است. شکل ۱ مسیرهای قرار گرفتن در معرض اورانیوم از جمله از طریق آب آشامیدنی و نحوه انتقال به چرخه غذایی را نشان می‌دهد.



شکل ۱- مسیرهای قرار گرفتن در معرض اورانیوم (Haakonde et al., 2021)

انسان‌ها روزانه بسته به نوع رژیم غذایی مقداری اورانیوم وارد بدن خود می‌نمایند. این عنصر می‌تواند در کلیه تجمع‌یافته و اولین اثر به وجود آمده آن بیماری نفروپاتی دیابتی^۴ خواهد بود. مطالعات کوتاه مدت و دراز مدت در خصوص سمیت شیمیایی این عنصر در دسترس نیست و بنابراین مقدار مشخص شده‌ای از طرف سازمان بهداشت جهانی برای

¹ Uranium

² ppm

³ Uraninite

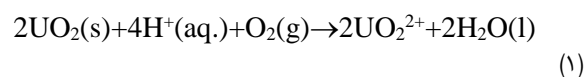
⁴ Diabetic nephropathy

اورانیوم در آب‌های آشامیدنی به دست نیامده است همچنین اورانیوم باقی‌مانده در بدن به دلیل پرتوزا بودن می‌تواند منجر به افزایش خطر سرطان از جمله سرطان روده و مشکلات ژنتیکی شود (Anke et al., 2009 Ribera, 1996). با غلظت متوسط اورانیوم ۳/۳ نانوگرم در میلی‌لیتر، آب دریا منبعی حدود ۴/۵ میلیارد تن دارای اورانیوم است (Singhal et al., 2017). اورانیوم سنگین‌ترین و فراوان‌ترین عنصر پرتوزاست که ۲/۴ میلی‌گرم تا ۱ کیلوگرم از لایه زمین را تشکیل می‌دهد. می‌تواند به راحتی حل شده، جابجا شده و در آب‌های سطحی و با ایجاد تغییرات کم در محیط ته‌نشین شود. با نیمه عمر میلیون‌ها تا میلیاردها سال، اتم‌های اورانیوم به آرامی به مجموعه‌ای از محصولات جانبی پرتوزا تجزیه می‌شوند: توریم-۲۳۰، رادیوم-۲۲۶، رادون-۲۲۲. برای استفاده از اورانیوم به عنوان منبع انرژی سنگ معدن باید غنی شود تا غلظت بالاتری از یک ایزوتوپ خاص (اورانیوم-۲۳۵) به دست آید. اورانیوم-۲۳۵ شکافت‌پذیر است و مقدار زیادی انرژی را به شکل گرما آزاد و همچنین مقدار زیادی زباله پرتوزا نیز تولید و وارد محیط زیست می‌کند. در حال حاضر، اورانیوم مصرفی فقط می‌تواند ذخیره، فرآوری مجدد یا دفع شود (Martins et al., 2010). مواد جاذب جامد جدید در سراسر جهان توسط گروه‌های زیادی از دانشمندان برای استخراج موثر اورانیوم از آب‌های سطحی از جمله دریاها مورد بررسی قرار می‌گیرند به غیر از فراوانی طبیعی اورانیوم در آب دریا، آلودگی اورانیوم در آب‌های زیرزمینی ناشی از سنگ‌های معدنی طبیعی زمینی یا فعالیت‌های مصنوعی آن به یک نگرانی بزرگ برای سلامت موجودات زنده تبدیل شده است (Chouyyok et al., 2016 Saha et al., 2019). سازمان جهانی بهداشت^۱ و آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده^۲ ۳۰ نانوگرم در میلی‌لیتر را به عنوان حداکثر غلظت اورانیوم قابل تحمل در آب آشامیدنی تعیین کرده است (Saha et al., 2017). این ماده دارای طبیعت بسیار سمی و سرطان‌زا است، بنابراین تلاش‌های فزاینده‌ای برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست هنگام برخورد با فاضلاب انجام می‌شود. بنابراین، توسعه نانومواد جاذب جامد کارآمدتر و مخصوص یون‌های فلزی ممکن است به هدف دوگانه پیش‌تغلیظ اورانیوم از آب دریا و رفع آلودگی آب‌های زیرزمینی از اورانیوم عمل کند. با این حال، غلظت فوق‌العاده اورانیوم در چنین نمونه‌هایی و تداخل یون‌های رقیب، این کار را چالش‌برانگیز می‌کند (Zheng et al., 2019). نانوذرات مگنتیت^۳ در طول سال‌ها توسط دانشمندان مختلف برای جذب اورانیوم شش ظرفیتی مورد مطالعه قرار گرفته است. پاسخ مغناطیسی عالی نانوذرات مگنتیت، آن‌ها را به انتخابی منحصر به فرد نسبت به سایر استخراج‌کننده‌های فاز جامد^۴ تبدیل می‌کند (Singhal et al., 2020). در برخی از گزارش‌ها که ظرفیت جذب بالای اورانیوم شش ظرفیتی با حفظ پاسخ مغناطیسی خوب نانوذرات مگنتیت به دست آمد، زمان تعادل برای مطالعات استخراج دسته‌ای از ۲ تا ۲۴ ساعت بود (Zhou et al., 2019).

اورانیوم چهار ظرفیتی در محیط‌های کاهشی پایدار است، کمی محلول است و کم حرکت‌ترین شکل اورانیوم است. اورانیوم^۵ شایع‌ترین گونه معدنی کاهش یافته است و سنگ معدنی اصلی در بسیاری از ذخایر اورانیوم است. اورانیوم شش ظرفیتی در محیط‌های اکسیدکننده پایدار است و ترکیبات آن محلول‌ترین و بنابراین متحرک‌ترین هستند. همچنین می‌تواند کمپلکس‌هایی با هیدروکسیدها، کربنات‌ها، سولفات‌ها و فسفات‌ها تشکیل دهد. بنابراین در حضور اکسیژن اورانیوم چهار به اورانیوم شش اکسید اکسید می‌شود که اجازه می‌دهد تا اورانیوم در آب به عنوان کاتیون اورانیل^۶ حل شود (Ouyang et al., 2020). انحلال اورانیوم در معادله (۱) نشان داده شده است: (Wanty, 2020).

• شیمی اورانیوم

اورانیوم به شکل یون اورانیل در آب حلالیت قابل توجهی دارد. با این حال، گونه واقعی به غلظت آن و pH محیط بستگی دارد. تا pH برابر با ۴ یون اورانیل گونه غالب در آب است. از سوی دیگر، در محدوده pH آب دریا (pH ۷ الی ۸) و آب‌های زیرزمینی (pH ۶ الی ۸) گونه‌های غالب عبارت است از:



اورانیوم به شکل یون اورانیل در آب حلالیت قابل توجهی دارد. با این حال، گونه واقعی به غلظت آن و pH محیط بستگی دارد. تا pH برابر با ۴ یون اورانیل گونه غالب در آب است. از سوی دیگر، در محدوده pH آب دریا (pH ۷ الی ۸) و آب‌های زیرزمینی (pH ۶ الی ۸) گونه‌های غالب عبارت است از:

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ، $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ، $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ و غیره (Xie et al., 2019 Rosenberg et al., 2016). نمودار فاز تعادلی برای سیستم‌های اورانیل آبی به عنوان تابعی از pH و غلظت کاتیون‌های مختلف و آنیون‌ها را در شکل ۲ مشاهده می‌نماید.

¹ World Health Organization (WHO)

² United States Environmental Protection Agency (USEPA)

³ Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles (MNPs)

⁴ Solid phase extractant (SPE)

⁵ UO_{2+x}

⁶ UO₂²⁺

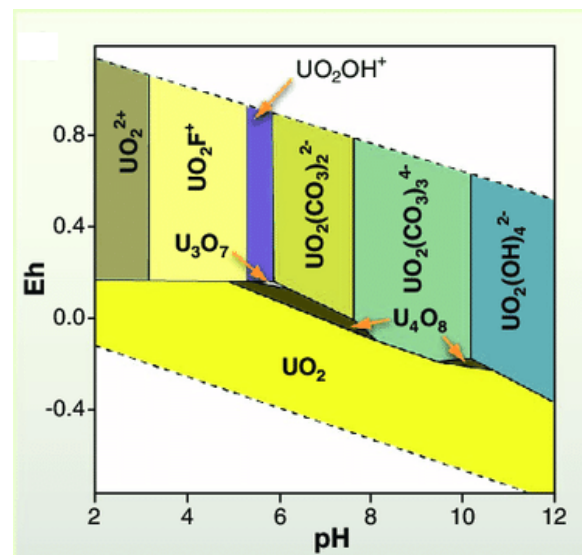
اورانیوم در سطوح دریافتی کمتر و قرار نگرفتن دوباره فرد در معرض این فلز منجر می شود که کلیه طی یک دوره چند هفته‌ای خود را ترمیم کند (Mathews et al., 2015).

• سمیت رادیولوژیکی اورانیوم

چندین اثر احتمالی سلامتی با قرار گرفتن انسان در معرض تشعشعات اورانیوم مرتبط است. از آنجایی که همه ایزوتوپ‌های اورانیوم عمدتاً ذرات آلفا را منتشر می کنند که توانایی نفوذ کمی دارند، خطر اصلی تشعشع اورانیوم زمانی رخ می دهد که ترکیبات اورانیوم بلعیده یا استنشاق می شوند. با این حال، کارگرانی که در مجاورت مقادیر زیادی اورانیوم در انبار یا در یک کارخانه فرآوری هستند نیز در معرض سطوح پایین تشعشع خارجی ناشی از محصولات تجزیه اورانیوم قرار دارند. در سطوح قرار گرفتن در معرض معمولاً مرتبط با جابجایی و پردازش اورانیوم، تأثیر اولیه تابش بهداشتی نگران کننده افزایش احتمال ابتلای فرد در معرض ابتلا به سرطان در طول زندگی است. موارد سرطان ناشی از تشعشع عموماً از سایر سرطان‌های "طبیعی" قابل تشخیص نیستند و سال‌ها پس از قرار گرفتن در معرض آن رخ می دهند. با افزایش مصرف اورانیوم، احتمال ابتلا به سرطان ناشی از تشعشع افزایش می یابد (Asic et al., 2017).

• حالیت ترکیبات اورانیوم دار و مسیر قرار گرفتن در معرض آنها

میزان آسیب ناشی از قرار گرفتن در معرض یک ترکیب اورانیوم به حالیت ترکیب و مسیر قرار گرفتن در معرض آن بستگی دارد. در بیشتر ارزیابی‌ها فقط استنشاق، بلع و تشعشع خارجی در نظر گرفته می شود. اگرچه جذب برخی از ترکیبات محلول از طریق پوست امکان پذیر است، اما این گونه مواجهه‌های پوستی به طور کلی قابل توجه نیستند. برای استنشاق یا بلع ترکیبات محلول یا نسبتاً محلول مانند اورانیل فلوراید^۱ یا تترا فلوراید اورانیوم^۲، اورانیوم وارد جریان خون می شود و به کلیه و سایر اندام‌های داخلی می رسد، به طوری که سمیت شیمیایی از اهمیت اولیه برخوردار است. برای استنشاق ترکیبات نامحلول مانند دی اکسید اورانیوم^۳ و اکتااکسید تری اورانیوم^۴، اورانیوم به طور کلی در ریه‌ها رسوب می کند و می تواند برای مدت طولانی (ماه‌ها یا سال‌ها) در آنجا باقی بماند. نگرانی اصلی از قرار گرفتن در معرض این ترکیبات نامحلول افزایش خطر ابتلا به سرطان از مواجهه داخلی با رادیواکتیویته است. جهت تعیین مقدار ریسک سرطان از طریق تنفس (استنشاق) هریک از فلزات سنگین از رابطه ۲ استفاده می شود (Zhang et al., 2022):



شکل ۲- گونه‌بندی اورانیوم در آب‌های زیرزمینی فرضی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (Burns et al., 2012).

اورانیوم دارای چهار حالت اکسیداسیون است که معمولاً با U^{4+} ، U^{3+} ، UO_2^{2+} (6+) و UO_2^+ (5+) نشان داده می شود. اورانیوم به دلیل واکنش پذیری شیمیایی بالا، به آسانی با عناصر دیگر واکنش نشان می دهد و می تواند انواع مختلفی از کمپلکس‌ها را تشکیل دهد. اورانیوم شش ظرفیتی که عمدتاً به صورت کاتیون اورانیل وجود دارد به راحتی با آنیون‌های مختلف مانند کربنات، فسفات، سولفات، کلرید و فلوراید واکنش می دهد. در محلول‌های آبی با pH پایین (کوچکتر از ۵) یون اورانیل بسیار پایدار است در حالی که در pH نزدیک به ۷، یون اورانیل با آنیون‌های فسفات و کربنات واکنش داده و کمپلکس‌های پایدار را تشکیل می دهد به خصوص، برای منابع آب آشامیدنی با مقادیر pH از ۷ تا ۱۰، کمپلکس‌های کربنات اورانیل شامل $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ و $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (Katsoyiannis et al., 2013; Sarri et al., 2013).

• سمیت شیمیایی اورانیوم

قرار گرفتن در معرض اورانیوم می تواند منجر به سمیت شیمیایی و رادیولوژیکی شود. اثر شیمیایی اصلی مرتبط با قرار گرفتن در معرض اورانیوم و ترکیبات آن سمیت کلیه است. این مسمومیت می تواند در اثر تنفس هوای حاوی گرد و غبار اورانیوم یا خوردن مواد حاوی اورانیوم ایجاد شود که سپس وارد جریان خون می شود. هنگامی که ترکیبات اورانیوم وارد جریان خون می شوند، توسط کلیه‌ها فیلتر می شوند و در آنجا می توانند به سلول‌های کلیه آسیب وارد کنند. مصرف اورانیوم بسیار زیاد (بسته به فرد بین ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم) می تواند باعث نارسایی حاد کلیه و مرگ شود. در سطوح دریافتی کمتر (حدود ۲۵ تا ۴۰ میلی گرم)، آسیب را می توان با وجود پروتئین و سلول‌های مرده در ادرار تشخیص داد، اما علائم دیگری وجود ندارد. همچنین مصرف

¹ UO_2F_2

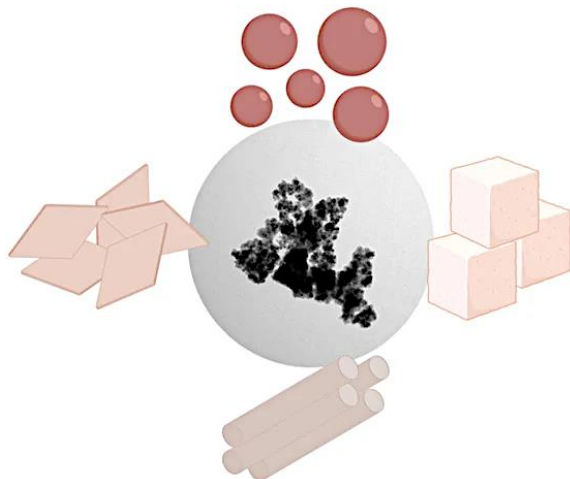
² UF_4

³ UO_2

⁴ U_3O_8

• حذف اورانیوم توسط نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی برای فرآیندهای جذب در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شوند و در این بین نیز تحقیقات و تحولات جامعی در زمینه نانوذرات مگنتیت مشاهده می‌شود. این مواد اغلب دارای خواص فیزیکی، شیمیایی، ساختاری و مغناطیسی منحصر به فردی هستند که امکان استفاده در زمینه کاربردهای جدید از جمله جداسازی شیمیایی و فیزیکی، محیطی، اصلاح و فرآوری مواد معدنی را فراهم می‌کنند (Masteri-Farahani et al., 2018). نانوذرات مغناطیسی مختلف را می‌توان با بدست آوردن مورفولوژی‌های منحصر به فرد بسته به مسیر سنتز و شرایط آنها، مانند دما، فشار، زمان واکنش، ریخته‌گری معرف و غیره به دست آورد (شکل ۳) که خواص فیزیکوشیمیایی، عاملی شدن سطح، و خواص مغناطیسی رفتار یک نانوذره فرومغناطیسی به شدت تحت تأثیر اندازه آن است. تمام خواص اخیر از طریق روش‌های مختلف سنتز برای کنترل شکل و پوشش در مورد مواد عامل دار قابل دستیابی است. هنگام سنتز MNP ها می‌توان اشکال مختلفی به دست آورد و خواص فیزیکوشیمیایی آنها را تغییر داد.



شکل ۳- اشکال (مورفولوژی) مختلف نانوذرات مغناطیسی (Vargas-Ortiz et al., 2022).

چندین مسیر سنتز برای به دست آوردن مورفولوژی‌های مختلف، رشد بلورها، اندازه‌ها، اشباع مغناطیسی و بارهای سطحی MNP ها با استفاده از پارامترهایی مانند دما، فشار، سونوشیمی ایجاد شده است. این مسیرها می‌توانند ویژگی‌های MNP خاصی را برای کاربردهای مختلف ارائه دهند (Vargas-Ortiz et al., 2022) (جدول ۱).

$$\text{Risk} = \text{CDI}_{\text{inhal}} * \text{URF} \quad (۲)$$

که در آن:

Chronic Daily Intake of inhalation ($\text{CDI}_{\text{inhal}}$)

= میزان دریافت روزانه آلاینده ناشی از تنفس

Unit Risk Factor (URF) = عامل خطر واحد استنشاق

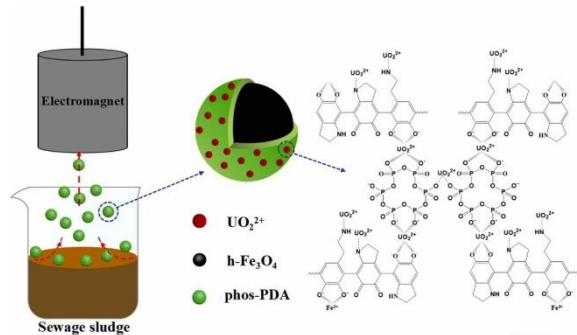
ترکیبات نامحلول بلعیده شده اندکی از دستگاه گوارش جذب می‌شوند و فقط برای مدت کوتاهی در بدن باقی می‌مانند، بنابراین عموماً سمیت کمی دارند (Mathews et al., 2015).

۲- روش‌های حذف اورانیوم

• حذف اورانیوم توسط نانوذرات

در حال حاضر فلزات سنگین در بسیاری از پساب صنایع و منابع آبکی وجود دارند و از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی محسوب می‌شوند، به همین دلیل حذف این فلزات از آب و پساب‌ها به منظور حفظ سلامت عمومی و محیط زیست فرآیندی مهم محسوب می‌شود (Al Abdullah et al., 2018). روش‌های جداسازی سنتی (مانند رسوب، جداسازی غشایی و استخراج با حلال) برای استخراج اورانیوم شش ظرفیتی ممکن است با محدودیت‌های اقتصادی یا فنی مواجه شوند. در مقایسه با این روش‌ها، جذب دارای مزایای برتر از جمله هزینه کم، سازگاری گسترده و عملیات آسان است (Hamza et al., 2018). بنابراین نیاز به استفاده از جاذب‌های مناسب و ارزان قیمت برای حذف این فلزات بیش از پیش احساس می‌شود. در دو دهه اخیر با پیشرفت شگرف در زمینه علم و فناوری نانو، استفاده از نانو ذرات مختلف به دلیل هزینه کم و سهولت آماده‌سازی بعضی از نانوذرات، توانایی بالا در حذف فلزات سنگین (به دلیل اندازه ذرات کوچک و سطح زیاد) مورد توجه زیادی قرار گرفته است (Mardvar et al., 2022). این به دستکاری مواد و سیستم‌ها در مقیاس نانومتری مربوط می‌شود. در این مقیاس، مواد خواص و ویژگی‌های جدیدی را نشان می‌دهند که برای کاربردهای جدید مناسب است (Hamza et al., 2018). برخی از ویژگی‌های اصلی و جذاب مربوط به نانوذرات را می‌توان مساحت سطح وسیع و قابل کنترل، تخلخل زیاد، تولید کم هزینه بعضی از نانوذرات، سینتیک جذب سریع و تاحدی عدم سمیت را نام برد. به ویژه اینکه نانوذرات به عنوان نانو جاذب‌ها کاربرد قابل توجهی در تصفیه پساب‌ها و همچنین جداسازی و حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی را دارا می‌باشند. برای بهبود خواص سطحی نانوذرات از پلیمرهایی همچون پلی اتیلن استفاده می‌شود که باعث پایداری استخراج کننده مدنظر بر روی سطح ذرات موجود در محلول می‌شود و این تکنیک در واقع برای بازیابی و جداسازی عناصری مانند اورانیوم، توریم، سزیم، منیزیم و ... به کار گرفته می‌شود (Yang et al., 2017). نانو جاذب‌ها نانوذراتی از منابع آلی یا معدنی هستند که تمایل بالایی برای جذب دارند (Wang et al., 2010). به طور کلی نانوذرات را می‌توان در دو دسته مغناطیسی و غیرمغناطیسی جای داد که مطابق با این دسته‌بندی در قسمت ذیل به بررسی خواص جذبی هر کدام می‌پردازیم.

هزینه کم، سمیت کم و سازگاری با محیط زیست معمولاً در تهیه جاذب‌های مغناطیسی استفاده می‌شوند (Pankhurst et al., 2003). نانوذرات مگنتیت دارای مزایای مساحت سطح زیاد، تعداد مکان‌های فعال سطحی و خواص مغناطیسی بالا هستند که باعث راندمان جذب بالا می‌شوند (Mansouri et al., 2014). نانوجاذب‌های مغناطیسی دارای پتانسیل بالا برای جذب مواد آلی، فسفر، نیترات و فلزات سنگین مانند اورانیوم از پساب می‌باشند و از نظر شیمیایی پایدار هستند اما به دلیل جاذبه دوقطبی ناهمسانگرد به راحتی تجمع می‌یابند. معمولاً یک لایه محافظ برای اطمینان از پایداری شیمیایی آن و بهبود پراکندگی آن‌ها مورد نیاز است (Favela-Camachoa et al., 2019). شکل ۴ شماتیکی از نحوه جداسازی اورانیوم توسط جاذب نانوذرات مغناطیسی مگنتیت که دارای پوسته (لایه محافظ) هیبریدی فسفات/پلی دوپامین می‌باشد (که خواص جذب عالی برای اورانیوم شش به دلیل وجود گروه‌های عاملی فسفات و آمین فراوان دارد) را نشان می‌دهد.



شکل ۴- جداسازی مغناطیسی اورانیوم توسط نانوجاذب مگنتیت پوسته هیبریدی فسفات/پلی دوپامین (Zhang et al., 2022)

جدول ۱- مقایسه بین مسیرهای سنتز برای تشکیل MNP (Wu et al., 2015).

مسیرهای سنتز	دما (°C)	محیط ^۱	زمان	کنترل اندازه	کنترل شکل	کارایی خروجی	الگوی XRD مگنتیت
همرسوبی	<100	جو بی اثر	دقیقه	نسبتا گسترده	بد	بالا	وابسته به پیش ساز ^۲
تجزیه حرارتی	300-100	جو بی اثر	ساعت تا روز	عالی	عالی	بالا	وابسته به اکسیژن
هیدروترمال	200-150	فشار بالا	ساعت تا روز	عالی	عالی	بالا	وابسته به دما
سل - ژل	300-100	محیط اطراف ^۳	ساعت	خوب	خوب	متوسط	حضور ضعیف مگنتیت
میکروامولسیون	<100	محیط اطراف	ساعت	خوب	خوب	پایین	حضور ضعیف مگنتیت

مشکل استفاده از نانوجاذب‌ها به دشواری بازیابی نانوجاذب‌ها از فاز آبی مربوط می‌شود که این مشکل با استفاده از جاذب‌های مغناطیسی قابل رفع شدن می‌باشد، زیرا آن‌ها با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی بازیابی می‌شوند (Zhao et al., 2014). علاقه پژوهشگران به نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب، به علت ویژگی منحصر به فرد این نانوذرات در سهولت فرآیند جداسازی جامد/مایع به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی است (Chen et al., 2011). علاوه بر این، جداسازی آلاینده‌ها توسط نانوذرات دارای خاصیت مغناطیسی به خاطر استفاده از ابزارهای پیچیده کمتر (در مقایسه با استخراج با حلال و تبادل یونی) و همچنین مصرف انرژی کمتر، تولید مقدار کمتری پسماند ثانویه و ارائه راهی مقرون به صرفه برای جداسازی یون‌های فلزی مناسب و کارآمد می‌باشد (KumarGupta et al., 2005Grasset et al., 2004). نانوذرات مگنتیت به دلیل

¹ Environment

² Precursordependent

³ Ambient

بود و این نتیجه بدست آمده نشان داد که برخی از یون‌های آهن ممکن است در حضور اورانیوم شش اکسید شده باشند. آزمایشات سینتیکی نشان داد که جذب اولیه سریع بوده و در مدت ۴ الی ۶ ساعت تکمیل و سپس مرحله جذب آهسته‌ی آن تا چند روز ادامه پیدا کرده است. به دلیل حلالیت نانوذرات مگنتیت در محلول‌های اسیدی، هیچ آزمایشی در pH زیر ۳ انجام نشد. جذب که حداکثر در حدود pH برابر با ۷ صورت گرفت، هم در محیط اسیدی و هم در محیط قلیایی کاهش یافت. حداکثر ظرفیت جذب در pH برابر با ۷ با غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر اورانیوم و در زمان تماس تعادلی ۶ ساعته، ۵/۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. علاوه بر این، افزایش درصد جذب در محدوده pH ۴ الی ۷ نشان داد که گونه‌های آنیونی اورانیوم بر روی گروه‌های آمفوتری سطوح مغناطیسی جذب شدند (Das et al., 2010). فان و همکارانش در سال ۲۰۱۲ نانوذرات کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ را با موفقیت به عنوان یک جاذب جدید و موثر برای حذف یون‌های اورانیوم شش ظرفیتی سنتز کردند. جذب اورانیوم شش ظرفیتی بر روی نانوذرات کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ به شدت به مقادیر pH وابسته بود. با افزایش pH (یعنی از ۲ به ۶) ظرفیت جذب نیز افزایش یافت. هنگامی که مقدار pH اولیه از ۲ تا ۴ متغیر بود، ظرفیت جذب اورانیوم شش ظرفیتی از ۰ میلی‌گرم بر گرم به ۸/۵ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت، در حالی که وقتی pH اولیه از ۴ به ۶ بیشتر شد، ظرفیت جذب اورانیوم به طور قابل توجهی افزایش یافت (یعنی از ۸ میلی‌گرم بر گرم تا ۲۰ میلی‌گرم بر گرم). با این حال، با افزایش مقدار pH از ۶ به ۸ ظرفیت جذب اورانیوم شروع به کاهش کرد. حداکثر مقدار جذب برای یون اورانیوم شش ظرفیتی بر روی کامپوزیت‌های مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ حدود ۲۰ میلی‌گرم بر گرم در زمانی که غلظت اولیه اورانیوم ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود، گزارش شد. بنابراین مقدار pH بهینه در هنگام استفاده از این روش تصفیه ۶ بود که با سایر مطالعات مربوط در مورد جذب اورانیوم شش ظرفیتی به اکسیدها یا هیدروکسیدهای آهن مطابقت دارد (یعنی حداکثر ظرفیت جذب در محدوده pH بین ۶ الی ۷). نانوذرات کامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ توانایی عالی برای حذف اورانیوم از محلول‌های آبی را در طول این مطالعه از خود نشان دادند و حداکثر ظرفیت جذب اورانیوم شش ظرفیتی حدود ۵۲ میلی‌گرم در گرم در ۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شد. از این رو، این ماده جاذب می‌تواند یک کاندید بالقوه برای حذف گونه‌های سمی اورانیوم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی باشد و نتایج این مطالعه همچنین می‌تواند تکنیکی برای حذف یا بازیابی سایر یون‌های فلزات سنگین و یا سمی از محلول آبی ارائه کند (Fan et al., 2012).

کارمن و همکارانش در سال ۲۰۱۳، حذف اورانیوم را با استفاده از کربوکسی متیل سلولز با حضور نانوذرات آهن^۲ (CMC-INP) و بدون حضور این ذرات (CMC) در یک دوره واکنش ۴۸ ساعته مورد بررسی قرار دادند. تجزیه و تحلیل نمونه‌ها حداکثر ظرفیت جذب اورانیوم را به ترتیب ۱۸۵/۱۸ میلی‌گرم بر گرم و ۳۲۲/۵۸ میلی‌گرم بر گرم برای CMC و CMC-INP مشخص کرد. نتایج بررسی سه پارامتر pH، دما و غلظت اولیه اورانیوم از این قرار بود که برای

سمیت پایین و دارا بودن قابلیت بازیافت سریع و عالی و عدم تلفات حلال از دیگر ویژگی‌های این جاذب‌ها است. میزان تولید پسماندهای آلی آن‌ها بسیار ناچیز می‌باشد. این خصوصیات می‌تواند کاربرد این روش را جهت حذف یون فلزات سنگینی مانند اورانیوم از آب و پساب توسعه دهد (You et al., 2021). اصلاح سطح ذرات مغناطیسی را می‌توان هم به صورت شیمیایی و هم فیزیکی، انجام داد. نانوذرات مغناطیسی به دو دسته اصلی پارامغناطیس و فرومغناطیس تقسیم می‌شوند که نانوذرات پارامغناطیسی برخلاف فرومغناطیسی پس از حذف میدان مغناطیسی خارجی، هیچ‌گونه خاصیت مغناطیسی ندارند. در کاربردهای جداسازی بیشتر از نانوذرات پارامغناطیسی اکسید آهن به خصوص مگنتیت استفاده می‌شود که این ذرات به علت سمیت کم، زیست‌سازگاری بالا و عدم داشتن اثر مغناطیسی بعد از حذف میدان مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Woo et al., 2004).

میسانا و همکارانش در سال ۲۰۰۳ جذب اورانیوم شش ظرفیتی را روی مگنتیت نانوبلوری (۲۰۰-۵۰ نانومتر) با تاکید بر سینتیک جذب سینتیک کاهش اورانیوم در حضور مگنتیت انجام دادند. نتایج جذب نشان داد که pH اولیه محلول بر مقدار اورانیوم جذب شده از همان ابتدا (یعنی دقیقاً ۱ روز پس از شروع جذب) تاثیرگذار بوده است و دقیقاً در pH برابر با ۷ برای جذب حدود ۹۰ درصد اورانیوم فقط ۲۴ ساعت نیاز بود، در حالی که در pH برابر با ۵ در همان بازه زمانی (۲۴ ساعت) این مقدار فقط ۴۰ درصد گزارش شد. این پژوهشگران حدود ۸۰ درصد از کل مقدار اورانیوم جذب شده را پس از ۲ هفته در هر دو pH ذکر شده مشاهده کردند. ضمن اینکه در طول آزمایش مشخص شد قدرت یونی محلول در جذب یون اورانیوم ناچیز بوده است (Missana et al., 2003). کلودیو و همکارانش در سال ۲۰۱۰، یک جاذب زیستی مغناطیسی متشکل از نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با کیتوزان، به نام کیتوزان مغناطیسی تهیه کردند. کیتوزان مغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی بدون اینکه مغناطیسی شود، یک واکنش مغناطیسی با جاذبه شدید نشان داد (یک رفتار معمولی از مواد فوق پارامغناطیس). عملکرد جذب آن توسط مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای یون‌های اورانیوم مورد ارزیابی قرار گرفت و رفتار واکنشی^۱ با استفاده از یون‌های کربنات و اگزالات بررسی شد. داده‌های تعادل جذب به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت داشت. حداکثر ظرفیت جذب، ۴۲ میلی‌گرم در گرم در pH برابر با ۵ گزارش شد. در مطالعات واکنش، ۹۴ درصد از کاتیون اورانیل بازیافت شده با یون کربنات تحت شرایط مورد بررسی تایید شد. کیتوزان که به عنوان محصول جانبی فرآوری مواد غذایی دریایی موجود است، از نظر محیط زیستی ایمن است و می‌تواند یک جاذب کم هزینه برای حذف اورانیوم از پسماندهای آبی باشد. کیتوزان مغناطیسی به عنوان جاذب جهت حذف اورانیوم برای تصفیه پساب‌های رادیواکتیو یک فناوری پایدار است (Cláudio et al., 2010). داس و همکارانش در سال ۲۰۱۰ نانوذرات مگنتیت را با استفاده از روش مکانوشیمیایی سنتز کرده و برای مطالعه جذب اورانیوم شش ظرفیتی از محلول آبی، مورد استفاده قرار دادند. تجزیه و تحلیل طیف بینی فوتو الکترون پرتو ایکس نشان داد که نسبت $Fe(II)/Fe(III)$ در محصول ۰/۵۸ است اما این نسبت پس از جذب اورانیوم، ۰/۴۸ تعیین شد که کمتر از مقدار اولیه آن

² CarboxyMethyl Cellulose Iron NanoParticles (CMC-INP)

¹ Desorption

مقدار pH بالاتر از ۶/۰ غلظت گونه های چند هسته‌ای $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2$ و $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ و $(\text{UO}_2)(\text{OH})^+$ و $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ کمتر شد و جذب آن‌ها نیز ناچیز بود. محققان این پژوهش نتیجه گرفتند که جذب یون‌های اورانیل بر روی مواد CMC-INP از یک مکانیسم پیچیده شامل: ته نشینی اکسیداسیونی UO_2 جذب شیمیایی توسط CMC و جذب فیزیکی توسط اکسی هیدروکسیدهای آهن تشکیل شده، پیروی کرده است. داده های آزمایش با حالت سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق خوبی داشت. فرآیند جذب اورانیوم با حضور (CMC-INP) و بدون حضور (CMC) نانوذرات آهن در هر دو حالت با مدل هم‌دمای فرندلیچ مطابقت خوبی از خود نشان داد (Carmen et al., 2013). میلانی و همکارانش در سال ۲۰۱۴ جذب زیستی - مغناطیسی متشکل از نانوذرات مگنتیت پوشیده شده از تقاله‌ی نیشکر را تهیه کرده و آن را با گاس مغناطیسی^۱ نامگذاری کردند. هدف از سنتز باگاس مغناطیسی جذب و بازیابی یون‌های اورانیم شش ظرفیتی از محیط‌های آبیکی بود. میانگین اندازه-ی ذرات ۳۴ نانومتر، مساحت سطح آزاد آن‌ها ۱۰۲/۳ مترمربع بر گرم و میانگین قطر حفرات ۶/۲۳ نانومتر گزارش شد. نتایج نشان داد پیوند سطحی اورانیم با زیست توده بسیار سریع بوده به طوری که طی ۲۰ دقیقه نخست ۹۲ درصد جذب به انجام رسید. جذب بهینه (۹۷/۴ درصد) در pH برابر ۴، مقدار زیست‌توده‌ی ۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه‌ی اورانیوم ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و در مدت ۹۰ دقیقه مشاهده شد. ظرفیت جذب بیشینه‌ی باگاس مغناطیسی برای یون‌های اورانیم شش برابر ۳۲/۰۴ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. داده های سینتیکی با معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی دوم به خوبی تطابق داشتند. فرآیند جذب با مدل هم‌دمای دوینین-رادشکویچ مطابقت خوبی داشت. انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) و تغییرات آنتالپی (ΔH°) نشان داد که واکنش خود به خودی و گرماگیر بوده است که به ترتیب مقادیر ΔH° و ΔS° برابر با ۸۱/۳۸- (کیلو ژول بر مول) و ۰/۲۴۱- (کیلوژول بر مول) و (ΔG°) در دمای اتاق، ۹/۳۸۷- (کیلو ژول بر مول) گزارش شد. در مطالعات بازیابی، ۹۴/۵ درصد یون‌های اورانیم شش ظرفیتی با استفاده از هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده بازیابی شدند (Milani et al., 2014). اکبری و همکارانش در سال ۲۰۱۵ با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$ به مطالعه حذف اورانیوم شش ظرفیتی در محلول‌های آبی پرداختند. جاذب مدنظر توسط روش هم‌سویی سنتز شد. شرایط بهینه کار شده در این مطالعه تحقیقاتی: pH برابر با ۶، زمان تماس ۳۰ دقیقه، میلی‌گرم جاذب برابر با ۰/۱ گرم، غلظت اولیه اورانیوم ۵ میلی‌گرم بر لیتر و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد بود. در شرایط بهینه ذکر شده، حذف اورانیوم شش ظرفیتی با جاذب نانوکامپوزیت $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$ فرآیندی بسیار سریع بود. بیشینه ظرفیت جذب جاذب مدنظر ۱۵/۸۷ میلی‌گرم بر گرم تخمین زده شد و همچنین بالاترین راندمان حذف اورانیوم شش ظرفیتی در این مطالعه تحقیقاتی ۹۵ درصد گزارش شد. داده های بدست آمده بیشترین تطابق را با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با R^2 برابر با ۰/۹۹۹ داشتند. فرآیند جذب اورانیوم توسط جاذب نانوکامپوزیت $\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$ از مدل ایزوترمی لانگمویر تبعیت کرد. علت انتخاب pH برابر با ۶ جاذبه

الکترواستاتیکی مابین سطح با بار مثبت و گونه‌های اورانیوم با بار منفی در این محدوده بود. در واقع اورانیوم در pH های مختلف به صورت گونه‌های متفاوتی در محلول حضور دارد به طور مثال گونه اورانیل در pH های اسیدی حضور دارد (در محدوده pH اسیدی با افزایش pH بار گونه‌های اورانیوم به سمت منفی شدن پیش می‌رود بنابراین با دانستن اینکه جاذب دارای بار مثبت است می‌توانیم شاهد افزایش بیشتر جذب یون‌های اورانیوم توسط جاذب باشیم). تطابق داشتن داده ها با سینتیک شبه مرتبه دوم نشان‌دهنده این مطلب بود که واکنش می‌تواند شیمیایی باشد. افزایش دوز جاذب، باعث افزایش حذف اورانیوم (به دلیل افزایش سایت‌های در دسترس جاذب مغناطیسی) شد. منطبق بودن داده ها با ایزوترم تعادلی لانگمویر بیانگر جذب یکنواخت و تک لایه‌ای بود (Akbari et al., 2015). ژو و همکارانش در سال ۲۰۱۶ نانوذرات مغناطیسی کربوکسی متیل کیتوزان^۲ عامل‌دار شده با اتیلن دی آمین^۳ را برای جذب اورانیم در آزمایشگاه سنتز کردند. EDA-MCCS میل جذب بالا و سینتیکی سریع را برای جذب اورانیم شش در طول پژوهش از خود نشان داد. سینتیک جذب با معادله شبه مرتبه دوم تطابق داشت. ایزوترم جذب به خوبی با معادله لانگمویر با حداکثر ظرفیت ۱۷۵/۴ میلی‌گرم بر گرم در ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۴/۵ مطابقت داشت. پارامترهای ترمودینامیکی نشان دهنده طبیعت گرمازا و خود به خودی جذب اورانیم بودند که به ترتیب مقادیر ΔH° و ΔS° برابر با ۲۸/۴۱- (کیلو ژول بر مول) و ۶/۲۶- (ژول بر مول) و ΔG° در دمای اتاق، ۲۶/۵۵- (کیلو ژول بر مول) گزارش شد. EDA-MCCS با استفاده از ۰/۲ مولار EDTA و ۰/۱ مولار از نیتریک اسید به عنوان ماده شوینده با موفقیت در آزمایشگاه بازسازی شد. اثر پارامترهایی از قبیل pH و زمان تماس و غلظت اولیه یون‌های اورانیم شش بر جذب اورانیوم مورد بررسی قرار گرفت. در محلول‌های اسیدی قوی (pH کوچک‌تر از ۴) پروتون‌های بیشتری در دسترس خواهد بود تا در نهایت بتوانند گروه‌های آمینی را برای تشکیل گروه‌های -NH_3 پروتون‌دار کنند و در نتیجه تعداد نقاط اتصال برای جذب کاتیون اورانیل و متعاقباً ظرفیت جذب اورانیم شش را کاهش می‌دهند. در طول آزمایشات مشاهده شد در دسترس بودن هر دو سایت آمین آزاد برای جذب یون‌های اورانیم حداکثر در pH ۴ الی ۵ بوده است که همین امر منجر به حداکثر جذب اورانیم شش شد. سرعت جذب در ابتدا زیاد بود اما پس از گذشت ۴۰ دقیقه برای همه غلظت‌ها به تعادل رسید. با افزایش غلظت اولیه یون‌های اورانیم شش از ۲۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۳۹/۳ میلی‌گرم بر گرم به ۱۶۵/۱ میلی‌گرم بر گرم افزایش پیدا کرد و سرعت زیاد جذب در ابتدای مرحله، مربوط به زیاد بودن گرادیان غلظت و همچنین در دسترس بودن سایت‌های بیشتر جهت جذب یون‌های اورانیم شش بود. بیشینه ظرفیت جذب اورانیوم از محلول آبی ۱۷۵/۴ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در pH برابر با ۴/۵ بود و همچنین EDA-MCCS به عنوان یک بهبود دهنده مفید و کارآمد نشان داد که جهت جذب و گزینش‌پذیری بالای یون اورانیوم در مقایسه با گونه غیراصلاح شده آن (بدون عملکرد با EDA) می‌تواند خیلی خوب عمل کند (Zhou et al., 2016).

² Carboxymethyl chitosan³ Ethylenediamine (EDA-MCCS)¹ Magnetic baggas

کلین) و مقدار منفی ΔG که نشان دهنده خودبه خودی بودن واکنش بود، تخمین زده شد (El-Sherif et al., 2017). هوسنین و همکارانش در سال ۲۰۱۷ یک رویکرد مستقیم برای پیوند گروه های فسفونات بر روی کربن مزوپور مغناطیسی^۳ با روش آغشته سازی با پیش سازهای سازگار با محیط زیست بر خلاف روش های مرسوم که شامل یک سری مراحل پیچیده و شرایط سخت است، ارائه کردند. از طریق کاهش درجا Fe^{3+} ذرات مگنتیت (تقریباً ۱۰ نانومتر) با موفقیت در مزوپورها جاسازی شدند. با توجه به مزایای ترکیبی اندازه منافذ مزوپور (۵/۵ نانومتر)، لیگاند های فسفونات (۱/۴۲ میلی مول بر گرم) و حساسیت مغناطیسی ($5/20 \text{ emu.g}^{-1}$) این جاذب چند منظوره بیش از ۸۵ درصد از UO_2^{2+} را در عرض ۵ دقیقه با حداکثر ظرفیت جذب ۱۵۰ میلی گرم بر گرم در pH برابر با ۴ جذب کرد. سینتیک شبه مرتبه دوم به دلیل ضریب همبستگی بالاتر (R^2 برابر با ۰/۹۸) مدل برازش بهتری بود که نشان داد جذب شیمیایی مرحله محدود کننده سرعت برای جذب کاتیون اورانیل بر روی P-Fe-CMK-3 بوده است. مشاهده شد تطابق بهتری بین داده های جذب و مدل فروندلیچ وجود دارد که نشان دهنده این مطلب است که جذب کاتیون اورانیل را می توان به پوشش چند لایه نسبت داد. به عبارت دیگر، کل سطح جاذب ناهمگن است و برهمکنش جانبی قابل توجهی بین مولکول های جذب شده وجود دارد. گزینش پذیری و کارایی فوق العاده بالای P-Fe-CMK-3 در جذب اورانیل حتی در آب های زیرزمینی ($K_d = 1 \times 10^5 \text{ ml g}^{-1}$)، فاضلاب رادیواکتیو ($K_d = 3 \times 10^4 \text{ ml g}^{-1}$) و آب دریا ($K_d = 1 \times 10^4 \text{ ml g}^{-1}$) در حجم به جرم برابر با ۱۰۰۰ میلی لیتر بر گرم بهتر از جاذب های گزارش شده قبلی بود. نکته مهم این است که جاذب به دلیل پایداری شیمیایی و ساختاری عالی، راندمان جذب کاتیون اورانیل را بیش از ۹۹ درصد در پنج سیکل حفظ کرد. مهم تر از همه، جاذب را می توان برای جذب کاتیون اورانیل با کمک یک میدان مغناطیسی در دنیای واقعی دستکاری کرد به ویژه در صورت بروز حوادث هسته ای، از کار انداختن نیروگاه های هسته ای و یا بازیافت اورانیوم از آب دریا (Husnain et al., 2017). کل و همکارانش در سال ۲۰۱۸ طراحی نانوذرات اکسید آهن سوپرپارامغناطیس^۴ را به عنوان ساختارهای جاذب مغناطیسی بسیار کارآمد برای جداسازی اورانیوم شش مورد مطالعه قرار دادند. این نانوجاذب با عامل دار کردن سطح نانوذرات مگنتیت تک کریستالی با پوشش پیچیده مبتنی بر فسفات ساخته شد. این طراحی جدید امکان توسعه یک جاذب فوق العاده موثر قابل جداسازی مغناطیسی با ظرفیت جذب اندازه گیری شده ۱۶۹۰ میلی گرم بر گرم تحت شرایط بهینه pH برابر با ۷، زمان تماس ۱ دقیقه، غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر و ۲/۵ میلی گرم فسفات- Fe_3O_4 (MNPs) را ارائه کرد. نتایج ارائه شده در این مقاله پتانسیل چنین نانوجاذب مغناطیسی عامل دار فسفات را به عنوان یک ماده بسیار موثر برای اصلاح اورانیوم شش ظرفیتی از آب آلوده و سناریوهای صنعتی برجسته می کند (Cal'I et al., 2018). گولا و همکارانش در سال ۲۰۱۹ جاذب $Fe_3O_4/SiO_2/C_3H_6$ را با

میلانی در سال ۲۰۱۷ با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با سیانکس-۳۰۲، یک جاذب مغناطیسی برای استخراج یون اورانیوم از محیط های نیترا تی ساختگی فراهم کرد. اثر پارامترهایی از جمله pH محیط، غلظت اولیه یون های فلزی و اثر مقدار لیگاند در راستای استخراج یون اورانیوم، در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش pH محیط میزان استخراج یون های اورانیوم به وسیله سیانکس ۳۰۲ افزایش پیدا کرد ضمن اینکه بیشترین میزان استخراج این یون های فلزی در pH برابر با ۶ گزارش شد. مقدار بهینه سیانکس ۱۰ درصد وزنی بود و این مقدار سیانکس قابلیت جذب ۶۰ میلی گرم بر لیتر را داشت و مشخص شد از این مقدار کمتر سیانکس، استخراج فاز جامد یون های فلزی به طور کامل انجام نشده است. با افزایش بیشتر غلظت اولیه یون های فلزی، ضریب تقسیم یون های اورانیوم کاهش پیدا کرد. بازیابی نانوذرات با استفاده از محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار به عنوان عریان ساز نشان داد که ضریب تقسیم اورانیوم حتی بعد از ۲ دور عملیات استخراج و عریان سازی کمتر از ۲ درصد کاهش پیدا کرده است (دور اول K_d برابر با ۴۹۵۰ و دور دوم K_d برابر با ۴۸۷۰) (Milani, 2017). شریف و همکارانش در سال ۲۰۱۷ به طراحی جاذب $CeO_2-TiO_2-Fe_2O_3$ به عنوان یک نانوجاذب مغناطیسی جدید برای حذف یون های اورانیوم شش ظرفیتی از محلول های صنعتی زباله پرداختند. جاذب مدنظر توسط روش هم رسوبی در دمای پایین سنتز شد. فرآیند جذب به خوبی با مدل ایزوترم جذب هزلی^۲ مطابقت داشت. جذب اورانیوم روی نانوجاذب $CeO_2-TiO_2-Fe_2O_3$ وابسته به pH بود و حداکثر ظرفیت جذب اورانیوم در pH برابر با ۶ یافت شد. درصد حذف اورانیوم با ظرفیت جذب بیش از ۹۶ میلی گرم بر گرم در ۰/۰۰۵ گرم جاذب به تعادل نزدیک شد. نتایج بدست آمده در این مطالعه حاکی از وابستگی شدید ظرفیت جذب به pH محلول بود. حداکثر ظرفیت جذب اورانیوم تقریباً ۴۰ میلی گرم بر گرم در pH برابر با ۶ بود. افزایش جذب یون های اورانیوم شش روی نانوذرات $CeO_2-TiO_2-Fe_2O_3$ با افزایش مقادیر pH محلول به بارهای سطحی و توزیع گونه های اورانیوم در محلول در اسیدیته های مختلف نسبت داده شد. با افزایش pH محلول گونه های اورانیوم در محلول تغییر پیدا کرد و محصولات هیدرولیز، مانند $(UO_2)(OH)$ ، $(UO_2)_2(OH)_2$ و $[UO_2)_2(OH)_2]^+$ تشکیل شدند. دوز جاذب از ۰/۰۰۱ گرم تا ۰/۱ گرم مورد آزمایش قرار گرفت با افزایش دوز جاذب تا ۰/۰۰۵ گرم به وضوح راندمان جذب افزایش سریعی پیدا کرد و سپس به تعادل نزدیک شد این را می توان به واکنش پذیری بیشتر و در دسترس بودن مکان های جذب اکسید نانو هیبرید تهیه شده نسبت داد. فرآیند جذب سریع در مدت زمان بسیار کوتاه یعنی ۳۰ دقیقه به انتشار بالای یون های اورانیوم شش در سطح نانوجاذب های مغناطیسی اختصاص داده شد که قرار گرفتن در معرض کافی مکان های فعال با گونه های اورانیوم را ممکن ساخت. بیشترین تطابق داده ها با ایزوترم تعادلی هزلی گزارش شد و سینتیک واکنش شبه مرتبه دوم با توجه به R^2 برابر با ۱ در نظر گرفته شد. پارامترهای ترمودینامیکی بدست آمده در این پروژه تحقیقاتی ΔH برابر با $+3/9852$ (کیلوژول بر مول)، ΔS برابر با $+72/9511$ (ژول بر مول

³ P-Fe-CMK-3⁴ Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs)¹ Cyanex-302² Hasely

توانند به طور بالقوه برای جذب/جداسازی کارآمد اورانیوم شش ظرفیتی از فاضلاب استفاده شوند (Zheng et al., 2019). باسو و همکارانش در سال ۲۰۱۹ با تهیه یک نانو کامپوزیت جدید با سنتز نانوذرات نانوکیتوزان مغناطیسی اصلاح شده با اسید هیومیک حذف کارآمد اورانیوم را مورد مطالعه قرار دادند. با توجه به اثرات ترکیبی نانوذرات کیتوزان مغناطیسی و اسید هیومیک، ماده کامپوزیت راندمان حذف عالی (بیش از ۹۵ درصد) برای اورانیوم در pH ۵ الی ۷ در عرض ۱۰ دقیقه (زمان تعادل) نشان داد. جذب از مدل سینتیکی ایزوترم لانگمویر و شبه مرتبه دوم پیروی کرد و نهایتاً ظرفیت جذب این جاذب جهت جذب اورانیوم شش ظرفیتی ۴۷/۹ میلی گرم بر گرم گزارش شد (Basu et al., 2019). ساها و همکارانش در سال ۲۰۲۱ جداسازی مغناطیسی اورانیوم شش موجود در نمونه های آب دریا و آب های زیرزمینی را با سنتز نانوذرات سیترات-مگنتیت نقره^۵ فعال شده با فسفرآمیدات^۶ مورد مطالعه قرار دادند. مقدار اشباع مغناطیسی نانوذرات عامل دار شده ۲۷/۱^{-۱} emu.g^{-۱} بود. مکانیسم استخراج سینتریک^۷ یون اورانیوم شش توسط مولکول های فسفرآمیدات و سیترات اصلاح شده با سطح، این نانوذرات را نسبت به اورانیوم شش بسیار انتخابی کرد. سینتیک جذب از یک مدل شبه مرتبه دوم پیروی نمود و ایزوترم جذب با موفقیت با مدل جذب لانگمویر مطابقت داشت. نانوذرات عامل دار، کارایی استخراج کمی^۸ را در محدوده pH برابر با ۸ تا ۶/۵ تا حد اکثر ظرفیت جذب ۱۰۸/۷ میلی گرم بر گرم نشان دادند. زمان تعادل مورد نیاز این نانوذرات عامل دار شده برای رسیدن به حداکثر ظرفیت جذب (۱۰۸/۷ میلی گرم بر گرم) ۱۲۰ ثانیه بود. بازیافت این نانوذرات را می توان با ۱ (مولار) از Na₂CO₃ یا NH₄OH برای استخراج کمی اورانیوم شش انجام داد. این نانوذرات عامل دار شده، انعطاف پذیری بالایی در برابر تعداد زیادی از یون های فلزی از خود نشان می دهند (Saha et al., 2021). هلال و همکارانش در سال ۲۰۲۲ با استفاده از جاذب نانوذرات مگنتیت و نانوذرات اکسید آهن با پوشش های اسیدهیومیک^۹ حذف یون اورانیوم شش را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بدست آمده از هر دو جاذب با سینتیک شبه مرتبه دوم با R² برابر با ۰/۹۹۹ مطابقت داشت. هردوجاذب از ایزوترم تعادلی لانگمویر پیروی کردند. بیشینه ظرفیت جذب برای Fe₃O₄/HA برابر با ۱۹۵/۶ میلی گرم بر گرم و برای Fe₃O₄ برابر با ۲۳۸/۰ میلی گرم بر گرم گزارش شد. علت کاهش ظرفیت جذب توسط جاذب Fe₃O₄/HA این بود که اسید هیومیک ظرفیت جذب مگنتیت را به دلیل تشکیل یک پوشش آلی پلی آنیونی، تغییر خواص سطحی ذرات، کاهش تجمع مگنتیت و تثبیت تعلیق مگنتیت کاهش داد. نتایج بدست آمده نشان داد که جذب یون های اورانیوم شش توسط جاذب Fe₃O₄ تا حد زیادی با افزایش pH افزایش یافت و در محدوده pH ۵ تا ۷، درصد جذب وانادیم بیش از ۹۰ درصد بود. اما جاذب Fe₃O₄/HA رفتاری کاملاً متفاوت داشت به طوری که در pH کمتر از ۵ اسیدهیومیک باعث افزایش جذب اورانیوم شش به وسیله جاذب Fe₃O₄/HA شد ولی در pH بیش از ۵ آزاد شدن مواد هیومیک به محلول و تشکیل کمپلکس های هومات

روش شیمی سبز بر اساس هیدرولیز و تراکم تترا اتوکسی سیلان^۱ و ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^۲ سنتز کردند که برای حذف یون های اورانیوم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند جذب بسیار سریع بود و پس از حدود ۴ ساعت به تعادل رسید. داده های آزمایش با حالت سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت خوبی داشت. برای محاسبه داده های تعادلی جذب از معادلات ایزوترم لانگمویر- فرندولیچ و دوینین- رادوشکوویچ استفاده شد. ظرفیت جذب استاتیکی ۱۱۸ میلی گرم بر گرم بود. مقدار انرژی محاسبه شده بر اساس معادله ایزوترم دوینین- رادوشکوویچ که (En برابر با ۱۴۸ کیلوگرم بر مول) در دمای ۲۹۳ درجه کلونین تعیین شده بود نشان داد جذب شیمیایی در طی این آزمایش به عنوان یک مکانیسم غالب عمل کرده است. داده های بدست آمده نشان داد که جاذب مدنظر به عنوان جاذبی مناسب و امیدوارکننده برای حذف فلزات رادیواکتیو از جمله اورانیوم می تواند مورد استفاده قرار بگیرد. بیشترین جذب یون های اورانیوم شش، ۸۶ میلی گرم بر گرم بود که تقریباً بوسیله جاذب مدنظر حدود ۷۲ درصد از یون های اورانیوم از محلول حذف و بازیابی شدند. ضمن اینکه بیشترین جذب یون های اورانیوم در pH کوچکتر و مساوی ۴ بدست آمد. افزایش دما منجر به افزایش مقدار یون های جذب شده اورانیوم شش شد. در طول آزمایش پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب یون های اورانیوم شش مورد بررسی قرار گرفت، ΔH° و ΔS° به ترتیب برابر با ۲۱/۹ (کیلو ژول بر مول) و ۰/۰۸۳ (کیلوژول بر مول کلونین) و ΔG° در دمای اتاق، ۱۹/۸۳ (کیلو ژول بر مول) بدست آمد (Gdula et al., 2019). ژنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ نانوکره های مزوپور^۳ Fe₃O₄@SiO₂ با گروه های حاوی N/O (MSN-DA و MSN-DATA) عامل دار کردند. هر دو MSN-DA و MSN-DATA نانوکره های مغناطیسی پوسته هسته بودند و میل ترکیبی بالایی برای جذب اورانیوم شش داشتند. در شرایط بهینه یکسان برای هر دو جاذب یعنی: pH برابر با ۴/۵، غلظت اولیه اورانیوم در محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد حداکثر ظرفیت جذب برای MSN-DA، MSN-DATA و MSN برابر با ترتیب ۱۳۹/۱، ۱۰۳/۹ و ۵۴/۳ میلی گرم بر گرم بود. داده های واکنش برای هر دو جاذب MSN-DA و MSN-DATA با سینتیک شبه مرتبه اول تطابق داشت و مدل لانگمویر مقادیر R² بالاتری نسبت به مدل فروندلیچ نشان داد و بنابراین با داده های تجربی برازش بهتری داشت. هر دو جاذب عامل دار MSN-DA و MSN-DATA دارای نرخ جذب سریع، انتخاب عالی برای کاتیون های همجوار و قابلیت استفاده مجدد خوب برای جذب اورانیوم را نشان دادند. با این حال، MSN-DA برای جذب اورانیوم شش (نسبت به MSN-DATA) به دلیل مانع مولکولی کمتر، موثرتر بود. فرآیند جذب عمومی اورانیوم شش ظرفیتی را می توان به عنوان ترکیبی از جذب فیزیکی اولیه و سریع یون های فلزی در ۸۰ دقیقه از زمان تماس و به دنبال مکانیسم- های جذب آهسته شامل پیوند شیمیایی با کمک اثر تورم^۴ توصیف کرد. این یافته ها نشان داد که MSN-DA و MSN-DATA می-

⁵ Citrate-Fe₃O₄@Ag NPs⁶ Phosphoramidate⁷ Synergistic⁸ Quantitative⁹ Fe₃O₄/HA¹ Tetraethoxysilane² (3-aminopropyl) triethoxysilane³ Mesoporous Fe₃O₄@SiO₂ nanospheres (MSN)⁴ Swelling effect

در مقادیر pH بالاتر از ۷ اورانیوم شروع به رسوب کرد و مطالعات جذب واقعی را غیر ممکن ساخت. در طول آزمایش پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب یون‌های اورانیوم شش مورد بررسی قرار گرفت، ΔH° و ΔS° به ترتیب برابر با ۲۵/۱۶۶ (کیلو ژول بر مول) و ۰/۱۵۱ (کیلوژول بر مول کلونین) و ΔG° در دمای اتاق، ۱۹/۸۳ (کیلو ژول بر مول) اندازه‌گیری شد. ضریب همستگی بالاتر نشان داد که مدل ایزوترم فروندلیچ^۴ بهتر از مدل ایزوترم لانگمویر با داده‌های جذب مطابقت دارد. در نهایت از تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده مشخص شد که جذب اورانیوم بر روی SnO₂ به بهترین وجه توسط معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم قابل توصیف است (Nilchi et al., 2012). اویوو و همکارانش در سال ۲۰۱۶ با تبدیل پوست موز (به عنوان یکی از ضایعات کشاورزی) به یک ماده جاذب ارزشمند در تصفیه فاضلاب که این روش از قبل ثابت شده است، پژوهش خود را پیش بردند. علاوه بر این، تبدیل این جاذب به نانوجاذب برای افزایش ظرفیت حذف اورانیوم از آب مصنوعی و واقعی معدن به طور گسترده در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه: دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، زمان تماس ۲۴ ساعت، غلظت اولیه ۵۸/۸ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم و pH برابر با ۴ با استفاده از نانوجاذب پوست موز^۵، حداکثر ظرفیت جذب تک لایه‌ای لانگمویر را برای اورانیوم از نمونه آب واقعی معدن ۳۴/۱۳ میلی‌گرم بر گرم و در شرایط بهینه: دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، زمان تماس ۲۴ ساعت، غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر گرم، دوز جاذب ۰/۱ گرم و pH برابر با ۶ باز هم با استفاده از نانوجاذب پوست موز حداکثر ظرفیت جذب تک لایه‌ای لانگمویر را برای اورانیوم از نمونه آب مصنوعی ۲۷/۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند. داده‌های بدست آمده در هر دو نمونه با ایزوترم فروندلیچ بیشترین تطابق را نسبت به ایزوترم لانگمویر نشان دادند. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که پوست موز نانوساختار، یک جاذب بالقوه برای حذف مواد رادیواکتیو از محلول‌های آبی و همچنین از آب واقعی معدن است. با این حال، انتخاب این ماده جاذب برای هر کاربرد بستگی به ترکیب پسابی دارد که باید تصفیه شود (Oyewo et al., 2016). شکور و همکارانش در سال ۲۰۱۷ با هدف اصلاح نانوزئولیت NaX با استفاده از نانوذرات اکسید مس و کاتیون‌های تک ظرفیتی مختلف مانند پتاسیم، سزیم و نقره به منظور دسترسی به سطح زئولیت با بار منفی برای اشکال آنیونی اورانیوم که غالب‌ترین گونه اورانیوم در آب‌های رادیواکتیو آلوده در pH طبیعی هستند به مطالعه پرداختند. در این تحقیق نانوزئولیت NaX به روش هیدروترمال سنتز شد. مقایسه نتایج به‌دست‌آمده برای نانوزئولیت NaX و اشکال اصلاح‌شده آن با آن‌هایی که در زئولیت حجیم NaX و شکل Na از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به‌دست‌آمده نشان داد که اصلاح زئولیت NaX توسط نانوذرات CuO و کاتیون‌های تک ظرفیتی مختلف می‌تواند به طور موثری ظرفیت جذب اورانیوم را بهبود بخشد علاوه بر این، افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت نانوذرات CuO و کاهش نسبت بار به شعاع مشاهده شد. در نهایت، نتایج نشان داد که در شرایط بهینه pH برابر با ۷/۵۶، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد و با نسبت جامد به مایع ۵۰ گرم بر لیتر راندمان حذف اورانیوم ۹۴/۷۵

اورانیل^۱ باعث کاهش جذب اورانیوم شش شد. واضح بود که کمپلکس‌های هیدروکسی اورانیل یعنی $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ و $[(UO_2)_4(OH)_7]^+$ گونه‌های غالب در محدوده pH ۵ الی ۷ بودند که به تعادل بین گروه‌های عاملی موجود در سطح مگنتیت ($=FeOOH$) و گروه‌های کربوکسیلیک و فنلی روی اسیدهیومیک کمک کرد. اثر زمان تماس برای هردوجاذب جهت جذب یون‌های اورانیوم شش در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و غلظت اولیه اورانیوم شش که ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داد که تعادل در ۶۰ دقیقه به دست آمد و پس از آن جذب به دلیل اشباع محل‌های جذب در سطح جاذب تقریباً ثابت ماند (Helal et al., 2022).

• حذف اورانیوم به وسیله نانوذرات غیرمغناطیسی

در سال‌های اخیر مطالعات وسیعی در زمینه استفاده از نانوذرات غیرمغناطیسی جهت حذف فلزات سنگینی همچون اورانیوم از پساب‌ها انجام گرفته است که در ادامه به بررسی آن‌ها خواهیم پرداخت. یاروشنکو و همکارانش در سال ۲۰۱۲ از سنتز قالب (انحلال‌سازی) برای به دست آوردن نانوجاذب‌های مزوپور^۲ جدید زیر کونیوم-سیلیکا استفاده کردند و موفق به بازیابی ترکیبات اورانیوم از محلول‌های سولفات و کربنات شدند. مقدار pH طبیعی برای محلول‌های اسید سولفات حاوی اورانیوم برابر با ۲/۶ و برای محلول‌های کربنات برابر با ۸/۴ بود. برای مطالعه فعالیت جذب ترکیبات اورانیوم از محلول‌های مدل شبیه‌سازی آب معدن کربناته و محلول‌های تکنولوژیکی تشکیل شده در تجزیه اسید سولفوریک سنگ معدن اورانیوم، از نانوجاذب مدنظر استفاده شد. مشخص شد که درصد جذب ترکیبات اورانیوم از محلول‌های اسید سولفات (pH برابر با ۲/۶) ۶۲ درصد و از محلول‌های کربنات قلیایی (pH برابر با ۸/۴) ۵۵ درصد بوده‌است. فرآیند جذب را می‌توان با قلیایی کردن محلول‌های مدل سولفات (pH برابر با ۶ الی ۸) و اسیدی شدن محلول‌های مدل کربناته (pH برابر با ۴) در مدت زمان جذب ۵ ساعت بهینه کرد. در شرایط مورد مطالعه، درصد جذب ترکیبات اورانیوم از محلول‌های مدنظر به مقدار ۹۷ درصد می‌رسد (Yaroshenko et al., 2012). نیلچی و همکارانش در سال ۲۰۱۲، به مطالعه سنتز نانواکسید قلع به عنوان جاذب از طریق رسوب همگن با استفاده از اوره به عنوان معرف یا شناساگر برای کنترل pH و به دست آوردن رسوب اکسید قلع آبدار خالص و متراکم پرداختند. نتایج بدست آمده نشان داد اندازه‌ی متوسط ذرات، ۱۶ نانومتر و مساحت سطح آن‌ها ۱۲/۱ مترمربع بر گرم بود. به منظور ارزیابی اثر pH بر روی جذب، pH در محدوده ۲ الی ۷ مورد بررسی قرار گرفت و حداکثر بازیابی مطلوب اورانیوم در pH برابر با ۶ بدست آمد. با افزایش pH محیط، میزان جذب یون‌های اورانیوم در سطح نانواکسید قلع افزایش یافت و دلیل این امر ماهیت آمفوتریکی^۳ مبادله‌کننده یونی بود. بیشترین مقدار جذب با ضریب توزیع ۲۲۹۶/۱۵ میلی‌لیتر بر گرم بدست آمد. گونه غالب اورانیوم یعنی $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ در pH برابر با ۵ در محلول تشکیل شد و فرم‌های دیگر اورانیوم از جمله $(UO_2)_3(OH)_5^{+}$ در pH بزرگ‌تر از ۵ در محلول به وجود آمدند.

¹ Uranyl humate complexes

² Mesoporous

³ Amphoteric nature

⁴ Freundlich isotherm

⁵ Banana peels nanosorbent (BPN)

اولیفر^۸ و بررسی تعادل جذب، سینتیک و ترمودینامیک آن پرداختند. کربن فعال تهیه شده با کاملیا اولیفر با روش فعال سازی اسید فسفریک تهیه شد و برای حذف اورانیوم از محلول آبی استفاده شد. این تحقیق تاثیر عوامل مختلف موثر بر حذف اورانیوم از جمله زمان تماس، pH، غلظت اولیه اورانیوم و دما را بررسی کرد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب اورانیوم و راندمان حذف در غلظت اولیه اورانیوم ۶۰ میلی گرم در لیتر، دمای ۲۹۸ کلون، pH برابر با ۵/۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه به ۷۱/۲۸ میلی گرم بر گرم و ۸۹/۱ درصد رسید. مقدار COSAC، ۲ گرم در لیتر گزارش شد. معادلات شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و معادلات نفوذ بین ذره‌ای برای شناسایی مدل بهینه که می‌تواند سینتیک جذب اورانیوم را توصیف کند استفاده شد. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در توصیف سیستم جذب در مقایسه با مدل‌های شبه مرتبه اول و نفوذ بین ذره‌ای بهتر عمل کرد. داده‌های ایزوترم نیز با توجه به مناسب بودن مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ مورد بحث قرار گرفت. مدل لانگمویر فرآیند جذب اورانیوم را با حداکثر ظرفیت جذب ۷۸/۹۳ میلی گرم بر گرم به بهترین نحو ممکن توصیف کرد. تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب اورانیوم گرماگیر و خودبخودی است. ΔH° و ΔS° به ترتیب برابر با ۱۷/۳۷ (کیلوژول بر مول) و ۷۰/۰۶ (ژول بر مول کلون) و ΔG° در دمای اتاق، ۳/۴۸- (کیلوژول بر مول) اندازه‌گیری شد. همه نتایج حاکی از آن است که COSAC کاربرد امیدوارکننده‌ای در حذف یا بازیابی اورانیوم از محلول‌های آبی را دارد (Yi et al., 2020). جدول ۲ خلاصه‌ای از پارامترهای جذب‌های مختلف به کار رفته جهت حذف اورانیوم و جدول ۳ مقایسه عوامل ترمودینامیکی برخی از این جذب‌ها را ارائه می‌نماید.

درصد در حضور همه آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در آب آشامیدنی توسط نانو کامپوزیت NaX/CuO بدست آمد (Shakur et al., 2017). اشرفی و همکارانش در سال ۲۰۱۹، در پژوهش خود نانوالیاف پلی پروپیلن را با استفاده از فناوری نیروی مذاب^۱ توسط یک دستگاه دست‌ساز تهیه کردند. سپس سطح نانوالیاف پلی پروپیلن از طریق روش پیش تابش پرتوهای الکترونی پرانرژی توسط مومومرهای آکریلونیتریل^۲ و متاکریلیک اسید^۳ با ۱۴۵/۵۵ درصد پیوند شد. ۹۲ درصد از گروه‌های عاملی سیانو^۴ پیوند شده روی نانوالیاف به گروه‌های آمیدوکسیم^۵ تبدیل شدند، سپس با یک محلول قلیایی اصلاح شدند. جذب تولید شده برای جذب یون‌های اورانیوم شش ظرفیتی از آب دریا شبیه‌سازی شده استفاده شد. حداکثر جذب ۸۳/۲۴ میلی گرم بر گرم در زمان بهینه ۶۰ دقیقه و pH بهینه ۴ بود. راندمان دفع بهینه با اسیدکلریدریک ۰/۵ مولار ۸۰ درصد بود. داده‌های سینتیک در شرایط بهینه نشان داد که جذب از یک حالت سینتیک S شکل پیروی می‌کند. مطالعات تعادل جذب مدل ایزوترم S شکل تایید می‌کند که جذب هم در سطح جذب و هم در منافذ آن رخ می‌دهد. گزینش‌پذیری جذب به منظور جذب در دماهای بالاتر برای یون‌های فلزی از ترتیب $V(V) > U(VI) > CO(II) > Ni(II) > Fe(II)$ پیروی می‌کند. این نتایج نشان می‌دهد که نانوالیاف تهیه و اصلاح شده در این کار می‌تواند به عنوان یک جذب مؤثر و امیدوارکننده برای حذف یون‌های اورانیوم از آب دریا با راندمان بالا در نظر گرفته شود. قطر نانوالیاف با استفاده از نرم‌افزار کلمکس^۶ اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که میانگین قطر نانوالیاف پلی پروپیلن ۱۷۹ نانومتر بوده است (Ashrafi et al., 2019). رستمیان و همکارانش در سال ۲۰۱۹ به تهیه و خنثی‌سازی نانوالیاف کیتوزان از ضایعات پوسته میگو و بررسی جذب اورانیوم از محیط‌های آبی پرداختند. در این مطالعه ابتدا نانوالیاف کیتوزان^۷ به روش نیروی مذاب ساخته شدند. با توجه به قابلیت‌های این روش، می‌توان آن‌ها را در مقیاس بزرگ تولید کرد. ظرفیت جذب اورانیوم توسط نانوالیاف کیتوزان بسیار وابسته به pH و زمان تماس بود. نتایج این مطالعه نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب در pH برابر با ۶ و در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، ۱۱۰ میلی گرم بر گرم بوده است. داده‌های این آزمایش با مدل هم‌دمای لانگمویر مطابقت داشتند. از تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده مشخص شد که جذب اورانیوم بر روی نانوالیاف کیتوزان به بهترین وجه توسط معادله سینتیک شبه مرتبه دوم قابل توصیف است. نتایج آزمایش ثابت کرد که نانوالیاف کیتوزان ظرفیت جذب بالایی برای اورانیوم دارد و می‌تواند به عنوان جاذبی امیدوارکننده، ارزان و سازگار با محیط زیست برای حذف اورانیوم از محیط‌های آبی در نظر گرفته شود (Rostamian et al., 2019). یی و همکارانش در سال ۲۰۲۰ به مطالعه حذف اورانیوم شش ظرفیتی از محلول آبی توسط کربن فعال تهیه شده با کاملیا

¹ Melt forcespinning technology

² Acrylonitrile

³ Methacrylic acid

⁴ Cyano

⁵ Amidoxime

⁶ Clemex

⁷ Chitosan

⁸ Camellia oleifera shell-based activated carbon (COSAC)

جدول شماره ۲ مقایسه جاذب‌های مختلف به کار رفته جهت حذف اورانیم

ردیف	جاذب	ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	pH	سینتیک جذب	زمان تماس (دقیقه)	ایزوترم جذب	منابع
۱	فسفات- $Fe_3O_4(MNPs)$	۱۶۹۰	۷	ارائه نشده	۱	فردولبیچ	Cal'I et al., 2018
۲	CMC-INP	۳۲۲/۵۸	۵	شبه درجه دوم	۲۸۸۰	فردولبیچ	Carmen et al., 2013
۳	Fe_3O_4	۲۳۸	۷-۵	شبه درجه دوم	۶۰	لانگمویر	Helal et al., 2022
۴	Fe_3O_4/HA	۱۹۵/۶	<۵	شبه درجه دوم	۶۰	لانگمویر	Helal et al., 2022
۵	CMC	۱۸۵/۱۸	۵	شبه درجه دوم	۲۸۸۰	فردولبیچ	Carmen et al., 2013
۶	EDA-MCCS	۱۷۵/۴	۴/۵	شبه درجه دوم	۴۰	لانگمویر	Zhou et al., 2016
۷	P-Fe-CMK-3	۱۵۰	۴	شبه درجه دوم	۵	فردولبیچ	Husnain et al., 2017
۸	$Fe_3O_4@SiO_2(MSN-DA)$	۱۳۹/۱	۴/۵	شبه درجه اول	۸۰	فردولبیچ	Zheng et al., 2019
۹	$Fe_3O_4/SiO_2/C_3H_6$	۱۱۸	۴	شبه درجه دوم	۲۴۰	لانگمویر	Gdula et al., 2019
۱۰	AgNPsCitrate- Fe_3O_4	۱۰۸/۷	۶/۸-۵	شبه درجه دوم	۲	لانگمویر	Saha et al., 2021
۱۱	$Fe_3O_4@SiO_2(MSN-DATA)$	۱۰۳/۶	۴/۵	شبه درجه اول	۸۰	فردولبیچ	Zheng et al., 2019
۱۲	کیتوزان مغناطیسی اصلاح شده با اسیدهیومیک	۴۷/۹	۷-۵	شبه درجه دوم	۱۰	لانگمویر	Basu et al., 2019
۱۳	کیتوزان مغناطیسی	۴۲	۵	شبه درجه دوم	۴۰	لانگمویر	Cláudio et al., 2010
۱۴	$CeO_2-TiO_2-Fe_2O_3$	۴۰	۶	شبه درجه دوم	۳۰	هزلی	El-Sherif et al., 2017
۱۵	باگاس مغناطیسی	۳۲/۰۴	۴	شبه درجه دوم	۹۰	دوبینین-رادشکوویچ	Milani et al., 2014
۱۶	AC- Fe_3O_4	۱۵/۸۷	۶	شبه درجه دوم	۳۰	لانگمویر	Akbari et al., 2015
۱۷	نانوالیاف کیتوزان از ضایعات پوسته میگو	۱۱۰	۶	شبه درجه دوم	۱۸۰	لانگمویر	Rostamian et al., 2019
۱۸	نانوالیاف پلی پروپین	۸۳/۲۴	۴	S شکل	۶۰	S شکل	Ashrafi et al., 2019
۱۹	کربن فعال پوشیده شده با کاملیا اولیفر	۷۱/۲۸	۵/۵	شبه درجه دوم	۶۰	لانگمویر	Yi et al., 2020
۲۰	نانوجاذب پوست موز	۳۴/۱۳	۴	ارائه نشده	۱۴۴۰	فردولبیچ	Oyewo et al., 2016
۲۱	نانوجاذب پوست موز	۲۷/۱	۶	ارائه نشده	۱۴۴۰	فردولبیچ	Oyewo et al., 2016

جدول شماره ۳ مقایسه عوامل ترمودینامیکی برخی از جاذب‌های مختلف به کار رفته جهت حذف اورانیم

منابع	ΔG° (در دمای اتاق / کیلوژول بر مول)	ΔS° (کیلوژول بر مول کلوین)	ΔH° (کیلوژول بر مول)	جاذب
Milani et al., 2014	-۹/۳۸۷	-۰/۲۴۱	-۸۱/۳۸	باگاس مغناطیسی
Zhou et al., 2016	-۲۶/۵۵	-۶/۲۶	-۲۸/۴۱	EDA-MCCS
Gdula et al., 2019	۱۹/۸۳	۰/۰۸۳	۲۱/۹	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /C ₃ H ₆
Nilchi et al., 2012	۱۹/۸۳	۰/۱۵۱	۲۵/۱۶۶	نانواکسید قلع
Yi et al., 2020	-۳/۴۸۸	۷۰/۰۶	۱۷/۳۷	کربن فعال پوشیده شده با کاملیا اولیفر

واکنش به طور خودبه خودی صورت گرفته است. نانوذرات مگنتیت به عنوان جاذب، برای فرآیند جداسازی و جذب، جایگزینی به مراتب مناسب‌تر نسبت به نانوذرات غیرمغناطیسی هستند به این علت که با دارا بودن خاصیت مغناطیسی به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی به سهولت در فرآیند جداسازی جامد/مایع می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند. علاوه بر اینکه اکثر ظرفیت جذب بالاتری نسبت به نانوذرات غیرمغناطیسی را دارا هستند.

۳- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، جدایش اورانیم از محلول‌های آبیکی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی و غیرمغناطیسی در شرایط مختلف طبق داده‌های بدست آمده از مقالات متفاوت، بررسی شد. اکثر مطالعات نشان دادند که بیشترین جذب اورانیم بین pH ۴ تا ۶ اتفاق می‌افتد همچنین داده‌های جذب نانوجاذب‌ها بیشترین تطابق را با مدل ایزوترم جذب لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم از خود نشان دادند. در شرایط ترمودینامیکی اکثر مقالات بررسی شده با هر دو جاذب نانوذرات مغناطیسی و غیرمغناطیسی مشخص شد ΔG° منفی بوده و نتیجتاً

منابع

- Zhang, Z., Clifford, D. 1994. Exhausting and regenerating resin for uranium removal, Journal of American Water Works Association, Vol. 86, P. 239-240.
- Haakonde, T., Yabe, J., Choongo, K., Chongwe, G., Nchima, G., Saiful Islam, M. 2021. Uranium contamination of milk from cattle in the uranium-mining area in Siavonga District of Zambia: a preliminary human health risk assessment, Bulletin of the National Research Centre, Vol. 4.
- Anke, M., Seeber, O., Müller, R., Schäfera, U., Zerull, J. 2009. Uranium transfer in the food chain from soil to plants, animals and man, Geochemistry, Vol. 69, P. 75-90.
- Ribera, D. F. 1996. Uranium in the Environment: Occurrence, Transfer, and Biological Effects, Springer, New York, NY.
- Singhal, P., Jha, S. K., Pandey, S. P., Neogy, S. 2017. Rapid extraction of uranium from sea water using Fe₃O₄ and humic acid coated Fe₃O₄ nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, Vol. 335, P. 152-161.
- Martins, M., Faleiro, M. L., Chaves, S., Tenreiro, R., Santos, E., Costa, M.C. 2010. Anaerobic bio-removal of uranium (VI) and chromium (VI): Comparison of microbial community structure, Journal of Hazardous Materials, Vol. 176, P. 1065-1072.
- Chouyyok, W., Warner, C. L., Mackie, K. E., Warner, M. G., Gill, G. A., Addleman, R. S. 2016. Nanostructured Metal Oxide Sorbents for the Collection and Recovery of Uranium from Seawater, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 55, P. 4195-4207.
- Saha, A., Neogy, S., Rao, D. R. M., Deb, S. B., Saxena, M. K., Tomar, B. S. 2019. Colorimetric and visual determination of ultratrace uranium concentrations based on the aggregation of amidoxime functionalized gold nanoparticles, Microchimica Acta, Vol. 186.
- Saha, A., Debnath, T., Neogy, S., Ghosh, H. N., Saxena, M. K., Tomar, B. S. 2017. Micellar extraction assisted fluorometric determination of ultratrace amount of uranium in aqueous samples by novel diglycolamide-capped quantum dot nanosensor, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 253, P. 592-602.
- Zheng, H., Zhou, L., Liu, Z., Le, Z., Ouyang, J., Huang, G., Shehzad, H. 2019. Functionalization of mesoporous Fe₃O₄@SiO₂ nanospheres for highly efficient U(VI) adsorption, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 279, P. 316-322.
- Singhal, P., Vats, B.G., Yadav, A., Pulhani, V. 2020. Efficient extraction of uranium from environmental samples using phosphoramidate functionalized magnetic nanoparticles: Understanding adsorption and binding mechanisms, Journal of Hazardous Materials, Vol. 384, P. 121353.
- Zhou, L., Ouyang, J., Liu, Z., Huang, G., Wang, Y., Li, Z., Adesina, A. A. 2019. Highly efficient sorption of U(VI) from aqueous solution using amino/amine-functionalized magnetic mesoporous silica nanospheres, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 319, P. 987-995.
- Tan, L., Wang, J., Liu, Q., Sun, Y., Zhang, H., Wang, Y., Jing, X., Liu, J., Song, D. 2015. Facile preparation of oxine functionalized magnetic Fe₃O₄ particles for enhanced uranium (VI) adsorption, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 466, P. 85-91.
- Li, W., Mayo, J. T., Benoit, D. N., Troyer, L. D., Lewicka, Z. D., Lafferty, B. J., Catalano, J. G., Lee, S. S., Colvin, V. L., Fortner, J. D. 2016. Engineered superparamagnetic iron oxide nanoparticles for ultra-enhanced uranium separation and sensing, J. Mater. Chem. A, Vol. 4, P. 15022-15029.
- Ouyang, J., Liu, Z., Zhang, L., Wang, Y., Zhou, L. 2020. Analysis of influencing factors of heavy metals pollution in farmland-rice system around a uranium tailings dam, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 139, P. 124-132.
- Wanty, R. B. 2002. Geoenvironmental Models In: Fabbri, A. G., Gaál, G., McCammon, R. B. (eds), Deposit and Geoenvironmental Models for Resource Exploitation and Environmental Security, Nato Science Partnership Subseries: 2 (closed), Springer, Dordrecht, Vol. 80, P. 3-42.
- Xie, Y., Chen, C., Ren, X., Wang, X., Wang, H., Wang, X. 2019. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation, Prog. Mater. Sci., Vol. 103, P. 180-234.

- Rosenberg, E., Pinson, G., Tsosie, R. 2016. Uranium Remediation by Ion Exchange and Sorption Methods: A Critical Review, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, Vol. 60, P. 59-77.
- Burns, P.C., Ewing, R.C., Navrotsky, A. 2012. Nuclear Fuel in a Reactor Accident, *Science*, Vol. 335, P. 1184-8.
- Katsoyiannis, I. A., Zouboulis, A. I. 2013. Removal of uranium from contaminated drinking water: a mini review of available treatment methods, *Desalin. Water Treat.*, Vol. 51, P. 2915–2925.
- Sarri, S., Misaelides, P., Zamboulis, D. 2013. Papadopoulou L., Warcho J., Removal of uranium anionic species from aqueous solutions by polyethylenimine–epichlorohydrin resins, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 295, P. 1731–1736.
- Mathews, G., Nagaiah, N., Karthik-Kumar, M. B., Ambika, M. R. 2015. Radiological and chemical toxicity due to ingestion of uranium through drinking water in the environment of Bangalore, India, *Journal of Radiological Protection*, Vol. 35, P. 447-455.
- Asic, A., Kurtovic-Kozaric, A., Besic, L., Mehinovic, L., Hasic, A., Kozaric, M., Hukic, M., Marjanovic, D. 2017. Chemical toxicity and radioactivity of depleted uranium: The evidence from in vivo and in vitro studies, *Environmental Research*, Vol. 156, P. 665-673.
- Zhang, L., Yang, Z., Peng, M., Cheng, X. 2022. Contamination Levels and the Ecological and Human Health Risks of Potentially Toxic Elements (PTEs) in Soil of Baoshan Area, Southwest China, *Appl. Sci.*, Vol. 12, P. 1693.
- Al Abdullah, J., Al Lafi A., Alnama T., Al Masri W., Amin Y., Alkfri M., Adsorption Mechanism of Lead on Wood/Nano-Manganese Oxide Composite, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, 37(4): 131-144 (2018).
- Hamza, M. F., Roux, J. C., Guibal, E. 2018. Uranium and europium sorption on amidoxime-functionalized magnetic chitosan micro-particles, *Chem. Eng. J.*, Vol. 344, P. 124–137.
- Mardvar, A., Hajiaghababaei, L., Allahgholi-Ghasri, M., Dehghan-Abkenar S., Badiei, A., Ganjali, M., Mohammadi-Ziarani G. 2022. Simultaneous Removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ by SBA-15/di-Urea as a Nano Adsorbent, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, Vol. 41, P. 163-173.
- Yang, S., Qian, J., Kuang, L., Hua, D. 2017. Ion-Imprinted Mesoporous Silica for Selective Removal of Uranium from Highly Acidic and Radioactive Effluent, *Acs Appl. Mater. Interf.*, Vol. 9, P. 29337–29344.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., Zhu, D. 2010. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 349, P. 293–299.
- Masteri-Farahani, M., Taghizadeh, F. 2018. Molybdenum-Schiff Base Complex Immobilized on Magnetite Nanoparticles as a Reusable Epoxidation Catalyst, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, Vol. 37, P. 35-42.
- Vargas-Ortiz, J.R., Gonzalez, C., Esquivel, K. 2022, *Magnetic Iron Nanoparticles: Synthesis, Surface Enhancements, and Biological Challenges, Processes*, Vol. 10, P. 2282.
- Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., Kim, W. S. 2015. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 16, P. 023501.
- Zhao, Y., Li, J., Zhang, S., Huang, Y., Wu, X., Wang, X. 2014. Synthesis of amidoxime-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI), *Chem. Eng. J.*, Vol. 235, P. 275–283.
- Chen, X. Q., Lam, K. F., Yeung, K. L. 2011. Assessment of Sericin Biosorbent for Selective Dye Removal, *Chem. Eng. J.*, Vol. 172, P. 728–734.
- Kumar-Gupta, A., Gupta, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, Vol. 26, P. 3995–4021.
- Grasset, F., Duguet, E., Mornet, S., Vasseur, S. 2004. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, P. 2161–2175.
- Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., Dobson, J., 2003. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, P. 167–181.
- Mansouri, N., Saberyan, K., Noaparast, M. 2014. Adsorption of U(VI) from aqueous solution by Trioctylamine (TOA) functionalized magnetite nanoparticles as a novel adsorbent, *Journal of Advances in Chemistry*, Vol. 10, P. 2403-2414.
- Favela-Camachoa, S. E., Samaniego-Benítez, E. J., Godínez-García, A., Avilés-Arellano, L. M., Pérez-Robles, J. F. 2019. How to decrease the agglomeration of magnetite

- nanoparticles and increase their stability using surface properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 574, P. 29-35.
- Zhang, J., Wang, D., Cao, R., Sun, F., Li, J. 2022. Magnetically separable h Fe₃O₄@phosphate/polydopamine nanospheres for U(VI) removal from wastewater and soil, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 10, P. 108592.
 - You, J., Wang, L., Zhao, Y., Bao, W. 2021. A review of amino-functionalized magnetic nanoparticles for water treatment: Features and prospects, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 281, P. 124668.
 - Woo, K., Hong, J., Choi, S., Lee, H. W., Ahn, J. P., Kim, C. S., Lee, S. W. 2004. Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles, *Chem. Mater.*, Vol. 16, P. 2814-2818.
 - Missana, T., Maffiotte, C. M., Gutiérrez, G. 2003. Surface reactions kinetics between nanocrystalline magnetite and uranyl, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 261, P. 154-160.
 - Cláudio, L., Stopa, L., Yamaura, M. 2010. Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption, *International Journal of Nuclear Energy Science and Technology*, Vol. 5, P. 283-289.
 - Das, D., Sureshkumar, M. K., Koley, S., Mitha, N., Pillai, C. G. S. 2010. Sorption of uranium on magnetite nanoparticles, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 285: 447-454.
 - Fan, F. L., Qin, Z., Bai, J., Rong, W. D., Fan, F. Y., Tian, W., Wu, X. L., Wang, Y., Zhao, L. 2012. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄@SiO₂ composite particles, *J. Environ. Radioact*, Vol. 106, P. 40-46.
 - Carmen, I., Filip, P., Humelnicu, D., Humelnicu, I., Scott, Th., Crane, R. 2013. Removal of uranium (VI) from aqueous systems by nanoscale zero-valent iron particles suspended in carboxy-methyl cellulose, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 443, P. 250-255.
 - Milani, S. A., Rahnama, B., Darban, A. K. 2014. Adsorptive Removal and Recovery of U(VI) from Single Component Aqueous Solutions by Sugarcane Bagasse Impregnated with Magnetite Nanoparticles, *J. of Nuclear Sci. and Tech.*, Vol. 35, P. 49-62.
 - Akbari, Z., Farzadkia, M., Naseri, S., Mohajerani, H., Esrafil, A., Dadban-Shahamat, Y. 2015. Removal of Uranium (VI) from aqueous solution by Uranium Benzamide Complex using AC-Fe₃O₄ Nanocomposite, *ijhe*, Vol. 7, P. 499-510.
 - Zhou, L., Zou, H., Wang, Y., Huang, Zh., Wang, Y., Luo, T., Liu, Zh., Adesina, A. 2016. Adsorption of uranium(VI) from aqueous solution using magnetic carboxymethyl chitosan nano-particles functionalized with ethylenediamine, Vol. 308, P. 935-946.
 - Milani, S. A. 2017. Solid Phase Extraction of Thorium (IV) and Uranium (VI) from Nitrate Medium Using Cyanex 302-Coated Magnetic Nanoparticles, *J. of Nucl Sci. and Tech*, Vol. 78, P. 70-76.
 - El-Sherif, R. M., Lasheen, T. A., Jebril, E. A. 2017. Fabrication and characterization of CeO₂-TiO₂-Fe₂O₃ magnetic nanoparticles for rapid removal of uranium ions from industrial waste solutions, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 241, P. 260-269.
 - Husnain, S., Kim, H., Um, W., Chang, Y. Y., Chang, Y. S. 2017. Superparamagnetic Adsorbent Based on Phosphonate Grafted, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 56, P. 9821-9830.
 - Cal`I, E., Qi, J., Preedy, O., Chen, S., Boldrin, D., Branford, W. R., Vandeperre, L., Ryan, M. P. 2018. Functionalised magnetic nanoparticles for uranium adsorption with ultra-high capacity and selectivity, *J. Mater. Chem. A.*, Vol. 6, P. 3063-3073.
 - Gdula, K., Gładysz-Płaska, A., Cristóvão, B., Ferenc, W., Skwarek, E. 2019. Amine-functionalized magnetite-silica nanoparticles as effective adsorbent for removal of uranium(VI) ions, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 290, P. 111217.
 - Zheng, H., Zhou, L., Liu, Z., Le, Z., Ouyang, J., Huang, G., Shehzad, H. 2019. Functionalization of mesoporous Fe₃O₄@SiO₂ nanospheres for highly efficient U(VI) adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials.*, Vol. 279, P. 316-322.
 - Basu, H., Saha, S., Pimple, M. V., Singhal, R. K. 2019. Novel hybrid material humic acid impregnated magnetic chitosan nano particles for decontamination of uranium from aquatic environment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7, P. 103110.
 - Saha, A., Neogy, S., Shafeeq, M., Prajapat, C., Bijoy, S., Saxena, M. 2021. Rapid and selective magnetic separation of uranium in seawater and groundwater using novel phosphoramidate functionalized citrate-Fe₃O₄@Ag nanoparticles, *Talanta*, Vol. 231, P. 122372.

- Helal, Al. A., Ahmed, I. M., Gamal, R., Abo- El-Enein, S. A., Helal, A. A. 2022. Sorption of uranium(VI) from aqueous solution using nanomagnetite particles; with and without humic acid coating, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 331, P. 3005–3014.
- Yaroshenko, N., Sazonova, V., Perlova, O., Perlova, N. 2012. Sorption of uranium compounds by zirconium-silica nanosorbents, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 85, P. 849–855.
- Nilchi, A., Rasouli-Garmarodi, S., Shariati-Dehaghan, T. 2012. Sorption of Uranium(VI) and Thorium(IV) Ions from Aqueous Solutions by Nano Particle of Ion Exchanger SnO₂, *J. of Nuclear Sci. and Tech*, Vol. 33, P. 15-21.
- Oyewo, O. A., Onyango, M. S., Wolkersdorfer, C. 2016. Application of banana peels nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 164, P. 369-376
- Shakur, H. R., Rezaee, E., Saraee, Kh., Abdi, M. R., Azimi, G. 2017. Influence of monovalent cations and CuO nanoparticles on X-nanozeolite in uranium anionic species separation from contaminated drinking water, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, P. 782-792.
- Ashrafi, F., Firouzzare, M., Ahmadi, J., Sohrabi, M., Khosravi, M. 2019. Preparation and modification of forcespun polypropylene nanofibers for adsorption of uranium (VI) from simulated seawater, *Ecotoxicology and Environmental Safety at ScienceDirect*, Vol. 186, P. 109746.
- Rostamian, R., Firouzzare, M., Ahmadi, J. 2019. Irandoust M., Preparation and neutralization of forcespun chitosan nanofibers from shrimp shell waste and study on its uranium adsorption in aqueous media, *Reactive and Functional Polymers at ScienceDirect*, Vol. 143, P. 104335.
- Yi, Z., Liu, J., Zeng, R., Liu, X., Long, J., Huang, B. 2020. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by *Camellia oleifera* shell-based activated carbon: adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Water Science & Technology*, Vol. 82, P. 2592-2602.

A review of nanosorbent types and their comparison for removal of uranium from aqueous media

Yasaman Jalinousi¹, Kamal Saberyan^{*2}

1. Master student of Physical Chemistry, Faculty of Physical Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

*2. PhD in Physical Chemistry, Associate Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran.

*Email Address: saberyan@aeoi.org.ir

Abstract

Heavy metals such as uranium are among the most common pollutants in industrial effluents and water environments. Uranium is one of the most dangerous heavy metals in the environment due to its chemical toxicity and radioactivity. Removing toxic and radioactive pollutants from the environment for safe and efficient disposal of waste is a vital challenge that requires the development of selective and high-capacity separation materials. Since uranium contamination threatens surface and underground water, it is important to make more efforts for new materials and technologies to separate and remove uranium from aqueous solutions. The rapidly expanding field of nanotechnology is producing many exciting new materials with novel properties. Apart from all other applications, nanomaterials are expected to act as a new class of solid phase adsorbents for the separation of pollutants and heavy metals, including uranium, due to their unique surface and morphological characteristics. The present review has reported a summary of the types of nanosorbents for the purpose of separating and removing uranium ions. Adsorbent materials include magnetic nanoparticle, Fe₃O₄, hybrid nanomaterials, oxide and phosphate-based nanomaterials, and non-magnetic nanoparticles. According to reports, magnetic nanoparticles are used to remove elements such as: cadmium, cobalt, nickel, uranium, etc. This article has studied and reviewed various types of nanosorbents as very efficient structures for separating and removing uranium.

Introduction

Uranium is one of the chemical elements whose atomic number is 92 and its symbol is U. Uranium is a silver-gray metal that is part of the actinide family. A uranium atom has 92 protons and 92 electrons. Because uranium isotopes are unstable, so that the half-life of its natural isotopes is between 159,200 years and 4.5 billion years, this element has weak radioactivity. The most common isotopes of natural uranium are uranium-238 (with 146 neutrons and constituting more than 99% of the uranium on earth) and uranium-235 (with 143 neutrons and constituting about 0.72% of the uranium on earth). The density of uranium is about 72% of the density of lead and a little less than gold or tungsten. Uranium exists naturally and in very small amounts, about a few parts per million, in soil, rocks and water, but it is commercially extracted from minerals such as uraninite. Uranium is one of the most important natural radionuclides in the earth's crust, which can cause surface and underground water pollution (Zhang et al., 1994). Uranium is present in the earth's crust in considerable amounts and its abundance is even greater than that of gold, so it can enter the food cycle of animals and humans in the form of a combination with other elements, even the waters of rivers, springs and wells. They contain measurable amounts of uranium, which, of course, have completely different concentrations in different geographical locations. Contaminated drinking water is the main way to enter the human food cycle and increase the rate of uranium adsorption into the human body. Figure 1 shows the routes of exposure to uranium, including through drinking water and how it is transferred to the food cycle. Humans enter some uranium into their body daily depending on the type of diet. This element can accumulate in the kidney and the first effect will be diabetic nephropathy. Short-term and long-term studies regarding the chemical toxicity of this element are not available, and therefore, a specified amount has not been obtained by the World Health Organization for uranium in drinking water. Also, remaining uranium in the body due to its radioactive nature can lead to an increase in the risk of cancer, including colon cancer and genetic problems (Anke et al., 2009, Ribera, 1996). With an average uranium concentration of 3.3 ng/ml, seawater is a source of about 4.5 billion tons of uranium (Singhal et al., 2017). Uranium is the heaviest and most abundant radioactive element that makes up 2.4 milligrams to 1 kilogram of the earth's layer. It can be easily dissolved, moved and settled in surface waters with little changes in the environment. With a half-life of millions to billions of years, uranium atoms slowly decay into a series of radioactive by-products: thorium-230, radium-226, radon-222. To use uranium as an energy source, the ore must be enriched to obtain a higher concentration of a certain isotope (uranium-235). Uranium-235 is fissile and produces a large amount of energy in the form of free heat, as well as a large amount of radioactive waste and enters the

environment. Currently, spent uranium can only be stored, reprocessed or disposed of (Martins et al., 2010). New solid adsorbent materials are being investigated by many groups of scientists all over the world for the effective extraction of uranium from surface waters, including seas. Apart from the natural abundance of uranium in sea water, uranium contamination in groundwater caused by natural mineral rocks or its artificial activities has become a great concern for the health of living organisms (Chouyyok et al., 2016, Saha et al., 2019). The World Health Organization and the US Environmental Protection Agency have set 30 ng/ml as the maximum tolerable uranium concentration in drinking water (Saha et al., 2017). This substance has a very toxic and carcinogenic nature, therefore increasing efforts are made to prevent environmental pollution when dealing with sewage. Therefore, the development of more efficient solid adsorbent nanomaterials specific for metal ions may serve the dual purpose of uranium preconcentration from seawater and removal of uranium pollution from underground water. However, the extreme concentration of uranium in such samples and the interference of competing ions make this work challenging (Zheng et al., 2019). Magnetite nanoparticles have been studied by different scientists over the years to adsorb hexavalent uranium. The high magnetic response of magnetite nanoparticles makes them a unique choice compared to other solid phase extractants (Singhal et al., 2020). In some reports, the high adsorption capacity of hexavalent uranium was obtained while maintaining the good magnetic response of magnetite nanoparticles, the equilibrium time for batch extraction studies was from 2 to 24 hours (Zhou et al., 2019 Tan et al., 2015 Li et al. , 2016). It should be mentioned that the selectivity of each nanoadsorbent towards 5 specific metal ions determines its application in complex environmental matrices. Therefore, there is still a lot of scope for the development of new magnetic nanoadsorbent materials. In this view, we will focus on the investigation of various types of nanosorbents for the selective extraction of uranium ions in water environments.

• Uranium chemistry

Tetravalent uranium is stable in reducing environments, it is slightly soluble, and it is the least mobile form of uranium. Uraninite is the most common type of depleted mineral and is the main ore rock in many uranium deposits. Hexavalent uranium is stable in oxidizing environments and its compounds are the most soluble and therefore the most mobile. It can also form complexes with hydroxides, carbonates, sulfates and phosphates. Therefore, in the presence of oxygen, uranium four is oxidized to uranium six oxide, which allows uranium to dissolve in water as uranyl cation (Ouyang et al., 2020). The dissolution of uraninite is shown in equation (1): (Wanty, 2020).



Uranium in the form of uranyl ion has significant solubility in water. However, the actual species depends on its concentration and the pH of the environment. Up to pH 4, uranyl ions are the dominant species in water. On the other hand, in the pH range of sea water (pH 7 to 8.5) and underground water (pH 6 to 8), the dominant species are: $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ and so on (Xie et al., 2019 Rosenberg et al., 2016). You can see the equilibrium phase diagram for aqueous uranyl systems as a function of pH and the concentration of different cations and anions in Figure 2. Uranium has four oxidation states which are usually indicated by U^{3+} , U^{4+} , $\text{UO}_2^+(5+)$ and $\text{UO}_2^{2+}(6+)$. Due to its high chemical reactivity, uranium easily reacts with other elements and can form various types of complexes. Hexavalent uranium, which exists mainly in the form of uranyl cation, easily reacts with various anions such as carbonate, phosphate, sulfate, chloride and fluoride. Uranyl ion is very stable in aqueous solutions with low pH (pH less than 5). While at pH close to 7, uranyl ion reacts with phosphate and carbonate anions and forms stable complexes. Especially, for drinking water sources with pH values from 7 to 10, uranyl carbonate complexes including $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ and $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ are the dominant anionic species (Katsoyiannis et al., 2013 Sarri et al., 2013).

• Chemical toxicity of uranium Exposure to uranium can lead to chemical and radiological toxicity. The main chemical effect associated with exposure to uranium and its compounds is nephrotoxicity. This poisoning can be caused by breathing air containing uranium dust or eating materials containing uranium, which then enter the bloodstream. When uranium compounds enter the bloodstream, they are filtered by the kidneys, where they can damage kidney cells. Consuming too much uranium (between 50 and 150 mg depending on the person) can cause acute kidney failure and death. At lower intake levels (about 25 to 40 mg), damage can be detected by the presence of protein and dead cells in the urine, but no other symptoms. Also, consuming uranium at lower intake levels and not re-exposing the person to this metal leads to the kidney repairing itself within a period of several weeks (Mathews et al., 2015). However, workers who are in close proximity to large amounts of uranium in a warehouse or in a processing plant are also exposed to low levels of external radiation from uranium

decay products. At exposure levels typically associated with uranium handling and processing, the primary health effect of radiation concern is an increased lifetime risk of developing cancer. Cases of radiation-induced cancer are generally indistinguishable from other "natural" cancers and occur years after exposure. As the consumption of uranium increases, the probability of cancer caused by radiation increases (Asic et al., 2017). • Solubility of uranium-containing compounds and their route of exposure The extent of damage caused by exposure to a uranium compound depends on the solubility of the compound and the route of exposure. In most assessments, only inhalation, ingestion and external radiation are considered. Although adsorption of some soluble compounds through the skin is possible, such dermal exposures are generally not significant. For inhalation or ingestion of soluble or relatively soluble compounds such as uranyl fluoride or uranium tetrafluoride, uranium enters the bloodstream and reaches the kidneys and other internal organs, so that chemical toxicity is of primary importance. For inhalation of insoluble compounds such as uranium dioxide and triuranium octaoxide, uranium is generally deposited in the lungs and can remain there for long periods (months or years). The main concern with exposure to these insoluble compounds is the increased risk of cancer from internal exposure to radioactivity. Equation 2 is used to determine the amount of cancer risk through breathing (inhalation) of each heavy metal (Zhang et al., 2022):

$$\text{Risk} = \text{CDI}_{\text{inhal}} * \text{URF} \quad (2)$$

where in:

- Chronic Daily Intake of inhalation ($\text{CDI}_{\text{inhal}}$) = amount of daily intake of pollutant caused by breathing
- Unit Risk Factor (URF) = inhalation unit risk factor

Insoluble ingested compounds are poorly adsorbed from the gastrointestinal tract and remain in the body for only a short time, so they generally have low toxicity (Mathews et al., 2015).

Methodology

In the present review, some recent articles on the adsorption of uranium from aqueous solutions by nanoparticles were studied. The articles were classified into magnetic and non-magnetic categories based on the type of adsorber. In the field of magnetic adsorbers, 17 articles published between 2003 and 2022 were reviewed. The main conditions and parameters of each article were extracted and presented. The parameters of different articles were compared. Exactly the same thing was done on articles that had adsorbed uranium with non-magnetic adsorbents. The number of reviewed articles that used non-magnetic adsorbents was 7, and their publication year was between 2012 and 2020. In addition to the above, general information about uranium, including uranium chemistry, chemical and radiological toxicity of uranium, solubility of uranium-containing compounds, and their exposure route were examined in the introduction section. Apart from this, a table comparing the synthesis routes for the formation of magnetic nanoparticles was placed in the section of uranium removal methods by magnetic nanoparticles. At the end of the article, two tables were placed to compare different adsorbents used for uranium removal from the thermodynamic, kinetic and adsorption isotherm points of view, and the adsorption capacity of the adsorbents was also compared.

Conclusion

In the present study, the separation of uranium from aqueous solutions was investigated using magnetic and non-magnetic nanoparticles in different conditions according to the data obtained from different articles. Most of the studies showed that the maximum adsorption of uranium occurs between pH 4 and 6. Also, the adsorption data of nanosorbents showed the best agreement with the Langmuir adsorption isotherm model and pseudo-second order kinetics. In thermodynamic conditions, most of the reviewed articles with both magnetic and non-magnetic nanoparticles showed that ΔG° was negative and as a result the reaction took place spontaneously. Magnetite nanoparticles as adsorbents are a far more suitable alternative to non-magnetic nanoparticles for the separation and adsorption process. Due to the fact that they can be easily used in the solid/liquid separation process with the help of an external magnetic field. In addition, most of them have a higher adsorption capacity than non-magnetic nanoparticles.

Keywords

Uranium; Nanoadsorbent; Magnetic; Nonmagnetic; Water environments