

حذف زیستی اورانیوم از محلول‌های آبی توسط جاذب زیستی تیمار شده به عنوان یک استراتژی کارآمد در زیست پالایی اورانیوم

نساء نامداریان^۱، پریسا تاجر محمد قزوینی^{۲*}، اکرم سادات طباطبایی بفرویی^۳

چکیده

هدف از این مطالعه ارزیابی توانایی آزولا فیلیکولیدس تیمار شده در جذب اورانیوم به عنوان جاذب زیستی جدید است. در این پژوهش آزمایشات جذب اورانیوم توسط زیست توده تیمار نشده و تیمار شده با فروسیانید و $H_2O_2/MgCl_2$ انجام شد. بررسی‌ها مشخص کرد که حداکثر ظرفیت جذب اورانیوم توسط زیست توده های مختلف تیمار شده در $pH 5$ است. ایزوترم فروندلیش برای ارزیابی داده‌های تجربی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که جاذب تیمار شده با $H_2O_2/MgCl_2$ کارآمدتر از دیگر جاذب‌ها است و جذب اورانیوم توسط آن نسبتاً سریع و در ۶۰ دقیقه به حداکثر می‌رسد. حداکثر جذب اورانیوم با استفاده از ذرات بزرگتر جاذب (سایز ۲-۴ میلی‌متر) بدست آمد. حداکثر ظرفیت جذب یون های اورانیوم توسط جاذب تیمار شده با $H_2O_2/MgCl_2$ در شرایط بهینه حدود ۴۲/۲ میلی گرم بر گرم زیست توده خشک است. نتایج نشان داد که پیش تیمار می‌تواند روش مناسبی در جهت افزایش ظرفیت جذب جاذب‌های زیستی باشد.

واژه‌های کلیدی: اورانیوم، پیش تیمار، جذب زیستی، ضایعات رادیواکتیو، فیلتر زیستی

۱- کارشناسی ارشد، گروه زیست شناسی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استادیار، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

* (نویسنده مسئول: ptajer@aeoi.org.ir)

۳- استادیار، گروه زیست شناسی، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

مقدمه

استفاده امروزه حضور فلزات سنگین و رادیونوکلیدها در پساب‌ها به علت سمیت و غیر قابل تجزیه بودنشان از نگرانی‌های بزرگ زیست محیطی است. این آلاینده‌ها باید به شکلی مناسب، ایمن و مطمئن از پساب‌ها حذف شوند. تمام ایزوتوپ‌های اورانیوم رادیواکتیو و سمی هستند و به عنوان یک عنصر طبیعی در سنگ‌ها، خاک‌ها و آب‌ها در غلظت پایین یافت می‌شوند. اما اورانیوم در غلظت‌های قابل توجهی در برخی از مواد مانند سنگ‌های رسوبی فسفاته و مواد معدنی مانند لیگنیت^۱ و مونازیت^۲ در سنگ معدن اورانیوم وجود دارد (Yasmin *et al.*, 2018). علاوه بر حوادث ناگوار اتفاقی مانند فاجعه چرنوبیل در سال ۱۹۸۶ و فاجعه هسته‌ای فوکوشیما در سال ۲۰۱۱، استفاده گسترده از مواد رادیواکتیو در تحقیق و توسعه، پزشکی و صنایع باعث تولید و انباشت زباله‌های رادیواکتیو شده است. تجمع عناصر سوخت هسته‌ای و فلزات سمی در محیط زیست به علت افزایش خطرات برای سلامت انسان و محیط زیست یک عامل نگران‌کننده مهم است. این آلاینده‌ها می‌تواند از طریق فعالیت‌های هسته‌ای، زباله‌های صنعتی، کارخانه‌های فرآوری، ذوب و محل‌های دفن زباله‌ها وارد محیط زیست شوند (Prakash *et al.*, 2013). امروزه ثابت شده است که استفاده از روش‌های زیستی یا زیست‌پالایی در حذف فلزات از پساب‌ها، می‌تواند برخی از محدودیت‌ها و مشکلات مربوط به روش‌های فیزیکیوشیمیایی را برطرف نماید و راه حل اقتصادی تری محسوب شود. بر این اساس در سال‌های اخیر استفاده از توده‌های زیستی مختلف برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها مورد توجه قرار گرفته است (Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009; Guo *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2019; Vanhoudt *et al.*, 2008). امروزه گیاه‌پالایی به عنوان یکی از فن‌آوری‌های جایگزین برای حذف آلاینده‌های فلزی از محیط زیست ظهور کرده است (Prusty & Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009; Satapathy, 2020; Yang & Volesky, 1999). علاقه به استفاده از گیاهان برای تیمار محیط زیست به دلیل ظرفیت طبیعی آنها برای تجمع فلزات سنگین و کاهش ترکیبات آلی در حال افزایش است (Dushenkov *et al.*, 1995; Prusty & Satapathy, 2020). اگرچه از مدت‌ها پیش شناخته شده است که گیاهان آبری قادر به تجمع رادیونوکلیدها هستند، اما در رابطه با جذب زیستی اورانیوم توسط آزولا گزارش‌های کمی موجود است (Vanhoudt *et al.*, 2018; Yang & Volesky, 1999).

مطالعات نشان می‌دهد پیش‌تیمار توده‌های زیستی با استفاده از تیمارهای شیمیایی به دلیل تشکیل جایگاه‌های جذب جدید، ظرفیت جذب فلزات سنگین را بالا می‌برد. بیشتر زیست توده‌ها به نوعی به تیمارهای شیمیایی نیاز دارند تا عملکرد خوبی در جذب زیستی داشته باشند. اثر تیمارها ممکن است با نوع زیست توده متفاوت باشد. در حال حاضر، از تغییرات شیمیایی زیست توده در آزمایش‌های جذب زیستی استفاده شده است تا بتواند ظرفیت جذب فلز را افزایش دهد. موفقیت پیش‌تیمارهای

¹ C₃₉H₃₅O₁₀NS

² [(Ce, La, Nd, Th) PO₄]

شیمیایی اساساً به اجزای سلولی زیست توده بستگی دارد. بنابراین توصیه می‌شود روش‌های مختلفی برای ارتقای این گروه‌های عملکردی روی زیست توده استفاده شود. به طور کلی، گروه‌های مهم عملکردی را می‌توان از طریق چندین تغییر شیمیایی به گروه‌های فعال عملکردی تبدیل کرد (Aryal & Liakopoulou-Kyriakides, 2015; Kasra-Kermanshahi *et al.*, 2019; Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015). امروزه توسعه جاذب‌های زیستی جدید بر اساس زیست توده‌های تیمار شده جهت پاکسازی پساب‌های آلوده به رادیونوکلیدها می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد. بنابراین هدف از این پژوهش بررسی توانایی آزولا فیلیکولیدس^۱ تیمار شده با مواد شیمیایی و بررسی عوامل موثر در جذب زیستی اورانیوم توسط جاذب‌های تیمار شده از محلول‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها

آماده سازی زیست توده

زیست توده آزولا فیلیکولیدس از تالاب انزلی ایران جمع آوری گردیده بود. جهت آماده سازی زیست توده، ابتدا زیست توده با آب مقطر دیونیزه شسته و سپس در ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. زیست توده خشک شده در مخلوط کن آزمایشگاهی خرد گردید و قبل از استفاده توسط RETSCH analytical sieve shaker AS 200 دانه بندی گردید.

تیمارهای شیمیایی زیست توده

-زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید/ منیزیم کلرید^۲

نمونه‌های آزولا (هر نمونه سه گرم) توسط دو میلی گرم MgCl_2 و H_2O_2 هشت میلی مولار در حجم ۳۰ میلی لیتر به مدت ۱۲ ساعت در ۱۵۰ دور در دقیقه و به دور از نور در pH ۷ تیمار گردید. سپس نمونه‌ها در محلول NaOH با pH ۱۰/۵ به مدت شش ساعت خیسانده شدند (Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009). در پایان نمونه‌های تیمار شده سه مرتبه با آب مقطر شسته و در آون در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردیدند. این نوع جاذب تیمار شده از آزولا، جاذب HAS^۳ نامیده شد.

- زیست توده تیمار شده با فروسیانید

برای این منظور دو روش استفاده گردید. در روش اول، سه گرم زیست توده خشک به ۱۰۰ میلی لیتر محلول اتیلن دی آمین ۱ M اضافه شد و در شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت سه ساعت گرماگذاری

¹ *Azolla filiculoides*

² $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgCl}_2$

³ Hydrogen Peroxide *Azolla* Sorbent

گردید. سپس زیست توده با استفاده از فیلتر کاغذی (Whatman No. 40 Ashless) جدا گردید و بعد از شست و شو با آب مقطر به مدت ۱۸ ساعت با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۶۰ میلی مولار CuCl_2 مخلوط گردید. بعد از این مرحله، زیست توده فیلتر گردیده و به مدت ۴۸ ساعت با ۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم هگزا سیانوفرات ۶۰ میلی مولار تیمار شد. در نهایت زیست توده فیلتر شده با آب مقطر شسته و در آون با دمای ۵۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید (Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009; Jalali-Rad *et al.*, 2004). این نوع زیست توده‌های تیمار شده FAS1^۱ نامیده شد.

در روش دوم، سه گرم زیست توده خشک اتصال عرضی^۲ شده با گلو تار آلدهید (Jalali-Rad *et al.*, 2004; Leusch *et al.*, 1995) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ میلی مولار $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ اضافه گردید و به مدت ۱۸ ساعت در شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد گرماگذاری شد. پس از جداسازی زیست توده تیمار شده به وسیله فیلترهای کاغذی و شست شو با آب مقطر، زیست توده به ۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم هگزا سیانوفرات ۲۵ گرم بر لیتر اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد گرماگذاری شد. در نهایت، زیست توده با فیلتراسیون جدا و با آب مقطر شسته شد و در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد خشک گردید (Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009; Jalali-Rad *et al.*, 2004; Leusch *et al.*, 1995). این نوع زیست توده‌های تیمار شده FAS2 نامیده شد.

آزمایش‌های جذب زیستی اورانیوم به حالت ناپیوسته

جهت ساخت محلول‌های اورانیوم از نمک نترات اورانیل هگزا هیدرات $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. برای جلوگیری از اثر تداخلی آلاینده‌ها تمام ظروف بکار رفته با HNO_3 یک نرمال و آب مقطر شسته شدند. کار در کلیه موارد آزمایشگاهی با رعایت اصول ایمنی و در آزمایشگاه ویژه مواد رادیواکتیو پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای انجام شد.

در آزمایش‌ها جذب زیستی اورانیوم، ۶۰ میلی گرم (وزن خشک) زیست توده‌های آزولا فیلیکولیدس تیمار نشده و تیمار شده مختلف به ارلن‌های ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۳۰ میلی لیتر محلول فلزی حاوی اورانیوم اضافه شد. ارلن‌ها در شیکر آنکوباتور با ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت سه ساعت گرماگذاری شدند. در نهایت زیست توده‌ها از هر محلول توسط فیلتر کاغذی جدا شدند و غلظت اورانیوم در محلول‌ها توسط دستگاه طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) سنجش شدند. ارلن‌های حاوی محلول بدون اورانیوم و ارلن‌های بدون جاذب‌های زیستی به عنوان شاهد استفاده شدند.

¹ Ferrocyanide Azolla Sorbent Type 1

² Cross-link

به منظور بررسی اثر pH بر جذب زیستی اورانیوم، محلول‌های حاوی نیترات اورانیل به غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH های مختلف ۲ تا ۶ تهیه گردید و جذب زیستی اورانیوم مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها از HNO₃ و NaOH جهت تنظیم pH استفاده شد (Kasra-Kermanshahi *et al.*, 2019).

در آزمایش مقایسه جذب زیستی اورانیوم جاذب‌ها، ۶۰ میلی گرم (وزن خشک) زیست توده‌های آزولا فیلیکولیدس تیمار نشده و تیمار شده مختلف به ارلن‌های ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۳۰ میلی لیتر محلول فلزی در غلظت‌های مختلف اولیه اورانیوم (۲۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) در pH بهینه به دست آمده، اضافه شد. ارلن‌ها در شیکر انکوباتور با ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت سه ساعت گرماگذاری شدند. در نهایت زیست توده‌ها از هر محلول توسط فیلتر جدا و غلظت اورانیوم در محلول‌ها توسط دستگاه طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) سنجش گردید.

نتایج جذب اورانیوم توسط آزولا تیمار شده شیمیایی و غیر تیمار شده، توسط مدل ایزوترمی شناخته شده فرویندلش (Freundlich) جهت انتخاب جاذب برتر تجزیه و تحلیل شد. غلظت اورانیوم در آزمایش‌ها توسط دستگاه ICP-Optical Emission Spectroscopy سنجیده شد.

مدل ایزوترمی جذب فرویندلش توسط معادله زیر مطالعه گردید (Vijayaraghavan & Yun, 2008):

$$Q = K_f C_f^{\frac{1}{n}}$$

در این معادله C_f غلظت نهایی فلز در محلول (میلی گرم بر لیتر)، K_f ثابت فرویندلش است که ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و n شدت جذب را مشخص می‌کند.

به منظور بررسی اثر زمان در جذب زیستی و زمان تعادل جذب زیستی اورانیوم، آزمایش‌ها جذب زیستی اورانیوم در فواصل زمانی مختلف تماس بین ۵ دقیقه تا ۶ ساعت درون شیکر انکوباتور با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت. در نهایت، زیست توده‌ها از محلول‌های فلزی جدا شده و غلظت اورانیوم در محلول‌ها توسط دستگاه ICP تجزیه و تحلیل شدند (Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009).

در این پژوهش، تاثیر اندازه جاذب بر جذب اورانیوم توسط زیست توده‌های دارای سایز مختلف (۴-۰/۴۵ میلی متر)

مورد بررسی قرار گرفت (Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009; Jalali-Rad *et al.*, 2004).

رهاسازی اورانیوم از زیست توده‌ها و استفاده دوباره از زیست توده‌ها با استفاده از ۳۰ میلی لیتر از عوامل رهاساز مختلف مانند کربنات سدیم، سدیم سیترات، هیدروکسید سدیم، EDTA و اسید نیتریک در غلظت‌های مختلف ۰/۳، ۰/۵ و ۱ مولار عامل رهاساز درون شیکر انکوباتور با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه پس از فرآیند

جذب زیستی اورانیوم مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها، زیست توده‌ها از هر محلول با فیلتراسیون جدا شده و غلظت اورانیوم رها شده توسط دستگاه ICP مورد سنجش قرار گرفت. سپس زیست توده‌های جدا شده با آب مقطر شسته و در سیکل جذب اورانیوم مورد استفاده مجدد قرار گرفتند. آزمایش جذب-واجذب در چهار چرخه انجام شد.

ارزیابی داده‌ها

در فرآیند جذب زیستی، مقدار یون فلزی جذب شده توسط زیست توده‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$Q = (V_0 C_0 - V_f C_f) / M$$

که Q مقدار جذب فلز (میلی گرم بر گرم وزن خشک)، V_0 و V_f به ترتیب حجم اولیه و نهایی محلول فلزی (لیتر)، C_0 غلظت اولیه فلز در محلول (میلی گرم بر لیتر)، C_f غلظت نهایی فلز در محلول (میلی گرم بر لیتر)، M وزن خشک زیست‌توده (گرم) است (Kasra-Kermanshahi *et al.*, 2019; Vijayaraghavan & Yun, 2008).

بازده جذب یا R (%) نیز از فرمول زیر محاسبه شد (Vijayaraghavan & Yun, 2008):

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100$$

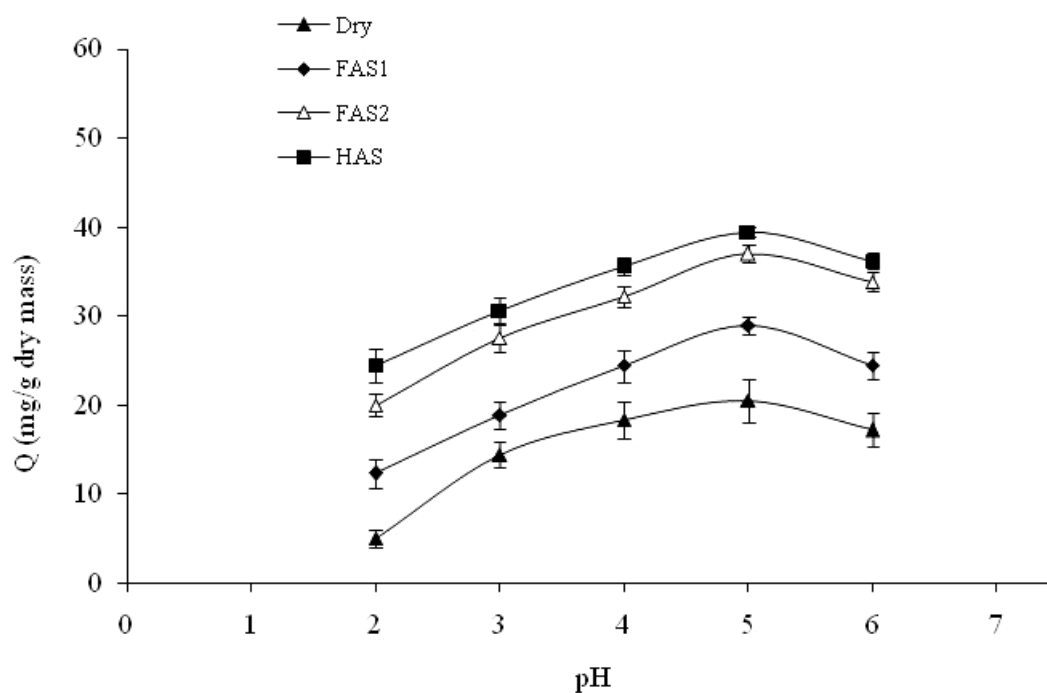
C_0 غلظت اولیه فلز در محلول (میلی گرم بر لیتر)، C_f غلظت نهایی فلز در محلول (میلی گرم بر لیتر) است.

نتایج و بحث

آب‌های آلوده به فلزات سنگین و پساب‌های حاوی مواد رادیواکتیو غالباً دارای pH های مختلف هستند. در این مطالعه اثر pH بر ظرفیت جذب زیستی اورانیوم توسط جاذب‌های تیمار شده مختلف و نمونه شاهد مطالعه شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد، مقادیر pH بین ۲ تا ۶ بر جذب زیستی اورانیوم توسط جاذب‌های تیمار شده مختلف و نمونه شاهد آزولا فیلیکولیدس تاثیر گذار بوده است. نتایج نشان داد که بیشترین حذف اورانیوم در pH ۵ است. مشاهده شده است که pH هم جایگاه‌های اتصال فلز بر سطح جاذب و هم شیمی فلز محلول را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با پایین آمدن pH و با افزایش H^+ محیط، بار کلی سطح جاذب مثبت خواهد بود، بنابراین جذب یون‌های اورانیل کاهش می‌یابد. این امر به دلیل رقابت بین یون‌های H^+ و یون UO_2^{2+} در محیط اسیدی است. در pH بالاتر از ۵ نیز به دلیل افزایش یون هیدروکسید، مقادیر اورانیوم جذب شده به جاذب‌ها به سبب تشکیل کمپلکس‌های آنیونی با هیدروکسید، کاهش یافته است. در تحقیقات قبلی مشخص شده است که در pH های بالا، یون‌های هیدروکسید، اورانیوم را جذب می‌کنند. بنابراین از دسترس سلول خارج می‌شود و جذب کاهش می‌یابد. پس بالاترین میزان جذب در pH برابر ۵ به علت ترکیب مطلوب بین گروه‌های عاملی فعال در سطح جاذب و فرم‌های

کاتیونی اورانیوم است (Kusra-Kermanshahi *et al.*, 2009; Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer Mohammad Ghazvini, 2009).

(2019; Liu *et al.*, 2019).



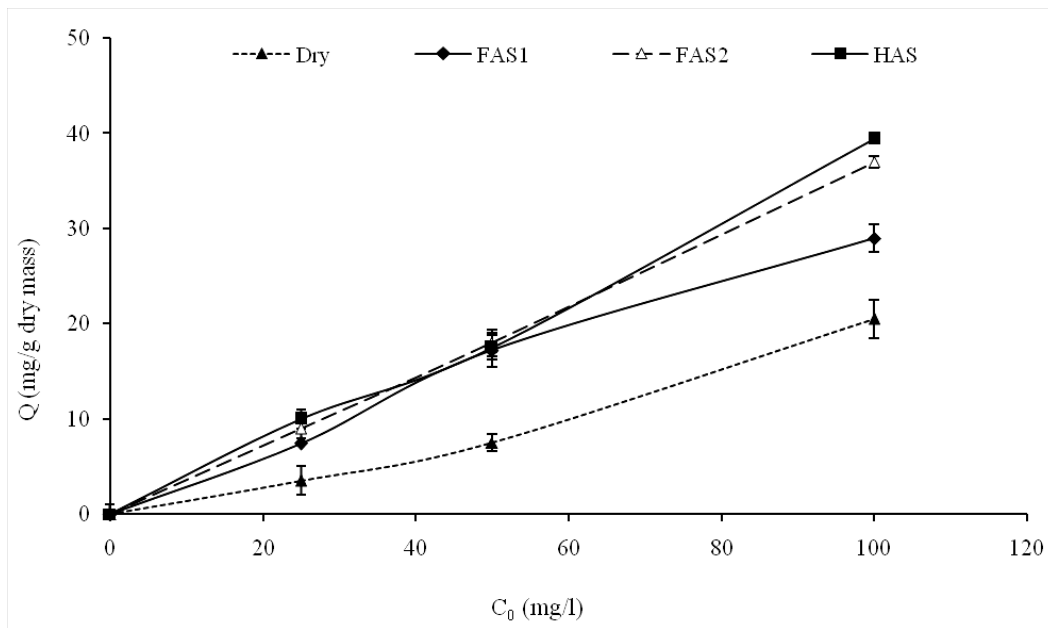
شکل ۱: تاثیر مقادیر مختلف pH در جذب اورانیوم توسط جاذب‌های مختلف (Q = مقدار جذب فلز، DRY = جاذب خشک تیمار

نشده، FAS₁ = زیست توده تیمار شده با فروسیانید/روش اول، FAS₂ = زیست توده تیمار شده با فروسیانید/روش دوم،

HAS = زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید / منیزیم کلرید).

به منظور مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌ها، آزمایش جذب تعادلی اورانیوم به مدت ۳ ساعت انجام شد. نمودار مقدار

جذب فلز (Q) و غلظت اولیه اورانیوم در محلول (C₀) جهت مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌ها در شکل ۲ ترسیم شد.



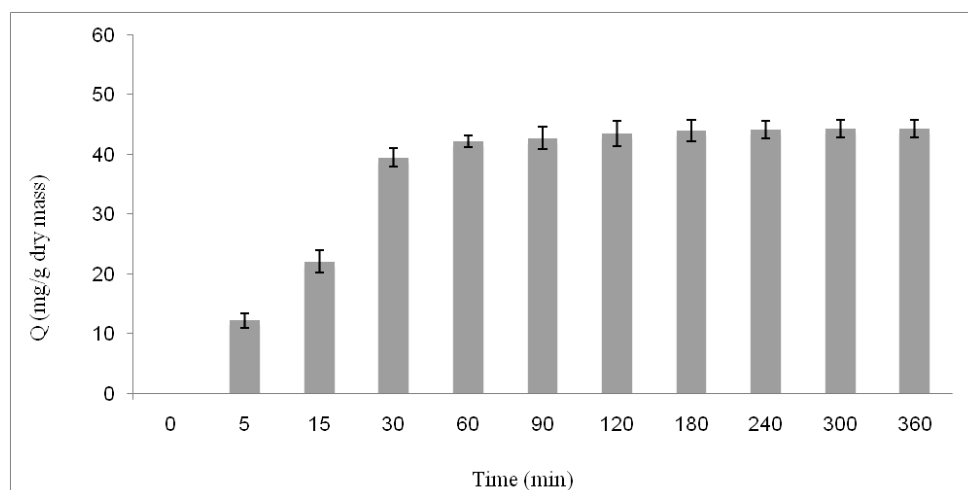
شکل ۲: مقایسه جذب اورانیوم توسط جاذب‌های مختلف در غلظت‌های مختلف اولیه اورانیوم (Q = مقدار جذب فلز، C_0 غلظت اولیه فلز در محلول، DRY = جاذب خشک تیمار نشده، FAS_1 = زیست توده تیمار شده با فروسیانید/روش اول، FAS_2 = زیست توده تیمار شده با فروسیانید/روش دوم، HAS = زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید/ منیزیم کلرید).

در این تحقیق به منظور مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌ها از مدل ایزوترم فرویندلیش نیز استفاده شد (جدول ۱). این ایزوترم یک رابطه تجربی برای سطوح ناهمگن و یا سطوح دارای مکان‌هایی با میزان تمایل جذب متنوع است. در این مدل فرض بر این است که جایگاه‌های اتصال قوی تر، ابتدا پر می‌شوند و با افزایش این مقدار میزان جذب کاهش می‌یابد. در این معادله K_f ثابت فرویندلیش است که ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و n شدت جذب را مشخص می‌کند. مقدار K_f و n نشان دهنده جذب بالای جاذب و جداسازی آسان یون‌ها از محلول است (Adamson & Gast, 1997; Aksu & Kutsal, 1991; Kasra-Kermanshahi *et al.*, 2019; Lu & Wilkins, 1996; Vijayaraghavan & Yun, 2008). همبستگی خوب (R^2) بین داده‌های تجربی و مدل جذب فرویندلیش برای جذب اورانیوم نشان داد که آزولاهای تیمار شده، ظرفیت جذب و میل ترکیبی بالا به اورانیوم دارند (جدول ۱). همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، مقادیر K_f و n آزولای اصلاح شده شیمیایی افزایش یافته و این افزایش نشانگر آن است که HAS جاذب بهتری نسبت به بقیه است که برای ادامه مطالعات انتخاب گردید. در این بررسی با توجه به اینکه n برابر ۱/۴۹ و بیشتر از ۱ است، گویای آن است که اورانیوم در محلول به راحتی می‌تواند جذب جاذب تیمار شده گردد (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

جدول ۱: بررسی عوامل مدل فرویندلیش برای جذب زیستی اورانیوم توسط جاذب‌های مختلف (K_F = ثابت فرویندلیش که ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و N شدت جذب، DRY = جاذب خشک تیمار نشده، FAS_1 = زیست توده تیمار شده با فروسیانید/روش اول، FAS_2 = زیست توده تیمار شده با فروسیانید/روش دوم، HAS = زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید/ منیزیم کلرید).

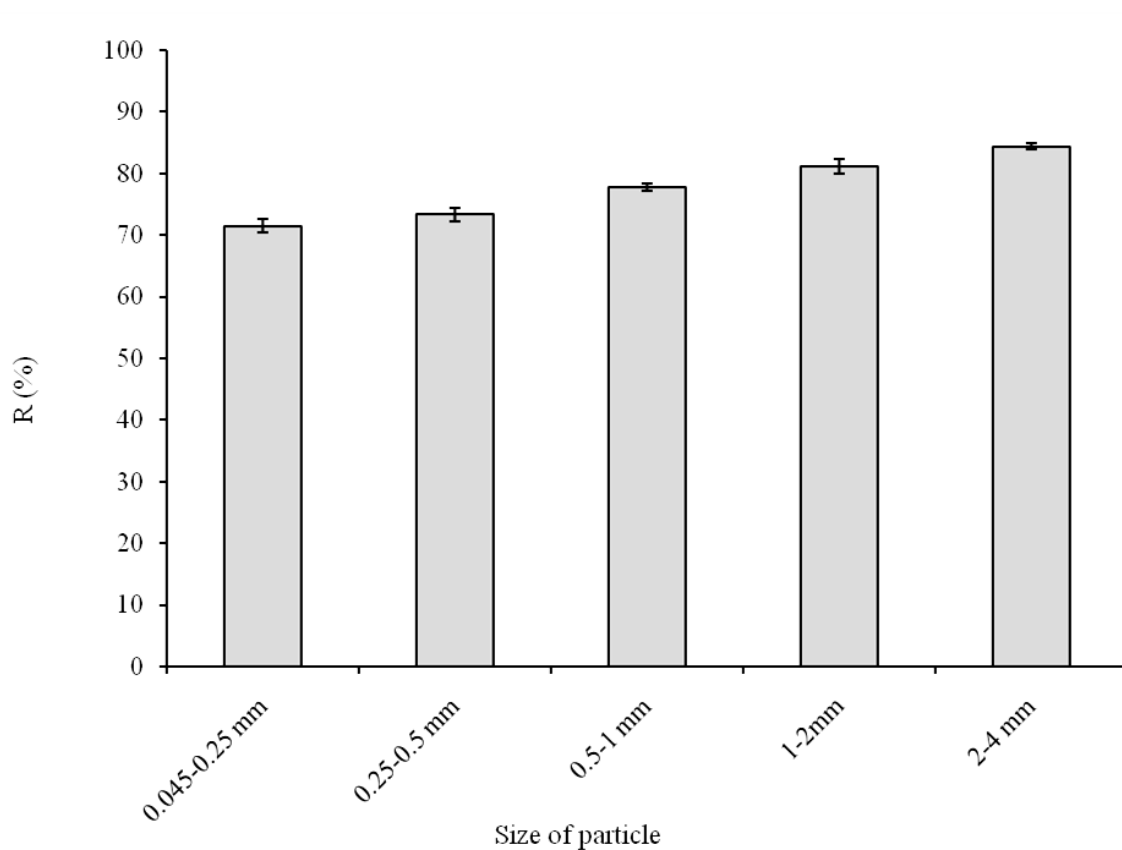
جاذب‌ها	اورانیوم		
	R^2	k_f	n
Dry	۰/۹۱	۰/۲۱	۰/۹۸
FAS1	۰/۸۷	۱/۸۹	۱/۳۹
FAS2	۰/۹۳	۲/۴۶	۱/۳۴
HAS	۰/۹	۳/۵۷	۱/۴۹

نتیجه بررسی تأثیر زمان تماس در جذب یون‌های اورانیوم توسط جاذب تیمار شده HAS در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. نتایج نشان داد که جذب زیستی اورانیوم توسط جاذب HAS سریع و در طی ۶۰ دقیقه اول بوده است و در مدت ۶۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود برابر با ۴۲/۲ میلی‌گرم بر گرم زیست توده خشک می‌رسد، پس از آن، تغییرات جذبی تقریباً به شکل ثابت است. زمان تعادل به بسیاری از عوامل مانند نوع زیست توده (تعداد و نوع جایگاه‌های اتصال فلز)، اندازه و شکل زیست توده و وضعیت فیزیولوژیکی زیست توده (فعال یا غیرفعال، آزاد یا بی حرکت) وابسته است (Kasra-Kermanshahi *et al.*, 2019; Lu & Wilkins, 1996). جذب سریع اورانیوم از محلول نشان می‌دهد که محل‌های اتصال اورانیوم بر سطح جاذب هستند و جاذب اولین قسمتی است که در تماس با یون‌های فلزی قرار می‌گیرد. سریع بودن عمل جذب زیستی توسط جاذب‌های زیستی به عنوان یک مزیت در فرآیندهای صنعتی است.



شکل ۳: اثر زمان بر جذب اورانیوم توسط جاذب تیمار شده HAS (Q =مقدار جذب فلز، HAS = زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید/ منیزیم کلرید).

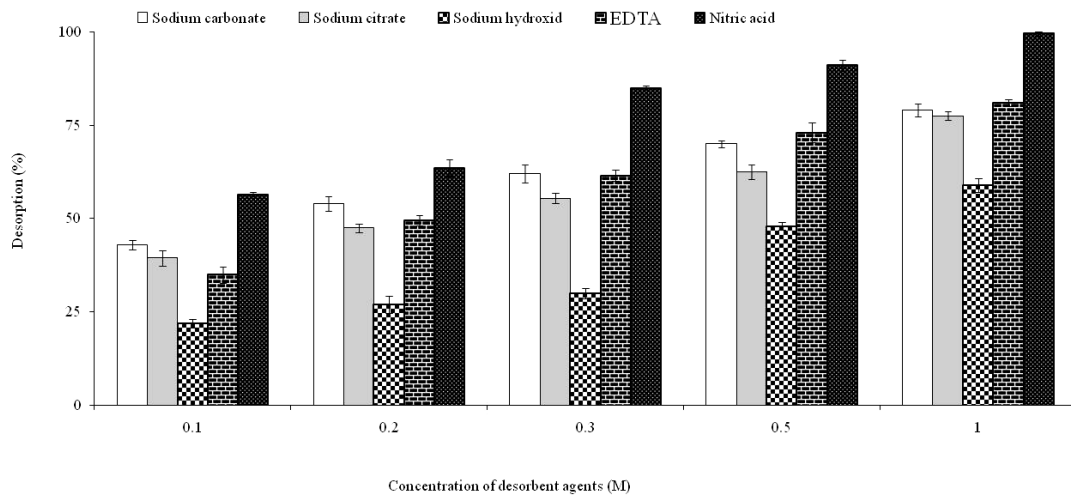
در پژوهش حاضر، بررسی جذب اورانیوم توسط کوچکترین (۰/۲۵ - ۰/۴۵ میلی متر) و بزرگترین (۲-۴ میلی متر) ذرات HAS به دست آمده از آزولا تیمار شده، جهت تأثیر اندازه ذرات بر ظرفیت جذب زیستی اورانیوم بررسی شد. بررسی‌ها نشان دادند که ذرات با اندازه ۲-۴ میلی متر بالاترین میزان حذف اورانیوم را دارند (۸۴/۴٪) که برای کاربرد در مقیاس بزرگ مطلوب هستند (شکل ۴). تحقیقات نشان داده است که میزان جذب فلزات سنگین می‌تواند به اندازه ذرات جاذب بستگی داشته باشد. به عنوان مثال، در تحقیقاتی تأیید شده است که جذب یون‌های Zn, Pb, Cu, Ni, Cd, Cs و Co توسط ذرات بزرگ زیست توده جلبک‌های دریایی بیشتر از ذرات کوچکتر است (Jalali-Rad *et al.*, 2004; Leusch *et al.*, 1997). در صورتیکه، در تحقیقات دیگر مشخص شده است که حداکثر جذب کادمیوم با استفاده از ذرات بسیار ریز از پوست کاج و کیتوزان به دست می‌آید که به دلیل افزایش سطح در جاذب‌ها و کاهش اندازه ذرات آنها است (Al-Asheh & Duvnjak, 1997). اما محققین بر این عقیده‌اند که ساختار و معماری جاذب در سایزهای مختلف نقش مهمی در اتصال یون‌های فلزات دارد که می‌تواند مسئول برخی از اختلافات مشاهده شده در اتصال فلزات توسط جاذب‌ها در سایزهای مختلف باشد (Leusch *et al.*, 1997).



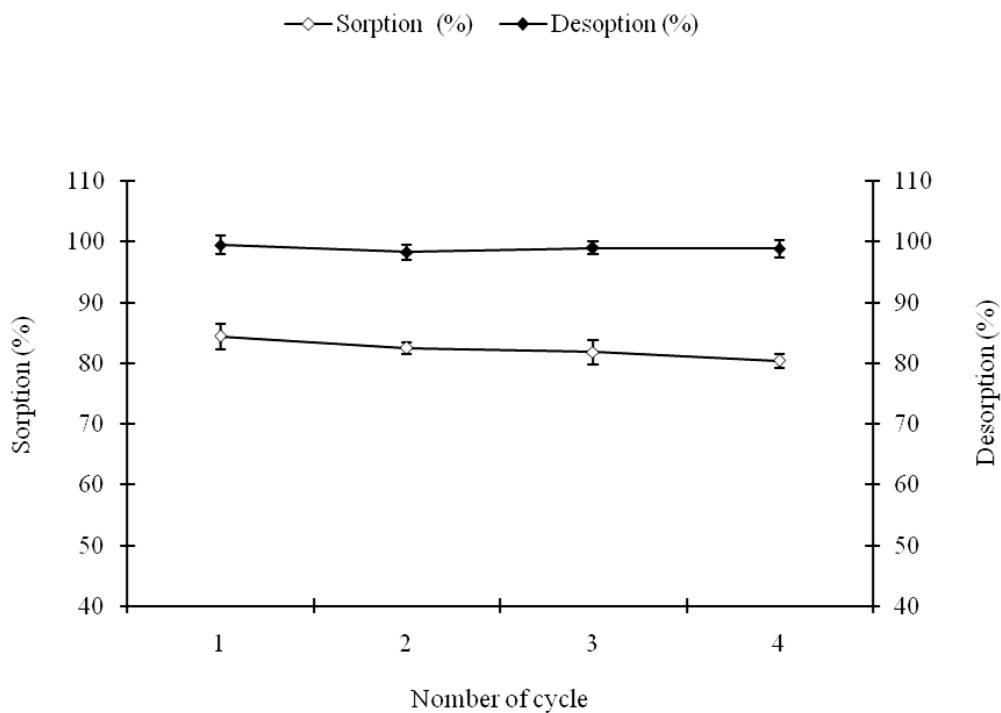
شکل ۴: اثر اندازه ذرات بر حذف زیستی اورانیوم توسط جاذب تیمار شده HAS (R= بازده جذب فلز، HAS= زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید/ منیزیم کلرید).

رهاسازی فلز از جاذب پس از فرایند جذب، بدون آسیب رساندن به ظرفیت جاذب و استفاده مجدد از جاذب یک عامل بسیار مهم برای موفقیت در توسعه فناوری زیست پالایی است. چندین فرآیند ممکن است در جذب زیستی دخیل باشد (به عنوان مثال جذب فیزیکی و یا شیمیایی، تبادل یونی، کمپلکس، رسوب و غیره) (Volesky, 2001). بنابراین اتصالات فلزی با توجه به مکانیسم اتصال آن فلز می‌تواند توسط اسیدها، بازها، عوامل کلات^۱ کننده یا گرما رها شوند. نتایج حاصل از واجذب اورانیوم با استفاده از عوامل رها ساز مختلف در غلظت‌های مختلف از جاذب تیمار شده HAS پس از فرایند جذب اورانیوم نشان داد که HNO_3 یک مولار در بازیافت تقریباً کامل اورانیوم (۰/۹۹/۵) از جاذب تیمار شده HAS بسیار کارآمد است (شکل ۵). استفاده مکرر از زیست توده تیمار شده در چندین بار در فرآیندهای جذب و واجذب نشان داد که بازیافت اورانیوم جذب شده بر روی جاذب بسیار کارآمد بوده و ظرفیت جذب اورانیوم توسط جاذب پس از ۴ سیکل جذب- واجذب نزدیک به چرخه اول بوده است و کاهش کمی داشته است (شکل ۶). در صورتیکه آزمایشات سیکل جذب- واجذب سزیم و استرانسیوم توسط همین جاذب تا ۷ سیکل جذب- واجذب نزدیک به چرخه اول بوده است (Ghorbanzadeh Mashkani & Tajer, 2009). نتایج این تحقیق نشان داد که این زیست توده تیمار شده جدید نیز می‌تواند حداقل تا ۴ مرتبه در فرایندهای زیست پالایی اورانیوم به صورت مکرر استفاده شود و هیچگونه تغییر قابل توجهی در ظرفیت جذب اولیه اورانیوم نداشته باشد. این امر در کاهش هزینه‌های آماده سازی، تولید زیست توده و صرفه‌جویی در زمان مقیاس صنعتی فرایندهای زیست پالایی از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا کاهش هزینه فرآیند و همچنین وابستگی فرآیند به تأمین مداوم جاذب زیستی با استفاده مجدد زیست توده امکان پذیر می‌گردد (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

¹ Chelating agent



شکل ۵: رها سازی اورانیوم از جاذب HAS/اورانیوم توسط عوامل رها ساز مختلف (HAS= زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید / منیزیم کلرید).



شکل ۶: اثر چرخه جذب/وا جذب اورانیوم بر حذف زیستی اورانیوم توسط جاذب تیمار شده HAS (HAS= زیست توده تیمار شده با هیدروژن پراکسید / منیزیم کلرید).

نتیجه گیری

حذف و بازیافت رادیونوکلیدها و فلزات سنگین با توجه به ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی بسیار مهم است. در این پژوهش امکان حذف اورانیوم توسط جاذب های مختلف به دست آمده از تیمار آزولا فیلیکولیدس با موفقیت نشان داده شد.

نتایج نشان دادند که برای جذب زیستی اورانیوم از محلول‌ها، جاذب تیمار شده با هیدروژن پراکسید/ منیزیم کلرید به طور قابل توجهی کارآمدتر از زیست توده غیر تیمار شده و دیگر جاذب‌ها است. امروزه ثابت شده است که در جذب زیستی فلزات با استفاده از پیش تیمار جاذب زیستی، می‌توان گروه‌های عاملی غیرفعال جاذب را به گروه‌های عاملی فعال در فرآیند جذب تبدیل کرد. پژوهش حاضر، با تیمار شیمیایی زیست توده *آزولا فیلیکولیدس*، موفق به معرفی جاذب زیستی بسیار موثر HAS جهت حذف اورانیوم از محلول‌ها گردید که می‌تواند به عنوان کاندید خوبی برای حذف اورانیوم از پساب‌های هسته‌ای در آینده باشد.

منابع

- Adamson, A. and Gast, A. (1997) Adsorption of gases and vapors on solids. in: Physical chemistry of surfaces, Vol. 210, Wiley, pp. 599-676.
- Aksu, Z. and Kutsal, T. (1991) A bioseparation process for removing lead (II) ions from waste water by using *C. vulgaris*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 52(1), 109-118.
- Al-Asheh, S. and Duvnjak, Z. (1997) Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. Journal of hazardous materials, 56(1-2), 35-51.
- Aryal, M. and Liakopoulou-Kyriakides, M. (2015) Bioremoval of heavy metals by bacterial biomass. Environmental monitoring and assessment, 187(1), 4173.
- Dushenkov, V., Kumar, P.N., Motto, H. and Raskin, I. (1995) Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. Environmental science & technology, 29(5), 1239-1245.
- Ghorbanzadeh Mashkani, S. and Tajer Mohammad Ghazvini, P. (2009) Biotechnological potential of *Azolla filiculoides* for biosorption of Cs and Sr: Application of micro-PIXE for measurement of biosorption. Bioresource technology, 100 (6), 1915-1921.
- Guo, H., Luo, S., Chen, L., Xiao, X., Xi, Q., Wei, W., Zeng, G., Liu, C., Wan, Y. and Chen, J. (2010) Bioremediation of heavy metals by growing hyperaccumulaor endophytic bacterium *Bacillus* sp. L14. Bioresource technology, 101(22), 8599-8605.
- Jalali-Rad, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Dalir, S., Sahafipour, M. and Gharanjik, B. (2004) Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications. Journal of hazardous materials, 116(1-2), 125-134.
- Kasra-Kermanshahi, R., Bahrami-Bavani, M. and Tajer-Mohammad-Ghazvini, P. (2019) Microbial clean-up of uranium in the presence of molybdenum using pretreated *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 322(2), 1139-1149.

- Leusch, A., Holan, Z.R. and Volesky, B. (1995) Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of marine algae. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 62(3), 279-288.
- Leusch, A., Holan, Z.R. and Volesky, B. (1997). Solution and particle effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass. *Applied biochemistry and biotechnology*, 61(3), 231-249.
- Liu, L., Liu, J., Liu, X., Dai, C., Zhang, Z., Song, W. and Chu, Y. (2019) Kinetic and equilibrium of U (VI) biosorption onto the resistant bacterium *Bacillus amyloliquefaciens*. *Journal of environmental radioactivity*, 203, 117-124.
- Lu, Y. and Wilkins, E. (1996) Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate. *Journal of hazardous materials*, 49(2-3), 165-179.
- Prakash, D., Gabani, P., Chandel, A.K., Ronen, Z. and Singh, O.V. (2013) Bioremediation: a genuine technology to remediate radionuclides from the environment. *Microbial Biotechnology*, 6(4), 349-360.
- Prusty, P.K. and Satapathy, K.B. (2020) Phytoremediation of Waste Water by Using Azolla-Anabaena Consortium and Its Aquatic Associates: A review. *Plant Archives*, 20, 1933-1943.
- Vanhoudt, N., Vandenhove, H., Leys, N. and Janssen, P. (2018) Potential of higher plants, algae, and *cyanobacteria* for remediation of radioactively contaminated waters. *Chemosphere*, 207, 239-254.
- Vijayaraghavan, K. and Balasubramanian, R. (2015) Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of environmental management*, 160, 283-296.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S. (2008) Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances*, 26(3), 266-291.
- Volesky, B. (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203-216.
- Yang, J. and Volesky, B. (1999) Biosorption of uranium on Sargassum biomass. *Water Research*, 33(15), 3357-3363.
- Yasmin, S., Barua, B.S., Uddin Khandaker, M., Kamal, M., Abdur Rashid, M., Abdul Sani, S.F., Ahmed, H., Nikouravan, B. and Bradley, D.A. (2018) The presence of radioactive materials in soil, sand and sediment samples of Potenga sea beach area, Chittagong, Bangladesh: Geological characteristics and environmental implication. *Results in Physics*, 8, 1268-1274.

Bio-removal of uranium by the treated biosorbent from aqueous solutions as an efficient strategy in uranium bioremediation

N. Namdarian¹, P. Tajer Mohammad Ghazvini^{2*}, A. S. Tabatabaee bafroee³

Received:2020.09.11

Accepted:2020.10.11

Abstract

The aim of this study was to evaluate the ability of treated *Azolla filiculoides* to uranium biosorption as a new biosorbent. In this study, uranium biosorption experiments were performed by untreated biomass and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -treated biomass and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgCl}_2$ -treated biomass. Studies showed that the maximum uranium uptake capacity by various treated sorbents is pH 5. Freundlich isotherm was examined to evaluate the experimental data. The results showed that the treated sorbent with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgCl}_2$ is more efficient than other sorbents and its uranium adsorption is relatively rapid, reaching to the maximum in 60 minutes. Maximum uranium adsorption was obtained using the large adsorbent particles (2-4 mm). The maximum adsorption capacity of uranium ions by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgCl}_2$ -treated sorbent under optimal conditions is about 42.2 mg /g dry biomass. The results showed that pretreatment can be a good way to increase the adsorption capacity of biosorbents.

Keywords: Biofilter, Biosorption, Pretreatment, Radioactive Wastes, Uranium

1- MSc, Department of biology, East Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

*(Corresponding author: ptajer@aeoi.org.ir)

3- Assistant Professor, Department of biology, East Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran