



جذب زیستی اورانیم به وسیله مخمر نان در حضور سرب و کادمیم و مدل سازی داده‌های تعادلی

علیرضا کشتکار^{۱*}، عطیه یعقوبی^۱، مرتضی قاسمی ترک آباد^۲، محمدمهدی منتظر رحمتی^۲

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵، تهران - ایران

۲. دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۳. پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵، تهران - ایران

چکیده: فن آوری جذب زیستی یکی از فن آوری‌های جدید برای حذف و بازیابی فلزات پرتوزا از محیط‌های آبی می‌باشد. کاربرد این فن آوری، مستلزم انجام پژوهش‌های زنجیره‌ای و هدف‌دار در این زمینه است. در این پژوهش، به بررسی پارامترهای تعادلی جذب زیستی یون‌های اورانیم، سرب و کادمیم در محلول‌های آبی، توسط جاذب زیستی مخمر نان تثبیت شده بر روی کلسیم آلژینات، در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی اورانیم-سرب و اورانیم-کادمیم پرداخته شده است. نتایج تجربی جذب زیستی این فلزات در سیستم‌های تک جزئی، نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب جاذب برای اورانیم بیش‌تر از سرب و برای سرب بیش‌تر از کادمیم است. نتایج به دست آمده در سیستم‌های دو جزئی فلزات، نشان‌دهنده کاهش ظرفیت جذب یون‌های اورانیم در حضور یون‌های سرب و کادمیم می‌باشد. اثر کاهش یون‌های سرب بیش‌تر از یون‌های کادمیم است. با این وجود، هم‌چنان ظرفیت جذب این جاذب نسبت به یون‌های اورانیم بالا می‌باشد (بیش از 130 mg g^{-1} در حضور یون‌های سرب و 200 mg g^{-1} در حضور یون‌های کادمیم). نتایج به دست آمده از مدل‌سازی ایزوترم‌های تعادلی، نشان‌دهنده قابلیت خوب مدل فرندلیچ در پیش‌بینی نتایج در سیستم‌های تک جزئی نسبت به مدل لانگمویر و مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ می‌باشد. در سیستم‌های دو جزئی نیز، مدل فرندلیچ توسعه یافته نسبت به مدل لانگمویر تعمیم یافته، مدل لانگمویر اصلاح شده و مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ در پیش‌بینی داده‌های تجربی قابلیت بهتری را دارد.

کلیدواژه‌ها: جذب زیستی، مخمر نان، آلژینات کلسیم، اورانیم، سرب، کادمیم، مدل‌های تعادلی دو جزئی

Biosorption of Uranium by Baker's Yeast in the Presence of Lead and Cadmium and Modeling of Equilibrium Data

A.R. Keshtkar^{1*}, A. Yaghoubi², M. Ghasemi Torkabad³, M.M. Montazer Rahmati²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran – Iran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, P.O.Box: 11365-4563, Tehran – Iran

3. Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14155-1339, Tehran – Iran

Abstract: Biosorption technology is one of the novel technologies used for removal and recovery of radioactive metals from aqueous solutions. Scheduled researches are required for this technique. In this research, biosorption of uranium, lead and cadmium by immobilized baker's yeast on calcium alginate was investigated. Equilibrium parameters in single systems and binary systems (uranium-lead and uranium-cadmium) were studied. The obtained results in single systems showed that the uranium uptake capacity is higher than that of lead and cadmium. Also, according to the observations in binary systems, the uranium uptake capacity was decreased by interferences of lead or cadmium ions. Nevertheless, uranium uptake capacity in these binary systems is high (more than 130 mg g^{-1} in uranium-lead and 200 mg g^{-1} in uranium-cadmium binary systems). The equilibrium isotherms were modeled by Langmuir, Freundlich and combination Langmuir-Freundlich models in single systems and the competitive Langmuir, modified extended Langmuir, extended Freundlich and combination Langmuir-Freundlich models in binary systems. According to the results, the Freundlich model in single systems and the extended Freundlich model in binary systems were found to be better than the others.

Keywords: Biosorption, Baker's Yeast, Calcium Alginate, Uranium, Lead, Cadmium, Dicomponent Equilibrium Models

*email: akeshtkar@aeoi.org.ir



۱. مقدمه

فعالیت‌های صنعتی نظیر استخراج فلزات از معادن، آبکاری فلزات، تأسیسات فرآوری شیمیایی اورانیم و سایر صنایع مشابه هر ساله حجم زیادی از پساب حاوی فلزات سنگین (نظیر اورانیم، کادمیم، سرب و ...) را ایجاد می‌کنند که دارای آثار مخربی بر روی محیط زیست می‌باشند [۱]. تحقیقات میکروبی و هم‌چنین ضرورت روش‌های جدید برای آمایش این پساب‌ها منجر به بسط و گسترش روش‌های زیست‌شناختی برای آمایش پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین شده است. نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که استفاده از مواد زیستی نظیر جلبک‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و بعضی از گیاهان، یک گزینه‌ی مناسب هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست‌محیطی برای حذف و بازیابی فلزات سنگین از محیط‌های آبی می‌باشد. جذب زیستی خاصیتی از انواع مشخصی از زیست‌توده‌های غیرزنده برای جذب و تغلیظ یون‌های فلزات سنگین از محلول آبی خیلی رقیق آن‌ها می‌باشد. زیست‌توده‌های دارای این خاصیت مانند یک ماده‌ی شیمیایی تبادل‌گر یون عمل می‌کنند. اساس کار در فرایند جذب زیستی برهم‌کنش بین یون‌های فلزی با زیست‌توده و تثبیت یون‌ها بر روی آن می‌باشد. مشخص است که ساختار دیواره‌ی سلولی زیست‌توده عامل به وجود آمدن این خاصیت می‌باشد [۲]. مزایای اصلی این فن‌آوری شامل مواردی نظیر داشتن بازده بالا در غلظت‌های پایین فلز، سرعت بالای جذب، بازیافت آسان زیست‌جاذب‌ها، وجود منابع ارزان و در دسترس برای زیست‌توده‌ها، هزینه‌ی پایین فرایند جذب و بازیافت فلز، گزینندگی بالا در جذب، و عدم تولید لجن می‌باشد [۲ و ۳].

انتخاب جاذب مناسب برای جداسازی مطلوب، مسئله‌ی پیچیده‌ای است. پایه‌ی علمی اصلی برای انتخاب جاذب، ایزوترم تعادلی می‌باشد. سرعت نفوذ در مرتبه‌ی دوم اهمیت قرار دارد. از نقطه‌نظر کاربردی، در دسترس بودن و صرفه‌ی اقتصادی نیز عامل مهمی در انتخاب می‌باشد. پژوهش و بررسی در زمینه‌ی فن‌آوری جذب جامد-مایع به دو صورت آزمایش‌های جذب ناپیوسته‌ی تعادلی و مطالعات جذب جریان پیوسته‌ی پویا انجام می‌گیرد. ارزیابی سیستم‌های جذب براساس ایزوترم‌های جذب استخراج شده از آزمایش‌های ناپیوسته‌ی تعادلی صورت می‌گیرد. سایر معیارهای مورد استفاده برای مقایسه‌ی دو جاذب، نظیر درصد

حذف فلز، که غالباً برای مقایسه استفاده می‌شود، ممکن است با اشتباه همراه باشد چون این پارامتر محدوده‌ی غلظت را نشان نمی‌دهد و می‌تواند منجر به اشتباهات اساسی در محاسبات عملکرد جذب نسبی گردد. هم‌چنین حضور دیگر یون‌ها در محلول، می‌تواند منجر به پیچیده‌تر شدن ارزیابی سیستم جذب گردد. لذا درصد جذب، تنها می‌تواند برای اهدافی چون مقایسه‌ی کیفی برای گزینش تقریبی جاذب استفاده گردد [۴].

هدف از این پژوهش بررسی میزان جذب زیستی فلزات سنگین (اورانیم، سرب و کادمیم) به وسیله‌ی جاذب زیستی مخمر نان^(۱) تثبیت شده بر روی کلسیم آلزینات از محلول‌های آبی تک‌جزیی و هم‌چنین بررسی و مدل‌سازی اثرات بازدارندگی یون‌های سرب و کادمیم بر میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی این جاذب می‌باشد. لازم به ذکر است بررسی پتانسیل استفاده از یک جاذب، نیازمند انجام آزمایش‌ها در سطوح مختلفی نظیر آزمایش‌های تک‌جزیی، دوجزیی و چندجزیی بوده و پس از آن آزمایش‌ها بر روی پساب واقعی انجام می‌شود. آزمایش‌های تک‌جزیی، دوجزیی و چندجزیی به منظور به دست آوردن پارامترهایی می‌باشد که برای مدل‌سازی رفتار فرایند جذب در آزمایش‌ها با پساب واقعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. لذا می‌توان گفت که گام بعدی در پژوهش‌های جذب پس از آزمایش‌های تک‌جزیی و چندجزیی و مدل‌سازی فرایند، استفاده از پساب واقعی می‌باشد. در این تحقیق به منظور مدل‌سازی داده‌های تعادلی جذب در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزیی از مدل‌های لانگمویر^(۲)، فرن‌دلیچ^(۳) و ترکیبی لانگمویر-فرن‌دلیچ^(۴) (برای سیستم‌های تک‌جزیی) و لانگمویر تعمیم یافته^(۵)، لانگمویر اصلاح شده^(۶)، فرن‌دلیچ توسعه یافته^(۷) و ترکیبی لانگمویر-فرن‌دلیچ (برای سیستم‌های دوجزیی) استفاده شد و کارآیی این مدل‌ها با یکدیگر مقایسه گردید. انتخاب فلزات اورانیم، سرب و کادمیم با توجه به ترکیب شیمیایی پساب‌های حاصل از واحدهای فراوری شیمیایی اورانیم و اثرات مخرب زیست‌محیطی آن‌ها صورت گرفته است و از مخمر نان نیز به علت ارزان بودن، در دسترس بودن و توانایی بالای جذب فلزات سنگین، استفاده شده است [۵ و ۶].



۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ آماده‌سازی جاذب

در پژوهش‌های پیشین [۷] مشخص شد که قابلیت جذب فلزات سنگینی چون اورانیم و ... توسط مخمر نان تثبیت شده بر روی کلسیم آلزینات (یعنی قرار گرفتن ذرات مخمر در بین بافت پلی‌مری کلسیم آلزینات) نسبت به خود مخمر نان، به مراتب بالاتر می‌باشد. لذا در این پژوهش از مخمر نان به شکل تجاری و غیرزنده که بر روی کلسیم آلزینات تثبیت شده بود، به عنوان جاذب زیستی استفاده گردید. مخمرها به عنوان مواد تجدیدپذیر، قابل دسترس و فراوان در طبیعت، ارزان، دارای سطح نسبتاً بزرگ و میل ترکیبی بالا، قادر به جذب فلزات سنگین و رادیونوکلیدها با بازده بالا و هزینه‌ی پایین می‌باشند. هماهنگی یون‌های فلزی با گروه‌های مختلف نظیر آمینو، کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، فسفات، فنولیک و غیره که در داخل و یا در سطح این زیست‌توده می‌باشند، سبب می‌شود این ماده، جاذب مناسبی برای جداسازی یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی محسوب گردد [۵ و ۶].

به علت استحکام فیزیکی کم بسیاری از زیست‌جاذب‌ها و ایجاد افت فشار زیاد در سیستم‌های پیوسته‌ی بستر ثابت به دلیل اندازه‌ی کوچک ذرات، از فرایند تثبیت کردن و گرانول کردن جاذب استفاده می‌شود. یکی از روش‌های متداول برای این کار، گیرانداختن فیزیکی ذرات زیست‌جاذب به وسیله‌ی یک تثبیت‌کننده‌ی پلی‌مری نظیر کلسیم آلزینات می‌باشد [۸]. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که کلسیم آلزینات خود توانایی بالایی در جذب فلزات سنگین از جمله اورانیم دارد [۹ و ۱۰]. لذا استفاده از آن به عنوان تثبیت‌کننده، این امکان را می‌دهد که علاوه بر این که از خواص تثبیت‌کنندگی‌اش برای میکروارگانیزم‌ها استفاده شود بتوان از خواص جذبی بالای آن نیز استفاده نمود. بنابراین، در این پژوهش از کلسیم آلزینات برای تثبیت مخمر نان استفاده شد. اسید آلزینیک یک هم‌پلی‌مر خطی است که با فلزاتی نظیر کلسیم رسوب می‌دهد. عمل تثبیت کردن، با مخلوط کردن محلول سلول‌های مخمر با سدیم آلزینات شروع و سپس این محلول به صورت قطره قطره به درون محلول رسوب‌دهنده‌ی کلسیم کلرید چکانده شد. از تماس این دو محلول دانه‌های غیرمحلول حاوی سلول‌های مخمر ایجاد شد که پس از خشک کردن، این دانه‌ها برای دست‌یابی به اندازه‌ی مطلوب، در هاون آزمایشگاهی خرد و برای تعیین اندازه‌ی

مناسب ذرات، مش‌بندی شد. این قالب آلزینات به اندازه‌ی کافی متخلخل است که یون‌های فلزی در آن نفوذ کنند و به سلول‌های جاذب بپیوندند. اندازه‌ی ذرات جاذب مورد استفاده پس از عمل تثبیت، توسط دستگاه مش‌بندی، در حدود ۶۰۰ میکرون تعیین گردید. لازم به ذکر است انتخاب کلسیم آلزینات به عنوان تثبیت‌کننده و هم‌چنین نحوه‌ی تثبیت نمودن مخمر نان بر روی آن بر طبق دستورالعمل ارائه شده در مقالات معتبر [۱۱، ۱۲ و ۱۳] انجام گرفته است.

۲.۲ مواد شیمیایی

مخمر نان مورد استفاده در آزمایش‌ها، از شرکت ایران ملاس مشهد تهیه گردید که طبق اعلام این شرکت دارای خلوص نسبتاً بالا بود. از نقطه نظر آلودگی به سایر میکروارگانیزم‌ها نیز با توجه به این که در این پژوهش مخمر کشت داده نشده و مخمر مورد نیاز از شرکت مذکور تأمین شده است لذا با فرض وجود آلودگی همراه با مخمر، به علت ناچیز بودن مقدار آن، این آلودگی تأثیری بر نتایج جذب نداشت.

تمام محلول‌های مورد استفاده از مواد خالص آزمایشگاهی تهیه شد. محلول‌ها با استفاده از آب بدون یون و نمک اورانیل نیترات $(UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، سرب اسیتات $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ ، کادمیم سولفات $(CdSO_4 \cdot 8H_2O)$ و کلسیم کلرید $(CaCl_2 \cdot 2H_2O)$ محصول شرکت مرک آلمان ساخته شدند. pH محلول‌ها با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و به وسیله‌ی یک pH متر (مدل ۷۸۰ ساخت شرکت Metrohm) در مقادیر دلخواه تنظیم شد.

با توجه به این که غلظت فلزات سنگین از جمله اورانیم، سرب و کادمیم در پساب‌های مربوط به مراحل مختلف چرخه‌ی سوخت هسته‌ای نظیر فرایندهای کانه‌آرایی و فرآوری شیمیایی اورانیم متفاوت می‌باشد لذا در این پژوهش به منظور این که مدل‌های ارائه شده، در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزیی، در محدوده‌ی غلظت بزرگ‌تری قابل استفاده باشند، محدوده‌های غلظت اورانیم، سرب و کادمیم به ترتیب ۵۰-۸۰۰، ۱۰۰-۳۰۰ و ۲۵-۱۵۰ $mg L^{-1}$ انتخاب شد. محدوده‌ی غلظت‌های اولیه‌ی انتخاب شده برای فلزات مورد بررسی با توجه به محدوده‌ی غلظت فلزات مشابه در سایر منابع بود [۱۴ و ۱۵].



۳.۲ شرایط آزمایش

صورت نیاز به جداسازی جاذب از محلول مایع خروجی سیستم (برای مثال در مخازن هم‌زن‌دار)، از سانتریفیوژ استفاده نمی‌شود بلکه از روش‌های دیگری نظیر عبور از صافی استفاده می‌شود [۳].

کلیه‌ی ظروفی که در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت از جنس پیرکس انتخاب شده بود. با توجه به این که در این پژوهش از اورانیم با غنای طبیعی، در فاز مایع و در غلظت‌های خیلی پایین (در حد ppm) استفاده شد، لذا نیاز به استفاده از حفاظ و تجهیزات خاصی نبوده و تمامی مراحل کار با این ماده‌ی پرتوزا، زیر نظر کارشناس فیزیک بهداشت آزمایشگاه انجام گرفته است.

۴. تعیین مقدار یون فلزی در محلول

مقدار اورانیم، سرب و کادمیم در محلول با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) اندازه‌گیری شد.

۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ تأثیر غلظت اولیه محلول فلزات بر میزان جذب تعادلی

تغییرات میزان جذب تعادلی جاذب با غلظت اولیه محلول اورانیم، سرب و کادمیم در pH برابر ۵، دمای 30°C و با غلظت یک گرم جاذب بر یک لیتر محلول در سیستم‌های تک‌جزیی بررسی شد. محدوده‌ی غلظت اولیه محلول نسبت به اورانیم بین 100 تا 300 mg l^{-1} و نسبت به کادمیم بین 25 تا 150 mg l^{-1} انتخاب شد. از نتایج به دست آمده (که در شکل ۱ آرایه شده است) مشخص می‌شود که با افزایش غلظت اولیه محلول نسبت به هر سه فلز موردنظر، میزان جذب افزایش یافته است و این افزایش در محدوده‌ی غلظت‌های اولیه‌ی پایین‌تر با شیب بیش‌تری نسبت به محدوده‌ی غلظت‌های اولیه‌ی بالاتر اتفاق می‌افتد. در واقع غلظت اولیه محلول فلز، نیروی محرکه‌ی لازم برای غلبه بر مقاومت در برابر انتقال جرم یون فلزی بین فازهای مایع و جامد ایجاد می‌کند و با افزایش غلظت اولیه، نیروی محرکه برای انتقال جرم بین دو فاز افزایش می‌یابد و به پیروی از آن میزان جذب افزایش می‌یابد. اما شیب تغییرات میزان جذب با غلظت، در غلظت‌های بالاتر محلول یون‌های فلزی، به سبب اشباع کامل جاذب و کمبود تعداد جای‌گاه‌های فعال در دسترس، کم شده و به صفر میل می‌نماید.

تمام آزمایش‌ها با استفاده از ارلن مایرهای 250 میلی‌لیتری که حاوی 100 ml محلول فلزات موردنظر و 0.1 g جاذب زیستی بود، در یک دستگاه تک‌کاننده - گرم‌کننده در دمای 30°C و با سرعت 150 دور بر دقیقه انجام شد. با توجه به این که هدف اصلی بررسی حاضر جذب بیش‌ترین مقدار اورانیم (به علت اهمیت آن از نظر پرتوزایی و سمیت بالا) بود لذا فقط pH بهینه برای اورانیم اندازه‌گیری شد به گونه‌ای که تأثیر pH اولیه محلول بر روی جذب تعادلی اورانیم در محدوده‌ی 3 تا 6 و در غلظت اولیه 260 mg l^{-1} بررسی شد (نتایج گزارش نشده است). با توجه به نتایج به دست آمده، pH بهینه برابر 5 به دست آمد. لذا تمامی آزمایش‌های بعدی در این pH انجام شد.

برای به دست آوردن داده‌های آزمایشگاهی تعادل، باید به سیستم زمان ماند کافی برای رسیدن به تعادل را داد. لذا انجام یک آزمایش سینتیکی جذب ساده، برای به دست آوردن زمان ماند کافی برای رسیدن به تعادل، لازم و ضروری بود. به همین منظور، یک آزمایش سینتیکی با استفاده از محلول تک‌جزیی فلز اورانیم به غلظت 86 mg l^{-1} انجام شد. با توجه به نتایج به دست آمده (نتایج گزارش نشده است)، مشخص گردید که جذب بسیار سریع بوده و پس از 4 ساعت فرایند جذب تقریباً به تعادل می‌رسد. لذا برای اطمینان از حصول تعادل بین جاذب و ماده‌ی جذب شونده، در کلیه‌ی آزمایش‌های تعادلی بعدی، زمان تماس برابر با 24 ساعت منظور گردید.

لازم به ذکر است فعالیت در مقیاس و دقت آزمایشگاهی مستلزم رعایت برخی نکات می‌باشد. به عنوان مثال، در نمونه محلول‌هایی که برای تجزیه و به دست آوردن غلظت یون‌های فلزی گرفته می‌شد می‌بایست دقت کافی صورت گیرد تا در آن ذرات جامد جاذب وجود نداشته باشد. از این‌رو در تمام آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش، به منظور اطمینان کامل از جدایش کامل جاذب از محلول‌های نمونه‌گیری شده، از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت 4500 دور بر دقیقه و به مدت 15 دقیقه استفاده شد. اما در استفاده از فرایند جذب در مقیاس‌های صنعتی، که معمولاً از ستون‌های بستر ثابت، بستر سیالی و یا مخازن هم‌زن‌دار استفاده می‌شود، یا اصلاً به مرحله‌ی جداسازی جاذب از مایع نیازی نمی‌باشد (نظیر ستون‌های بستر ثابت) و یا در



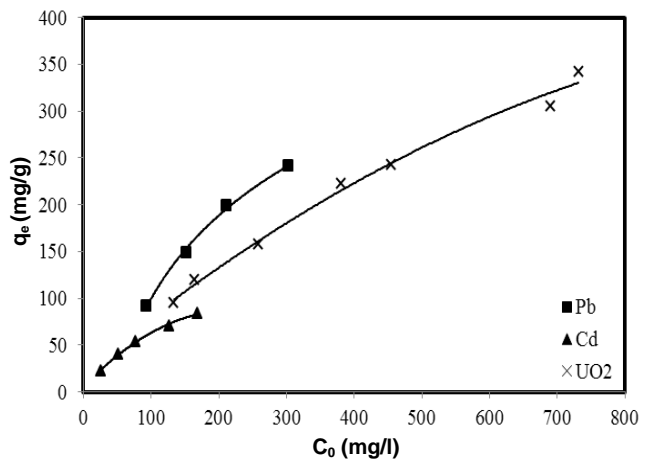
یون فلزی (mg g^{-1}) است؛ b ثابتی است که به تمایل جای‌گاه‌های اتصال برای جذب یون‌های فلزی (l mg^{-1}) مربوط است؛ و در نهایت، K و n ثابت‌های تک‌جزیی مدل فرندلیچ می‌باشند که K مربوط به ظرفیت بیشینه‌ی اتصال (l g^{-1}) و n مربوط به تمایل به جذب یا قدرت پیوند است.

در این پژوهش، از این ایزوترم‌ها برای مدل‌سازی تعادلی سیستم‌های تک‌جزیی استفاده شد. پارامترهای این مدل‌ها با استفاده از رگرسیون غیرخطی داده‌های تعادلی جذب برای فلزات اورانیم، سرب و کادمیم در سیستم‌های تک‌جزیی به دست آمد. خلاصه‌ی نتایج به دست آمده، در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده مشخص می‌شود که مدل فرندلیچ در مورد هر سه فلز مطابقت خیلی خوبی با داده‌های تجربی دارد. مقادیر K و n نشان می‌دهند که در pH برابر ۵، جذب سرب بسیار سریع‌تر از اورانیم و کادمیم می‌باشد. مدل لانگمویر، نیز تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد. همچنین مقادیر q_{max} نشان می‌دهد که ظرفیت جذب این جاذب زیستی نسبت به یون اورانیم در pH برابر ۵، بالاتر از یون‌های سرب و کادمیم می‌باشد و مقادیر b بزرگ‌تر به دست آمده برای سرب نسبت به دو فلز دیگر، نشان‌دهنده‌ی تمایل بیش‌تر یون‌های سرب نسبت به اورانیم و کادمیم برای اتصال به سطح جاذب و برقراری اتصال محکم‌تر با جاذب می‌باشد. البته میل ترکیبی یک جاذب به یک یون، به ضریب جداسازی (R_L) مربوط می‌شود. این ضریب به صورت زیر تعریف می‌گردد

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4)$$

جدول ۱. نتایج به دست آمده از مدل‌سازی ایزوترم‌های تعادلی جذب در سیستم‌های تک‌جزیی

مدل	پارامترها	سیستم تک‌جزیی		
		اورانیم	سرب	کادمیم
مدل لانگمویر	$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	۴۵۲٫۵۰	۲۲۸٫۴۷	۹۱٫۰۸
	$b (\text{l mg}^{-1})$	۰٫۰۰۶	۰٫۷۷۳	۰٫۰۷۷
	R^2	۰٫۹۷	۰٫۸۸	۰٫۹۶
مدل فرندلیچ	$K (\text{l g}^{-1})$	۱۶٫۹۳	۱۱۴٫۵۰	۱۶٫۹۵
	n	۲٫۰۲	۵٫۲۹	۲٫۷۸
	R^2	۰٫۹۸	۰٫۹۶	۰٫۹۹
مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ	$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	۱۱۷۳٫۱۳	۳۱۶٫۴۴	۲۲۵٫۷۵
	$b (\text{l mg}^{-1})$	۰٫۰۱۰	۰٫۵۱۳	۰٫۰۷۰
	R^2	۰٫۹۸	۰٫۹۹	۰٫۹۹



شکل ۱. تأثیر غلظت اولیه‌ی محلول تک‌جزیی بر میزان جذب تعادلی یون‌های فلزی به وسیله‌ی مخمر نان تثبیت شده.

۲.۳ مدل‌سازی داده‌های تعادلی جذب در سیستم‌های تک‌جزیی فلزات

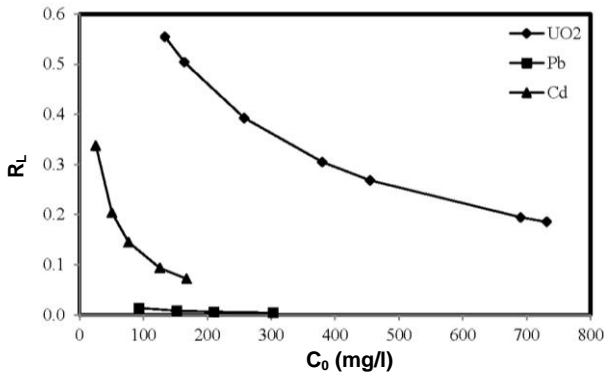
مدل‌های ایزوترم جذب، داده‌های تعادلی را به شکل فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید درمی‌آورند؛ به طوری که در طراحی‌ها به راحتی قابل استفاده‌اند. به همین منظور، مدل‌های ایزوترم جذب مختلفی برای بررسی میزان جذب گازها بر روی جاذب‌های مختلف، تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مدل‌ها برای سیستم‌های تعادلی جذب زیستی فلزات سنگین نیز به راحتی قابل استفاده‌اند. پرکاربردترین آن‌ها در سیستم‌های تک‌جزیی فلزات، مدل‌های لانگمویر، فرندلیچ و مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ می‌باشد [۱۶ تا ۱۹]. براساس این مدل‌ها، میزان جذب تعادلی فلز بر واحد جرم جاذب به صورت تابعی از غلظت تعادلی فلز قابل محاسبه است:

$$q_e = \frac{bq_{\text{max}}C_e}{1+bC_e} \quad (1)$$

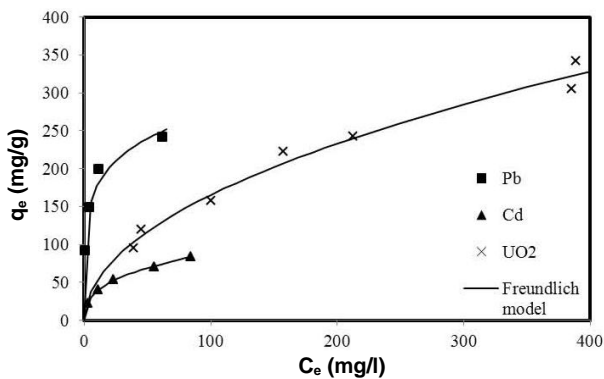
$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{bq_{\text{max}}C_e^{1/n}}{1+bC_e^{1/n}} \quad (3)$$

که در آن‌ها، q_e مقدار تعادلی یون جذب شده به ازای یک گرم از جاذب (mg g^{-1}) و C_e غلظت تعادلی (mg l^{-1}) محلول نسبت به فلز باقی‌مانده در آن می‌باشد؛ q_{max} ، ظرفیت جذب بیشینه‌ی



شکل ۲. ضریب جداسازی بر حسب غلظت اولیه یون‌های فلزی.



شکل ۳. نمودار جذب تعادلی یون‌های فلزی در حالت تک‌جزیی به وسیله مخمر نان تثبیت شده همراه با نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل فرندلیچ.

۳.۳ اثرات بازدارندگی یون‌های سرب و کادمیم بر میزان جذب

تعادلی اورانیم

در اکثر مطالعات جذب زیستی با استفاده از انواع مختلف زیست‌جاذب‌ها، تمرکز بر روی جذب فلز در حالت تک‌جزیی می‌باشد. برخلاف این حالت آرمانی، در پساب‌های صنعتی انواع مختلفی از فلزات به صورت هم‌زمان وجود دارند. این واقعیت در طراحی سیستم‌های آمایش و تصفیه‌ی پساب، اغلب نادیده گرفته می‌شود [۱۶]. بر همین اساس، برای کامل‌تر نمودن مطالعات جذب زیستی اورانیم، سرب و کادمیم در این پژوهش، بررسی‌هایی نیز در سیستم‌های دو جزیی اورانیم-سرب و اورانیم-کادمیم صورت گرفته است. آزمایش‌ها در سیستم‌های دو جزیی، به این صورت انجام شد که غلظت محلول نسبت به یون فلزی ثانویه (سرب یا کادمیم) ثابت و غلظت آن نسبت به یون اورانیم بین ۵۰ تا ۴۵۰ mg l^{-1} تغییر داده شد. نتایج به دست آمده در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص می‌شود که در مورد هر دو سیستم دو جزیی بررسی شده، با افزایش غلظت محلول یون‌های فلزی

که در آن، C_0 غلظت اولیه‌ی محلول یون‌های فلزی و b ثابت مدل لانگمویر می‌باشد. اگر ضریب جداسازی بین صفر و یک باشد، نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن این جاذب برای جذب یون‌های فلزی بوده و در صورتی که بزرگ‌تر از یک باشد، نشان‌دهنده‌ی تمایل پایین جاذب برای جذب یون‌های فلزی موردنظر خواهد بود. البته می‌توان از مقادیر n (ثابت فرندلیچ) نیز این استنباط را کرد؛ مقدار بین یک و ده این ثابت، نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون‌های فلزی می‌باشد [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. در شکل ۲ ضریب جداسازی برای هر یک از یون‌های فلزی، در غلظت‌های اولیه‌ی مورد بررسی در این پژوهش، آورده شده است. این نتایج نیز نشان‌دهنده‌ی میل ترکیبی بالای این جاذب در جذب یون‌های سرب در مقایسه با دو یون فلزی دیگر می‌باشد. همچنین این میل ترکیبی در غلظت‌های بالا بیش‌تر از غلظت‌های پایین است با توجه به جدول ۱، مقادیر n برای هر سه فلز مورد بررسی در محدوده‌ی یک تا ده می‌باشد.

اگرچه ضرایب رگرسیون به دست آمده از تطابق مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ نشان‌دهنده‌ی تطابق خوب این مدل با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد اما ظرفیت جذب بیشینه‌ی (q_{\max}) پیش‌بینی شده به وسیله‌ی این مدل بسیار بزرگ‌تر از مقادیر به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد.

برای مقایسه، نتایج تجربی به همراه نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل فرندلیچ (با استفاده از ضرایب آورده شده در جدول ۱) در شکل ۳ آورده شده است.

با مقایسه‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی به دست آمده از مدل لانگمویر برای اورانیم، سرب و کادمیم (به ترتیب، برابر ۴۵۲/۵۰، ۲۲۸/۴۷ و 91.08 mg g^{-1}) با مقادیر جذب بیشینه‌ی همین فلزات بر روی زیست‌جاذب‌های دیگر، مشاهده می‌شود که زیست‌جاذب مخمر نان تثبیت شده بر پایه‌ی کلسیم آلژینات از پتانسیل جذب قابل مقایسه و حتی بالاتر نسبت به سایر جاذب‌های زیستی برخوردار می‌باشد (جدول ۲). همچنین با مقایسه‌ای که در جدول ۳ برای ظرفیت جذب اورانیم به وسیله‌ی تعدادی از جاذب‌های غیرزیستی (که تعدادی از آن‌ها، تجاری می‌باشند) انجام شده است مشخص می‌شود که جاذب زیستی مورد مطالعه در این پژوهش، از پتانسیل خوبی برای استفاده شدن به عنوان جاذب اورانیم برخوردار می‌باشد.



جدول ۲. مقایسه‌ی بیشینه ظرفیت جذب زیستی فلزات اورانیم، سرب و کادمیم بر روی تعدادی از جاذب‌های زیستی

مرجع	$q_{max}^{**} (mg g^{-1})$	دما (°C)	pH	فلز	منشا جاذب	جاذب زیستی ^x
[۲۶]	۱۵۰٫۰۰	-	۲٫۶	U	جلبک قهوه‌ای	<i>Sargassum biomass</i>
[۲۶]	۳۳۰٫۰۰	-	۳٫۲	U	جلبک قهوه‌ای	<i>Sargassum biomass</i>
[۲۶]	۵۶۰٫۰۰	-	۴٫۰	U	جلبک قهوه‌ای	<i>Sargassum biomass</i>
[۱۴]	۲۵۶٫۰۰	۱۵	۴٫۰	U	جلبک قهوه‌ای	<i>Cystoseira indica</i>
[۲۷]	۲۵۶٫۴۰	۳۰	۲٫۵	U	جلبک قرمز	<i>Catenella repens</i>
[۲۷]	۳۰۳٫۰۰	۳۰	۴٫۵	U	جلبک قرمز	<i>Catenella repens</i>
[۲۸]	۴۴۰٫۰۰	-	۵٫۰	U	باکتری	<i>Streptomyces longwoodensis</i>
[۲۹]	۳۶۰±۵۸٫۷	۲۵	۶٫۰	U	مخمر	<i>Rhodotorula glutinis</i>
[۳۰]	۲۵۵٫۱۰	۲۵	۶٫۰	U	قارچ	<i>Penicillium citrinum</i>
[۳۰]	۲۷۴٫۷۳	۳۵	۶٫۰	U	قارچ	<i>Penicillium citrinum</i>
[۳۰]	۲۴۱٫۵۵	۴۶	۶٫۰	U	قارچ	<i>Penicillium citrinum</i>
[۹]	۴۰۰٫۰۰	۲۵	۴٫۰	U	زیست‌پلی‌مر	Calcium alginate beads
[پژوهش حاضر]	۴۵۲٫۵۰	۳۰	۵٫۰	U	مخمر	Baker's Yeast
[۳۱]	۳۴٫۶۹	۲۰	-	Pb	قارچ	<i>Aspergillus niger</i>
[۳۲]	۱۳۱٫۶۰	۲۵	۴٫۰	Pb	لجن	Dried activated sludge
[۳۳]	۶۵٫۰۰	۲۲	۶٫۰-۵٫۰	Pb	گیاه	Tea waste
[۳۴]	۵۵٫۷۱	۳۰	-	Pb	مخمر	Waste beer yeast by-product
[۳۵]	۲۸٫۹۹	-	۵٫۰	Pb	گیاه	<i>Caulerpa lentillifera</i>
[۳۵]	۲۴٫۱۹	-	۴٫۰	Pb	گیاه	<i>Caulerpa lentillifera</i>
[۳۵]	۱۵٫۹۴	-	۳٫۰	Pb	گیاه	<i>Caulerpa lentillifera</i>
[۳۶]	۲۰۰٫۴۲	۲۵	۵٫۰	Pb	جلبک سبز	<i>Cladophora fascicularis</i>
[۳۶]	۲۱۷٫۹۹	۳۵	۵٫۰	Pb	جلبک سبز	<i>Cladophora fascicularis</i>
[۳۶]	۲۲۹٫۹۲	۴۵	۵٫۰	Pb	جلبک سبز	<i>Cladophora fascicularis</i>
[۳۷]	۷۱٫۴۳	۳۰	۵٫۰	Pb	لجن	Distillery sludge
[پژوهش حاضر]	۲۲۸٫۴۷	۳۰	۵٫۰	Pb	مخمر	Baker's Yeast
[۳۲]	۸۴٫۳۰	۲۵	۶٫۰	Cd	لجن	Dried activated sludge
[۳۸]	۴٫۹۲	۲۶	۶٫۰	Cd	گیاه	Coconut copra meal
[۳۹]	۲۸۵٫۷۰	۲۷	۷٫۰	Cd	گیاه	Green coconut shell powder
[۳۵]	۴٫۶۹	-	۵٫۰	Cd	گیاه	<i>Caulerpa lentillifera</i>
[۳۵]	۴٫۳۴	-	۴٫۰	Cd	گیاه	<i>Caulerpa lentillifera</i>
[۳۵]	۲٫۹۵	-	۳٫۰	Cd	گیاه	<i>Caulerpa lentillifera</i>
[۴۰]	۱۲۳٫۶۵	-	۳٫۰	Cd	گیاه	Orange peels
[۴۰]	۱۵۰٫۶۳	-	۵٫۰	Cd	گیاه	Orange peels
[۴۰]	۷۶٫۴۴	-	۳٫۰	Cd	گیاه	Grapefruit peels
[۴۰]	۱۱۰٫۱۶	-	۵٫۰	Cd	گیاه	Grapefruit peels
[پژوهش حاضر]	۹۱٫۰۸	۳۰	۵٫۰	Cd	مخمر	Baker's Yeast

^x بعضی از این جاذب‌ها در حالت طبیعی استفاده نشده‌اند (یعنی بر روی آن‌ها فرایند آمایش و یا تثبیت شدن انجام شده است).
^{**} برای مقایسه‌ی ظرفیت جذب جاذب‌ها، از ظرفیت جذب بیشینه‌ی به دست آمده از رابطه‌ی لانگمویر (q_{max}) استفاده شده است.



رقابت کننده (سرب یا کادمیم)، میزان جذب یون‌های اورانیم کاهش می‌یابد. هم‌چنین میزان جذب اورانیم به ازای هر غلظت اولیه ی ثابت محلول یون فلزی ثانویه، با افزایش غلظت محلول نسبت به خود این یون، افزایش می‌یابد. این نتایج بیان‌گر وجود جذب رقابتی بین اورانیم و دیگر یون‌های فلزی مورد بررسی، می‌باشد. عواملی که بر قابلیت جذب یک جاذب برای انواع مختلف جاذب‌شونده‌ها تأثیرگذار است، می‌تواند به ویژگی‌های جای‌گاه‌های اتصال (برای مثال گروه‌های عاملی، ساختار و خصوصیات سطح)، خصوصیات جذب‌شونده (نظیر غلظت محلول آن، اندازه یون و وزن یون) و ساختار شیمیایی محلول (نظیر pH) مربوط باشد. ارایه‌ی یک قانون کلی و جامع که بیان‌گر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جذب‌شونده و جاذب مورد بحث باشد به طوری که با کمک آن بتوان گفت که چگونه این خصوصیات بر قابلیت جذب جاذب اثر می‌گذارد، امری بسیار سخت و پیچیده می‌باشد. زیرا ممکن است رفتار مشاهده شده، نتیجه‌ی تمامی عوامل فوق باشد [۲۳]. تأثیر این عوامل در این پژوهش، همان‌طور که از نمودارها مشهود است، به گونه‌ای بوده که باعث تأثیر بیشتر حضور یون سرب بر میزان جذب اورانیم نسبت به یون کادمیم شده است. گزینندگی جاذب برای یون‌های اورانیم در حضور یون‌های دیگر را می‌توان به صورت زیر تعریف نمود [۲۴]

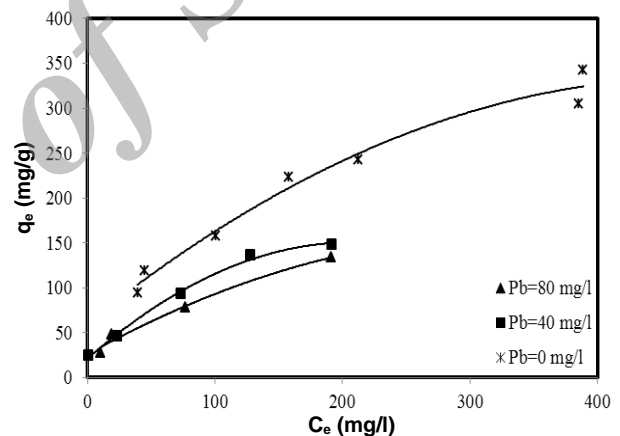
$$\text{Uranium selectivity (\%)} = \frac{\text{Equilibrium sorption of U in presence of other salt}}{\text{Equilibrium sorption of U in absence of other salt}} \times 100 \quad (5)$$

حال اگر گزینندگی برای اورانیم را برحسب نسبت غلظت‌ها (غلظت محلول نسبت به یون فلزی ثانویه به غلظت محلول نسبت به اورانیم) برای حالتی که غلظت اولیه‌ی محلول اورانیم برای مثال 160 mg l^{-1} می‌باشد، رسم کنیم (شکل ۶)، از نتایج به دست آمده مشخص می‌شود که یون‌های سرب نسبت به یون‌های کادمیم، میزان جذب اورانیم به وسیله‌ی این جاذب را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهند. به نحوی که با افزایش غلظت محلول نسبت به یون‌های سرب از صفر تا 80 mg l^{-1} جذب تعادلی اورانیم بیش از ۳۲ درصد کاهش می‌یابد. در حالی که همین افزایش در غلظت محلول نسبت به یون‌های کادمیم، منجر به کاهش میزان جذب تعادلی یون‌های اورانیم به میزان حدود ۱۲/۵ درصد شده است. لذا می‌توان گفت که گزینندگی این جاذب برای یون‌های اورانیم در محلول‌های حاوی یون‌های کادمیم بیش‌تر از محلول‌های حاوی یون‌های سرب است.

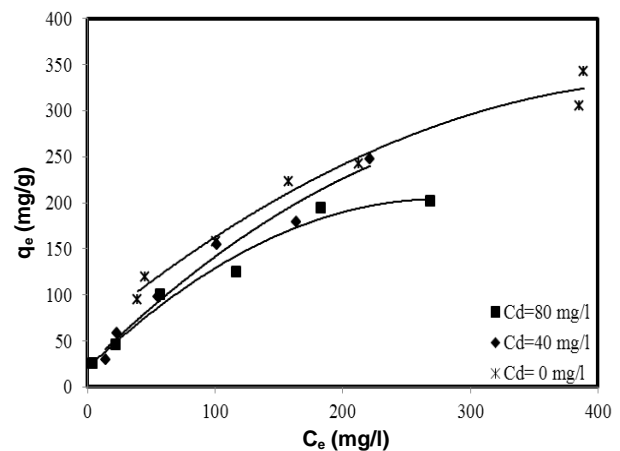
جدول ۳. مقایسه‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی اورانیم بر روی تعدادی از جاذب‌های غیرزیستی متداول

جاذب	pH	دما (°C)	q_{max} (mg g ⁻¹)	مرجع
Manganese oxide coated zeolite	۴.۰	۲۰	۱۵.۱۰	[۲۰]
Silica gel	۵.۲	-	۹۷.۹۰	[۲۰]
Natural zeolite material	۲.۸	-	۸.۷۰	[۲۰]
Chitosan	۵.۲	-	۱۷۹.۰۰	[۲۰]
Mesoporous titanosilicate	۵.۱	-	۸.۳۳	[۲۰]
Olivine-rock	۸.۰	-	۲.۰۳	[۲۰]
Silica	۶.۵	-	۹.۶۴	[۲۰]
Alumina	۶.۵	-	۹.۹۵	[۲۰]
Montmorillonite	۶.۴	-	۱۷.۷۰	[۲۰]
Amberlite XAD-4	۷.۶	-	۹۰.۴۴	[۴۱]
Amberlite IR-118H	-	-	۱۳۸.۲۲	[۴۲]
Reillex™ HP	۲.۰	۲۷	~۲۲۶	[۲۴]
Dowex I-X8	۴.۰	۲۷	~۳۱۵	[۲۴]
Reillex™ HPQ	۴.۰	۲۷	~۲۶۷	[۲۴]
Activated carbon	۳.۰	۲۰	۱۰.۴۷	[۲۱]
Chitosan-tripolyphosphate beads	۵.۰	۲۵	۲۳۶.۹۰	[۲۲]

برای مقایسه‌ی ظرفیت جذب جاذب‌ها، از ظرفیت جذب بیشینه‌ی به دست آمده از رابطه‌ی لانگمویر (q_{max}) استفاده شده است.



شکل ۴. نمودار جذب تعادلی یون‌های اورانیم در حالت دوجزیی اورانیم-سرب به وسیله‌ی مخمر نان تثبیت شده.



شکل ۵. نمودار جذب تعادلی یون‌های اورانیم در حالت دوجزیی اورانیم-کادمیم به وسیله‌ی مخمر نان تثبیت شده.



$$q_{ei} = \frac{b_i q_{\max i} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}} \quad (6)$$

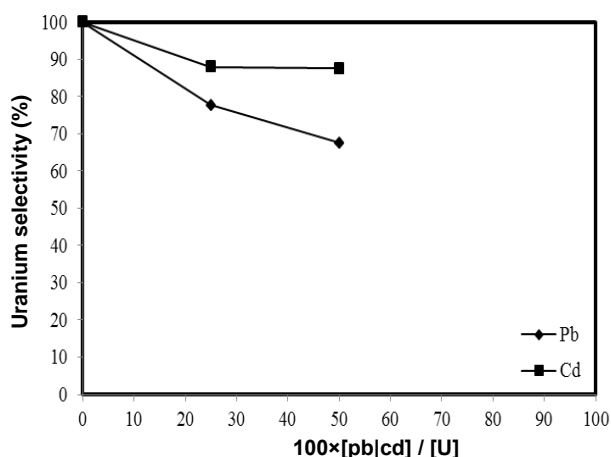
$$q_{ei} = \frac{b_i q_{\max i} \frac{C_{ei}}{\eta_i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \frac{C_{ej}}{\eta_j}} \quad (7)$$

$$q_{e1} = \frac{K_1 C_{e1}^{\frac{1}{1+x_1}}}{C_{e1}^{x_1} + y_1 C_{e2}^{z_1}} \quad \& \quad q_{e2} = \frac{K_2 C_{e2}^{\frac{1}{1+x_2}}}{C_{e2}^{x_2} + y_2 C_{e1}^{z_2}} \quad (8)$$

$$q_{ei} = \frac{a_i C_{ei}^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{ej}^{1/n_j}} \quad (9)$$

در این جا، q_{ei} برحسب mg g^{-1} مقدار جذب تعادلی جزء i در سیستم چندجزیی، C_{ei} و C_{ej} برحسب mg l^{-1} غلظت تعادلی جزء i و j در سیستم چندجزیی و N تعداد اجزای موجود در سیستم می‌باشد. $b_i, q_{\max i}$ و b_j پارامترهای ایزوترم تک‌جزیی جزء i و j هستند که از ایزوترم‌های تک‌جزیی لانگمویر به دست می‌آیند. η_i و η_j ثابت‌های چندجزیی لانگمویر برای جزء i و j هستند که از برازش داده‌های تجربی سیستم‌های دوجزییی با مدل، محاسبه می‌شوند. پارامترهای K_1, K_2, n_1 و n_2 از ایزوترم‌های تک‌جزیی فرندلیچ به دست می‌آیند و شش پارامتر دیگر در رابطه‌ی ۸ (یعنی $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$) ضرایب تصحیح هستند که از برازش داده‌های تجربی سیستم‌های دوجزییی با مدل به دست می‌آیند. هم‌چنین در رابطه‌ی ۹ به جز پارامتر a_i که از برازش داده‌های تجربی سیستم‌های دوجزییی با مدل به دست می‌آید، بقیه‌ی پارامترها (b_i و n_i)، از ایزوترم‌های تک‌جزیی لانگمویر و فرندلیچ به دست می‌آیند.

در این پژوهش از این چهار مدل برای سیستم‌های دوجزییی استفاده شد. نتایج به دست آمده در جدول ۴ آورده شده است. براساس اطلاعات این جدول، مدل لانگمویر تعمیم یافته قابلیت پایینی در پیش‌بینی داده‌های تجربی دارد (خطای نسبی به دست آمده بالا می‌باشد). اما اضافه کردن دو ضریب تصحیح η_1 و η_2 به مدل لانگمویر (مدل لانگمویر اصلاح شده) خطای نسبی را تا حدی پایین می‌آورد. خطای نسبی به دست آمده از برازش داده‌های



شکل ۶. گزینندگی جاذب برای یون‌های اورانیم در مقایسه با یون‌های سرب و کادمیم.

لازم به ذکر است، که با وجود کاهش در میزان جذب اورانیم در اثر حضور یون‌های ثانویه، هم‌چنان ظرفیت جذب به دست آمده برای یون‌های اورانیم بالا می‌باشد (با ملاحظه‌ی جدول‌های ۲ و ۳ این موضوع کاملاً مشهود است به نحوی که ظرفیت جذب اورانیم در سیستم‌های دو جزییی مورد مطالعه در این پژوهش، به مراتب بیش‌تر از ظرفیت جذب اورانیم به وسیله‌ی تعدادی از جاذب‌های زیستی و غیرزیستی متداول اورانیم در سیستم‌های تک‌جزیی می‌باشد).

۴.۳ مدل‌سازی داده‌های تعادلی جذب در سیستم‌های دوجزییی فلزات

پیش‌بینی داده‌های تعادلی جذب چندجزیی، به علت اثرات رقابتی و برهم‌کنش یون‌های موجود با یک‌دیگر همواره پیچیده است. رفتار یک جزء در یک مخلوط چندجزیی وابستگی شدید به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب و جذب‌شونده دارد. به علاوه، تعداد، نوع و غلظت اجزای موجود و pH محلول تعیین‌کننده‌ی شکل ایزوترم و هم‌چنین ثابت‌های آن می‌باشد [۲۳ و ۲۵]. از جمله‌ی مدل‌های ایزوترم جذب تعادلی که برای پیش‌بینی عملکرد جذب در سیستم‌های چندجزیی مورد استفاده قرار می‌گیرند، مدل لانگمویر تعمیم یافته، لانگمویر اصلاح شده، فرندلیچ توسعه یافته و مدل ترکیبی لانگمویر- فرندلیچ می‌باشد [۱۶، ۱۸ و ۱۹] (به ترتیب روابط ۶، ۷، ۸ و ۹).



دلیل مشاهده‌های فوق را می‌توان از دو منظر بررسی نمود؛ از منظر شکل ظاهری روابط مربوط به هر مدل، گفتنی است که در صورتی که تمام پارامترهای یک مدل، از داده‌های جذب در سیستم‌های تک‌جزیی به دست آیند، با توجه به تفاوت‌های موجود در سیستم‌های دوجزیی و اثرات مربوط به تداخل یونها بر روی میزان جذب یک‌دیگر، استفاده از نتایج مربوط به این نوع مدل‌ها برای سیستم‌های دوجزیی کارآیی لازم را نخواهد داشت که این موضوع در رابطه با مدل لانگمویر تعمیم یافته کاملاً مشهود است (تمام پارامترهای مربوط به این مدل از داده‌های مربوط به سیستم‌های تک‌جزیی به دست آمده است). اما اضافه نمودن چند پارامتر که از داده‌های سیستم‌های دوجزیی به دست می‌آیند منجر به بهبود عملکرد یک مدل در مدل‌سازی نتایج سیستم دوجزیی می‌شود. لذا بهبود عملکرد مدل‌های لانگمویر اصلاح شده، فرندلیچ توسعه یافته و مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ در مدل‌سازی داده‌های تجربی به این دلیل می‌باشد. هم‌چنین هر چه تعداد پارامترهای یک مدل بیشتر باشد، با وجود پیچیده‌تر شدن مدل، دقت آن مدل در پیش‌بینی داده‌های تجربی به همان اندازه افزایش می‌یابد. لذا مدل فرندلیچ توسعه یافته به دلیل برخورداری از تعداد پارامترهای بیشتر نسبت به مدل‌های دیگر، با داده‌های تجربی بهتر برازش می‌شود. اما از منظر مفهوم فیزیکی و فرضیه‌های اولیه‌ی هر مدل، در ایزوترم لانگمویر فرض بر این است که برد نیروهایی که توسط اتم‌های سطحی غیراشباع اعمال می‌شوند در محدوده‌ی قطر یک مولکول جذب‌شونده بوده و از این‌رو جذب به یک لایه محدود می‌شود. هم‌چنین فرضیه‌هایی نظیر هم‌شکل بودن تمام جای‌گاه‌های جذب، واکنش هر مولکول با یک جای‌گاه فعال و عدم وجود اندرکنش بین گونه‌های جذب شده نیز در این ایزوترم مدنظر قرار گرفته است [۳]. اما ایزوترم فرندلیچ که یک رابطه‌ی تجربی است، محدودیتی برای ظرفیت جذب جاذب قایل نیست و در آن فرض می‌شود که ابتدا جای‌گاه‌های قوی‌تر پیوندی بر می‌شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان پرشدگی جای‌گاه، کاهش می‌یابد [۳]. لذا تطابق بهتر مدل فرندلیچ نسبت به مدل لانگمویر در سیستم تک‌جزیی، نشان‌دهنده‌ی برقراری فرضیه‌های اولیه‌ی این مدل در جذب گونه‌های مورد آزمایش در این پژوهش، بر روی جاذب موردنظر، بوده است. هم‌چنین در سیستم‌های دوجزیی، تطابق بهتر

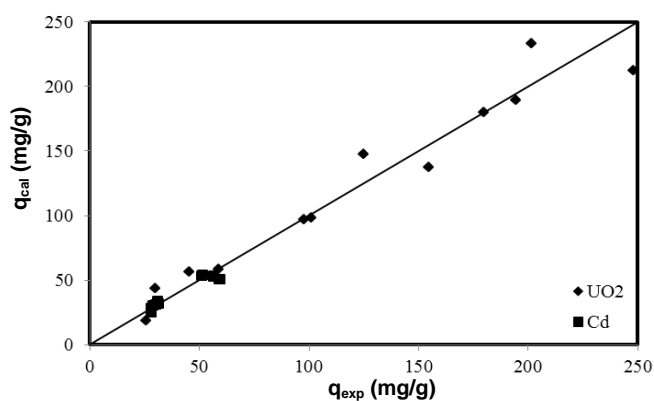
تجربی با مدل فرندلیچ توسعه یافته و مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ، برای هر دو جزء موجود در سیستم، در حد قابل قبول می‌باشد اما مدل فرندلیچ توسعه یافته بهتر از مدل ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ می‌تواند رفتار سیستم‌های دوجزیی مورد مطالعه را پیش‌بینی نماید. لذا استفاده از این مدل، برای پیش‌بینی رفتار سیستم‌های دوجزیی مورد بررسی، پیشنهاد می‌گردد.

جدول ۴. نتایج به دست آمده از مدل‌سازی ایزوترم‌های تعادلی جذب در

سیستم‌های دوجزیی

مدل	سیستم دوجزیی	
	اورانیم-سرب	اورانیم-کادمیم
لانگمویر تعمیم یافته	b_1 ($l\ mg^{-1}$)	۰,۰۰۶
	q_{max1} ($mg\ g^{-1}$)	۴۵۲,۵۰
	b_2 ($l\ mg^{-1}$)	۰,۰۷۷
	q_{max2} ($mg\ g^{-1}$)	۲۲۸,۴۷
	درصد خطای نسبی جزء ۱	۳۸,۹۰
	درصد خطای نسبی جزء ۲	۷۶,۵۲
لانگمویر اصلاح شده	b_1 ($l\ mg^{-1}$)	۰,۰۰۶
	q_{max1} ($mg\ g^{-1}$)	۴۵۲,۵۰
	b_2 ($l\ mg^{-1}$)	۰,۰۷۷
	q_{max2} ($mg\ g^{-1}$)	۲۲۸,۴۷
	η_1	۰,۹۵
	η_2	۰,۶۹
فرندلیچ توسعه یافته	درصد خطای نسبی جزء ۱	۱۴,۵۹
	درصد خطای نسبی جزء ۲	۹۹,۰۶
	K_1 ($l\ g^{-1}$)	۱۶,۹۳
	n_1	۲,۰۲
	K_2 ($l\ g^{-1}$)	۱۱۴,۵۰
	n_2	۵,۲۹
	x_1	۰,۳۷
	y_1	۰,۹۷
	z_1	۰,۰۷
	x_2	۲,۰۴
	y_2	۱,۱۴
	z_2	۰,۸۳
ترکیبی لانگمویر-فرندلیچ	درصد خطای نسبی جزء ۱	۱۳,۵۸
	درصد خطای نسبی جزء ۲	۳۲,۵۱
	b_1 ($l\ mg^{-1}$)	۰,۰۰۶
	b_2 ($l\ mg^{-1}$)	۰,۰۷۷
	n_1	۲,۰۲
	n_2	۵,۲۹
	a_1 ($l\ g^{-1}$)	۱۶,۵۰
	a_2 ($l\ g^{-1}$)	۲۲,۱۷
	درصد خطای نسبی جزء ۱	۱۶,۳۷
	درصد خطای نسبی جزء ۲	۳۳,۳۳

× جزء ۱ اورانیم و جزء ۲ سرب و یا کادمیم می‌باشد.



شکل ۸. مقایسه‌ی ظرفیت‌های جذب تجربی (q_{exp}) و به دست آمده از مدل فرندلیچ توسعه یافته (q_{cal})، برای اورانیم و کادمیم در سیستم دوجزئی اورانیم-کادمیم.

۴. نتیجه‌گیری

بررسی پارامترهای تعادلی جذب زیستی یون‌های اورانیم، سرب و کادمیم در محلول‌های آبی، به وسیله‌ی جاذب زیستی مخمر نان تثبیت شده بر روی کلسیم آلژینات، نشان داد که با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول فلز، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد و این افزایش در محدوده‌ی غلظت‌های اولیه‌ی پایین‌تر، بیش‌تر از محدوده‌ی غلظت‌های اولیه‌ی بالاتر است. هم‌چنین بررسی‌ها در سیستم‌های دوجزئی اورانیم-سرب و اورانیم-کادمیم نشان داد که ظرفیت جذب اورانیم به دلیل حضور یون‌های ثانویه‌ی سرب یا کادمیم کاهش می‌یابد. با این وجود، ظرفیت جذب اورانیم در این سیستم‌های دوجزئی هم‌چنان بالا می‌باشد. هم‌چنین مشاهده شد که اثرات بازدارندگی حضور یون‌های سرب بر جذب تعادلی یون‌های اورانیم به مراتب بیش‌تر از اثرات بازدارندگی حضور یون‌های کادمیم در محلول است. مشخص شد که از بین مدل‌های بررسی شده در این پژوهش، مدل فرندلیچ برای پیش‌بینی ایزوترم‌های تعادلی در سیستم‌های تک‌جزئی بررسی شده و مدل فرندلیچ توسعه یافته برای پیش‌بینی ایزوترم‌های تعادلی در سیستم‌های دوجزئی فلزات بررسی شده، مناسب می‌باشد.

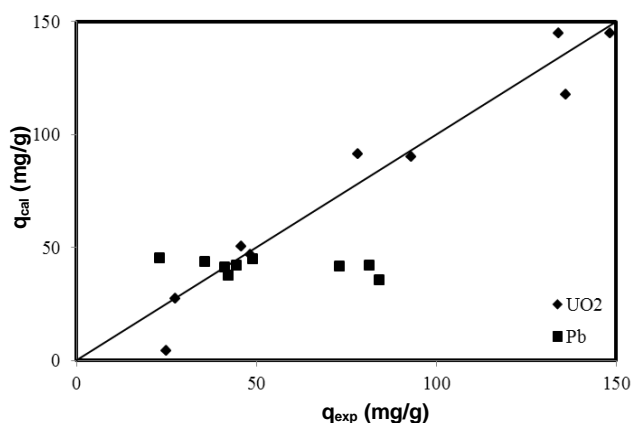
تشکر و قدردانی

این پروژه توسط پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران حمایت مالی شده است. هم‌چنین نویسندگان از کلیه‌ی پرسنلی که در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابربن حیان از کمک‌های خود دریغ نورزیده‌اند، کمال تشکر را دارند.

مدل فرندلیچ توسعه یافته نسبت به مدل‌های دیگر که اساس لانگمیری دارند نیز تأییدکننده‌ی این مطلب می‌باشد.

لازم به ذکر است که درصد خطای این مدل‌ها برای جزء دوم بزرگ‌تر از جزء اول می‌باشد. دلیل این امر آن است که در این پژوهش، مدل‌سازی داده‌های چند جزئی جذب براساس مدل‌های متداول و ساده با تعداد پارامترهای محدود، انجام گرفته است. بدیهی است چنان‌چه از مدل‌های پیچیده‌تر تعادلی ترمودینامیکی مانند مدل فلوری-هاگینز^(۸) استفاده شود درصد خطا می‌تواند کوچک‌تر گردد. اما در عوض این مدل‌ها بسیار پیچیده‌تر بوده و دارای تعداد پارامترهای بیش‌تری نسبت به مدل‌های متداول می‌باشند. ناگفته نماند که با توجه به درصد خطای نسبی به دست آمده در این پژوهش برای هر دو جزء اول و دوم، مدل فرندلیچ توسعه یافته از توانایی نسبتاً قابل‌قبولی در پیش‌بینی نتایج جذب در سیستم‌های دو جزئی مورد بررسی برخوردار است.

برای مقایسه، در شکل‌های ۷ و ۸ ظرفیت جذب اورانیم در سیستم‌های دو جزئی اورانیم-سرب و اورانیم-کادمیم که توسط مدل فرندلیچ توسعه یافته و با استفاده از ضرایب جدول ۴ به دست آمده است برحسب ظرفیت جذب تجربی رسم شده است. تمرکز نسبی نقاط در اطراف خط نیم‌ساز، نشان‌دهنده‌ی توانایی این مدل در پیش‌بینی رفتار و عملکرد جذب در سیستم‌های دوجزئی مورد بررسی می‌باشد.



شکل ۷. مقایسه‌ی ظرفیت‌های جذب تجربی (q_{exp}) و به دست آمده از مدل فرندلیچ توسعه یافته (q_{cal}) برای اورانیم و سرب در سیستم دوجزئی اورانیم-سرب.



پی‌نوشت‌ها:

۱. Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*)
۲. Langmuir
۳. Freundlich
۴. Combination Langmuir-Freundlich
۵. Competitive Langmuir
۶. Modified Extended Langmuir
۷. Extended Freundlich
۸. Flory-Huggins

References:

1. K. Chandra Sekhar, C.T. Kamala, N.S. Chary, Y. Anjaneyulu, "Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control," *Int J Miner Process*, 68, 37-45 (2003).
2. S.S. Ahluwalia and D. Goyal, "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater," *Bioresource Technol*, 98, 2243-2257 (2007).
3. B. Volesky, "Sorption and Biosorption," BV Sorbex, Inc., Montreal (2003).
4. J. Wang and C. Chen, "Biosorbents for heavy metals removal and their future," *Biotechnol Adv*, 27, 195-226 (2009).
5. I.M.P.L.V.O. Ferreira, O. Pinho, E. Vieira, J.G. Tavela, "Brewer's *Saccharomyces* yeast biomass: characteristics and potential applications," *Trends Food Sci Tech*, 21, 77-84 (2010).
6. Y. Zhang, W. Liu, M. Xu, F. Zheng, M. Zhao, "Study of the mechanisms of Cu^{2+} biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass," *J Hazard Mater*, 178, 1085-1093 (2010).
7. ع. کشتکار، ن. خداپناه، م.م. منتظر رحمتی، "کاربرد ایزوترم جذب دو و سه پارامتری در جذب زیستی اورانیم توسط مخمر نان،" *مجله علوم و فنون هسته‌ای*، ۵۰، ۸-۱ (۱۳۸۸).
8. ک. ندافی، ر. سعیدی، م. محبی، "جذب زیستی و زدایش فلزات سنگین از آب و فاضلاب، آب و محیط زیست،" ۶۳، ۳۹-۳۳ (۱۳۸۴).
9. C. Gok and S. Aytas, "Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads," *J Hazard Mater*, 168, 369-375 (2009).
10. Y.N. Mata, M.L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J.A. Muñoz, "Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*," *J Hazard Mater*, 163, 555-562 (2009).
11. H.N. Chang, G.H. Seong, I.K. Yoo, J.K. Park, J.H. Seo, "Method for immobilization of whole microbial cells in calcium alginate capsule," *US Patent*, 57, 66907 (1998).
12. Y. Lu and E. Wilkins, "Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate," *Journal of Hazardous Materials*, 49, 165-179 (1996).
13. K. Meena and T.K. Raja, "Immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* cells by gel entrapment using various metal alginates," *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 22, 651-652 (2006).
14. M.H. Khani, A.R. Keshtkar, M. Ghannadi, H. Pahlavanzadeh, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae," *J Hazard Mater*, 150, 612-618 (2008).
15. M.M. Montazer-Rahmati, P. Rabbani, A. Abdolali, A.R. Keshtkar, "Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae," *J Hazard Mater*, 185, 401-407 (2011).
16. J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies," *J Hazard Mater*, 162, 616-645 (2009).



۱۷. پ. ربانی، ع. عبدالعلی، م.م. منتظر رحمتی، ع. کشتکار، ر. دباغ، "جذب زیستی فلزهای کادمیم و نیکل توسط جلبک... به صورت خام و فرآوری شده،" نشریه تخصصی مهندسی شیمی، ۴۳، ۳۷-۴۵ (۱۳۸۸).
۱۸. B. Volesky, "Biosorption process simulation tools," Hydrometallurgy, 71, 179-190 (2003).
۱۹. P. Kotrba, M. Mackova, T. Macek, "Microbial biosorption of metals," Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York (2011).
۲۰. R. Han, W. Zou, Y. Wang, L. Zhu, "Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect," J Environ Radioactiv, 93, 127-143 (2007).
۲۱. A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat, "The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations," J Colloid Interf Sci, 296, 434-441 (2006).
۲۲. M.K. Sureshkumar, D. Das, M.B. Mallia, P.C. Gupta, "Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads," J Hazard Mater, 184, 65-72 (2010).
۲۳. Y.P. Ting, F. Lawson, I.G. Prince, "Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation," Biotechnol Bioeng, 37, 445-455 (1991).
۲۴. M. Chanda and G.L. Rempel, "Uranium sorption behavior of a macroporous, quaternized poly(4-vinylpyridine) resin in sulfuric acid medium," React Polym, 18, 141-154 (1992).
۲۵. C.J. Williams, D. Aderhold, R.G.J. Edyvean, "Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions," Water Res, 32, 216-224 (1998).
۲۶. J. Yang and B. Volesky, "Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass," Water Res, 33, 3357-3363 (1999).
۲۷. S.V. Bhat, J.S. Melo, B.B. Chaugule, S.F. D'Souza, "Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga," J Hazard Mater, 158, 628-635 (2008).
۲۸. N. Friis and P. Myers-Keith, "Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*," Biotechnol Bioeng, 28, 21-28 (1986).
۲۹. J. Bai, H. Yao, F. Fan, M. Lin, L. Zhang, H. Ding, F. Lei, X. Wu, X. Li, J. Guo, Z. Qin, "Biosorption of uranium by chemically modified *Rhodotorula glutinis*," J Environ Radioactiv, 101, 969-973 (2010).
۳۰. C. Pang, Y.H. Liu, X.H. Cao, M. Li, G.L. Huang, R. Hua, C.X. Wang, Y.T. Liu, X.F. An, "Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution by dead fungal biomass of *Penicillium citrinum*," Chem Eng, J, 170, 1-6 (2011).
۳۱. A.Y. Dursun, "A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*," Biochem Eng J, 28, 187-195 (2006).
۳۲. X. Wang, S. Xia, L. Chen, J. Zhao, J. Chovelon, J. Nicole, "Biosorption of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge," J Environ Sci, 18, 840-844 (2006).
۳۳. B.M.W.P.K. Amarasinghe and R.A. Williams, "Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater," Chem Eng J, 132, 299-309 (2007).
۳۴. K. Parvathi, R. Nagendran, R. Nareshkumar, "Lead biosorption onto waste beer yeast by-product, a means to decontaminate effluent generated from battery manufacturing industry," Electron J Biotechnol, 10, 1-14 (2007).
۳۵. P. Pavasant, R. Apiratikul, V. Sungkhum, P. Suthiparinyanont, S. Wattanachira, T.F. Marhaba, "Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*," Bioresource Technol, 97, 2321-2329 (2006).
۳۶. L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu, "Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: Equilibrium, kinetics and environmental effects," Adsorption, 12, 267-277 (2006).



- 37.R. Nadeem, M.A. Hanif, F. Shaheen, S. Perveen, M.N. Zafar, T. Iqbal, "Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption," *J Hazard Mater*, 150, 335-342 (2008).
- 38.Y. Ho and A.E. Ofomaja, "Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent," *Biochem Eng J*, 30, 117-123 (2006).
- 39.G.H. Pino, L.M.S. Mesquita, M.L. Torem, G.A.S. Pinto, "Biosorption of cadmium by green coconut shell powder," *Miner Eng*, 19, 380-387 (2006).
- 40.S. Schiewer and S.B. Patil, "Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics," *Bioresource Technol*, 99, 1896-1903 (2008).
- 41.K. Dev, R. Pathak, G.N. Rao, "Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands," *Talanta*, 48, 579-584 (1999).
- 42.A. Kilislioglu and B. Bilgin, "Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin," *Appl Radiat Isotopes*, 58, 155-160 (2003).

Archive of SID