



## اصلاح شیمیایی جلبک قهوه‌ای سارگاسم گلوسیسنس به منظور جذب زیستی توریم از محلول‌های آبی

علیرضا کشتکار\*، محمدامین حسنی

پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

**چکیده:** هدف از این پژوهش بررسی تأثیر اصلاح شیمیایی سطح جاذب بر میزان جذب توریم به وسیله‌ی جلبک قهوه‌ای سارگاسم گلوسیسنس در یک سیستم ناپیوسته بود. برای این کار نتایج حاصل برای سه نوع جلبک - خام، اصلاح شده با دی‌اتیلن‌تری‌آمین و گلوئوتارآلدید مقایسه شدند. همچنین، سایر خواص مورد نیاز برای طراحی فرایند جذب توریم از قبیل pH بهینه، سینتیک جذب، ایزوترم جذب، تأثیر میزان جاذب بر ظرفیت جذب آن‌ها و تعداد مرحله‌های بازیابی به منظور استفاده‌ی مجدد از جاذب در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب زیستی نشان داد که جلبک اصلاح شده با گلوئوتارآلدید ۱۰٪ ظرفیت جذب بالاتری از دو جاذب دیگر دارد. نتایج آزمایشگاهی هم‌چنین نشان داد که pH بهینه‌ی جذب برابر ۳/۵ و زمان تعادل جذب برابر ۶ ساعت است. برازش داده‌های تجربی سرعت جذب با مدل‌های موجود نشان داد که سینتیک جذب با نتایج حاصل از مدل شبه مرتبه‌ی دوم مطابقت بیش‌تری دارد. برازش داده‌های تعادلی جذب با هم‌دماهای تعادلی دوپارامتری لانگمویر و فروندلیچ و هم‌دمای تعادلی سه‌پارامتری ردلیش - پترسون نشان داد که مدل ردلیش - پترسون از برازش‌های بهتری با داده‌های تجربی برخوردار است. هم‌چنین بیشینه‌ی ظرفیت جذب جلبک سارگاسم گلوسیسنس برای توریم از مدل لانگمویر برابر ۱۵۱/۵۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بازیابی جاذب به وسیله‌ی محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید به منظور استفاده‌ی مجدد از آن نشان داد که ظرفیت جذب جاذب برای توریم از ۸۹/۱۵ در مرحله‌ی اول به ۷۰/۰۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب در مرحله‌ی پنجم کاهش یافت.

**کلیدواژه‌ها:** جذب زیستی، جلبک قهوه‌ای سارگاسم، توریم، سینتیک، هم‌دمای جذب

## Chemical modification of brown algae *Sargassum glaucescens* for thorium biosorption from aqueous solutions

A.R. Keshtkar\*, M.A. Hassani

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

**Abstract:** The biosorption process of thorium in a batch system by modified brown algae *Sargassum glaucescens* is discussed in this paper. For this purpose, the results of biosorption on raw algae and modified by glutaraldehyde and diethylenetriamine (DETA) were compared. Also, other variables that are necessary for adsorption process design such as optimum pH, time effect, biosorption isotherm, adsorbent dosage, number of biosorbent recovery stages for reuse were investigated. It was deduced that 10% of glutaraldehyde solution is the best. The experimental results indicated that the maximum sorption was observed at pH 3.5. The uptake was rapid and the biosorption process reached equilibrium within 6h of contact time at the optimum pH. The kinetics data were fitted well to Lagergren's pseudo-second-order rate equation. Modeling of equilibrium sorption data with the Langmuir and Freundlich models (two-parameter models), and Redlich-Peterson three-parameter model indicated that the Redlich-Peterson model gave a better fitting to the experimental observations. The maximum thorium sorption was 151.52 mg Th/g adsorbent obtained from the Langmuir isotherm. The algae recovery by using 1 M HCl solution for biosorbent reuse showed that the biosorbent capacity decreases from 89.15 mg Th/g adsorbent at the first stage of recovery to 70.02 mg Th/g adsorbent at its fifth stage.

**Keywords:** Biosorption, Brown algae *Sargassum*, Thorium, Kinetic, Adsorption isotherm

\*email: akeshtkar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۳/۸/۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۴/۴/۵

Archive of SID

## ۱. مقدمه

توریم دومین عنصر گروه آکتینیدها است. این عنصر به صورت رگه‌های توریت، اورانوتوریت و موناژیت در گرانیت و پگماتیت ظهور پیدا می‌کند. از توریم می‌توان به عنوان سوخت در رآکتورهای اتمی استفاده نمود. لذا بررسی مرحله‌های مختلف چرخه‌ی سوخت توریم حایز اهمیت است. فرایندهای استخراج فلزها از معدن‌ها نیز منجر به تولید مقدارهای قابل توجهی پس‌آب می‌شود که در صورت ورود به محیط زیست باعث بروز مشکل‌های عدیده‌ای می‌شود. برای تصفیه‌ی این پس‌آب‌ها در صنعت، روش‌های متنوعی مانند رسوب‌گذاری، تبادل یون، استخراج با حلال و فرایندهای غشایی به کار برده می‌شود. این روش‌ها به‌خصوص در محدوده‌های پایین غلظت فلزهای سنگین دارای بازده پایین بوده و نیازمند هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری زیادی هستند. لذا، نیاز به روش‌های ارزان احساس می‌شود تا تصفیه‌ی این پس‌آب‌ها اقتصادی‌تر شود. جذب زیستی دارای مزیت‌های زیادی نظیر هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری پایین، حذف انتخابی فلزها، قابلیت بازیابی جاذب و توانایی بازیابی فلزها، سینتیک سریع جذب و واجذب و عدم تولید لجن است.

فن‌آوری جذب زیستی، یک فن‌آوری نسبتاً جدید در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی است. شروع پژوهش در این زمینه به دهه‌ی ۸۰ میلادی برمی‌گردد. اما در ابتدا نگرانی‌هایی ناشی از تأثیر فلز روی فعالیت‌های سوخت‌وسازی سلول‌های میکروبی و در نتیجه روی زنجیره‌ی غذایی وجود داشت [۱]. در دهه‌های بعد با شروع پژوهش روی زیست‌توده‌ی مرده (غیرفعال) با سازوکارهای مختلف فیزیکی-شیمیایی، پژوهش روی زیست‌جاذب‌های دیگر آغاز شد. جذب زیستی با استفاده از ریزموجودات عمدتاً مربوط به لیگاندهای موجود در مولکول‌های دیواره‌ی پلی‌میری آنها است. بسیاری از پژوهش‌گران قادر به تشریح سازوکار جذب زیستی از قبیل تبادل یون، جاذبه‌ی الکترواستاتیک، تشکیل کمپلکس، تبادل یون کووالان، نیروهای واندروالس، جذب سطحی و غیره بودند [۲]. بعد از آن پژوهش با جاذب‌های مختلف نظیر باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها، قارچ‌های رشته‌ای و جلبک‌ها در این زمینه توسعه یافته است [۳، ۴، ۵، ۶].

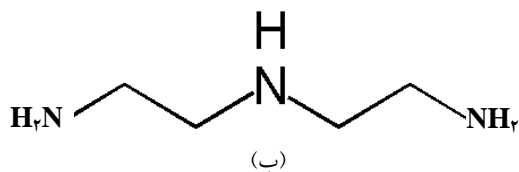
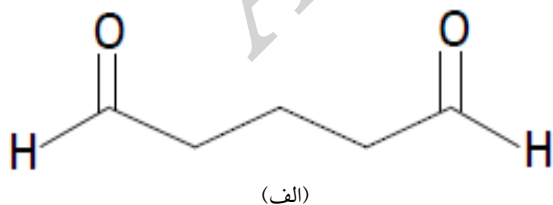
هدف این مطالعه بررسی توانایی جذب و بازیابی توریم از محلول‌های آبی به وسیله‌ی جاذب ارزان‌قیمت جلبک قهوه‌ای

سارگاسم گلوسیسنس<sup>(۱)</sup> و تعیین پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب، نظیر اصلاح شیمیایی، pH محلول، زمان، غلظت اولیه‌ی توریم و مقدار جاذب بود. هم‌چنین بررسی بازیابی و استفاده‌ی مجدد از جاذب و در نهایت برآزش رفتار تعادلی جذب توریم به وسیله‌ی جلبک با مدل‌های موجود نظیر ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و ردلیش-پترسون و نیز برآزش داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیک جذب از دیگر هدف‌های این پژوهش بود.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲ آماده‌سازی جاذب

زیست جاذب استفاده شده یک نوع جلبک قهوه‌ای خلیج‌فارس به نام سارگاسم گلوسیسنس بود. جلبک جمع‌آوری شده ابتدا با آب معمولی چندین بار شسته شد و سپس به مدت سه روز در مقابل نور خورشید قرار گرفت. سپس جلبک خشک شده در اندازه‌های ۱ تا ۲ میلی‌متر خرد و غربال شد. برای فعال‌تر کردن جایگاه‌های پیوندی جاذب از محلول‌های ۱۰ درصد گلو تارآلدید و دی‌اتیلن‌تری‌آمین با ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل ۱ در محیط‌های رقیق اسیدی استفاده شد. برای این منظور ۵ گرم جلبک در ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی ۱۰ درصد گلو تارآلدید و دی‌اتیلن‌تری‌آمین به مدت ۲۴ ساعت در تکانه‌ی ۲۰۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفت [۷، ۸]. به منظور حذف یون‌های اضافی، جلبک اصلاح شده چندین بار با آب مقطر شسته شد و برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت داخل آون قرار گرفت. جاذب حاصل قبل از استفاده شدن در آزمایش جذب برای آخرین بار در اندازه‌ی ۱ تا ۲ میلی‌متر مجدداً غربال شد.

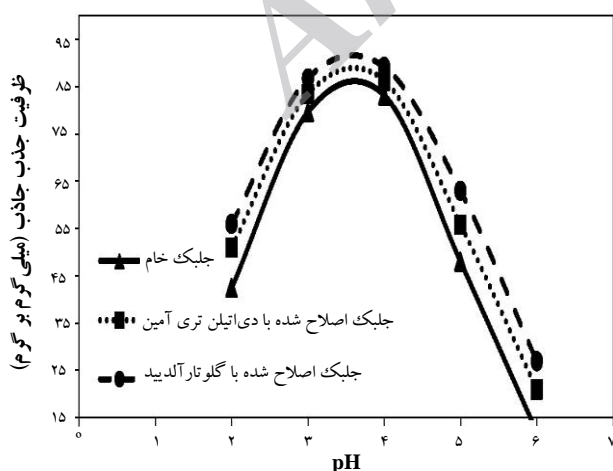


شکل ۱. ساختار شیمیایی (الف) گلو تارآلدید و (ب) دی‌اتیلن‌تری‌آمین.



## ۲.۲ آماده‌سازی محلول

محلول حاوی یون و رسیدن آن به سطح جاذب که فرایند نسبتاً سریعی است و سرعت آن می‌تواند با استفاده از روش‌های خاص (برای مثال با به هم زدن محلول) افزایش یابد، (۲) انتقال جزء حل شده از سطح جاذب به جای گاه‌های داخلی و ایجاد پیوند بین جزء حل شده و جای گاه‌های فعال؛ این فرایند نسبتاً کند خواهد بود. پلی‌مرهای دیواره‌ی سلول شامل تعداد زیادی گروه شیمیایی نظیر هیدروکسیل، کربونیل، کربونیل، کربوکسیل، سولفیدریل، تیواتر، سولفونات، آمین، ایمین، آمید، ایمیدازول، فسفونات و فسفودیستر است [۹، ۱۰]. به منظور فعال کردن جای گاه‌های زیست‌جاذب، جلبک به روش پیش‌گفته با محلول‌های گلو تار آلدیید و دی‌اتیلن‌تری‌آمین اصلاح شد. هم‌چنین با توجه به اثر چشمگیر pH بر روی ظرفیت جذب زیست‌جاذب، اثر pH روی جذب توریم در محدوده‌ی ۲ تا ۶ و در غلظت اولیه‌ی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول توریم و با مقدار ۱ گرم بر لیتر جاذب برای سه نوع جلبک - خام، اصلاح شده با گلو تار آلدیید و دی‌اتیلن‌تری‌آمین - بررسی شد. میزان جذب توریم ۲۴ ساعت بعد از تماس محلول و جاذب در تکانه‌دهی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه اندازه‌گیری شد. نتایج مربوط به تأثیر pH بر جذب توریم روی هر سه نوع جاذب در شکل ۲ نشان می‌دهند که جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید نسبت به دو نوع دیگر جاذب جاذب بالاتری دارد. بنابراین در ادامه کار آزمایش‌ها با جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید انجام شدند.



شکل ۲. تأثیر pH بر ظرفیت جذب جلبک خام و اصلاح شده، برای توریم.

محلول‌های حاوی یون توریم (IV)، با استفاده از آب مقطر و نمک توریم نیترات ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (مرک) با خلوص ۴۰ تا ۴۲ درصد وزنی ساخته شدند. برای آماده‌سازی محلول‌های مورد نیاز ابتدا محلول مادر به غلظت ۱۰۰۰ ppm توریم تهیه شد. برای این کار ۲/۴۵۷ گرم نمک توریم نیترات در آب مقطر حل شده و در بالن یک لیتری به حجم رسید. هم‌چنین برای تنظیم pH محیط، از محلول‌های نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده شد.

## ۳.۲ روش آزمایش

آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته و در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول توریم نیترات با غلظت مشخص و مقدار جلبک معین، در تکانه‌دهی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و در دماهای متفاوت انجام شد. غلظت یون‌های محلول با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج پلاسما جفت شده‌ی القایی (مدل لیبرتی AX Turbo ۱۵۰ و ساخت شرکت واریان) مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند. ظرفیت جذب جاذب برای توریم ( $q$  (mg/g)) و درصد جذب توریم چنین محاسبه شدند

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{M} \quad (1)$$

$$\text{درصد جذب} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب، غلظت اولیه و نهایی (میلی‌گرم بر لیتر)،  $V$  حجم محلول (لیتر) و  $M$  جرم جاذب خشک (گرم) است.

## ۳. نتایج و بحث

### ۱.۳ تأثیر اصلاح شیمیایی جلبک و pH روی جذب توریم

فرایند جذب یون‌های فلزی توسط جاذب زیستی را می‌توان شامل دو مرحله در نظر گرفت: (۱) حرکت یون فلزی از توده‌ی



بیرونی) معمولاً سریع بوده و محدود کننده‌ی سینتیک جذب نیست. سرعت این مرحله متناسب با ایجاد یک اختلاط مناسب که از ایجاد شیب غلظت در محلول جلوگیری می‌کند، افزایش می‌یابد. بنابراین معمولاً یکی از مرحله‌های دوم و سوم و یا هر دو تعیین کننده‌ی سازوکار و سینتیک جذب هستند. متداول‌ترین مدل‌های به کار رفته برای بررسی سینتیک جذب زیستی، مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول و شبه مرتبه‌ی دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای هستند.

در مدل شبه مرتبه‌ی اول، فرض می‌شود که سرعت اشغال جای گاه‌های جذب متناسب با تعداد جای گاه‌های اشغال نشده است [۱۴]

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

که در آن،  $q_e$  و  $q_t$  ظرفیت جذب جاذب برحسب میلی گرم بر گرم جاذب برای یون فلزی به ترتیب، در تعادل و زمان  $t$ ، و  $K_1$  ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه‌ی اول برحسب بر دقیقه است. شکل خطی این معادله چنین است

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

از برازش خطی داده‌های تجربی با این معادله، می‌توان مقدار  $q_e$  و  $K_1$  را به دست آورد.

در مدل شبه مرتبه‌ی دوم، فرض می‌شود که سرعت پُر شدن جای گاه‌های جذب متناسب با مجذور تعداد جای گاه‌های خالی است [۱۵]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

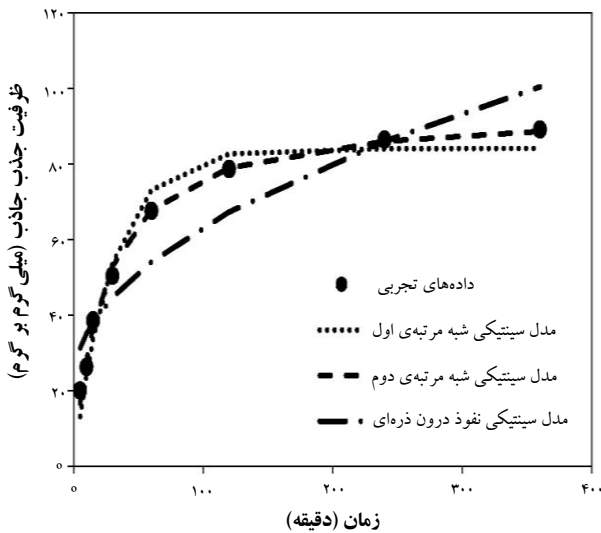
که در آن،  $K_2$  ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه‌ی دوم برحسب گرم بر میلی گرم بر دقیقه است. شکل خطی این معادله این است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

در pHهای مختلف تغییرهای قابل توجه برای ظرفیت جذب جاذب برای توریم مشاهده می‌شود. به طوری که در pH برابر ۳٫۵ بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب حاصل شده است. از این‌رو pH برابر ۳٫۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. مشاهده می‌شود که با دور شدن از pH بهینه ظرفیت جذب کاهش قابل توجهی دارد، به طوری که در pH برابر ۶ مقدار آن کم‌ترین است. pH محلول و در واقع غلظت یون هیدروژن نقش بسیار مهمی در تعیین حالت شیمیایی یون توریم در محلول و میزان بار سطحی جای گاه‌های فعال موجود بر روی سطح جلبک دارد. تعیین تابعی برای بیان رابطه‌ی بین ظرفیت جذب و pH اولیه به دلیل افزایش تمایل به هیدرولیز فلز با کاهش مقدار یون هیدروژن به ویژه در مورد توریم پیچیده است [۱۱]. در pH برابر ۲، توریم به شکل  $Th^{4+}$  از انحلال پذیری بسیار بالایی برخوردار است. با افزایش pH واکنش‌های هیدرولیز توریم به سمت تولید کمپلکس‌های یونی پیش رفته و ترکیب‌های یونی از قبیل  $Th(OH)^{3+}$ ،  $Th(OH)_2^{2+}$ ،  $Th_2(OH)_6^{4+}$  و  $Th_4(OH)_{10}^{9+}$  افزایش یافته و در مقابل  $Th^{4+}$  کاهش می‌یابد. بنابراین جذب کم‌تر در pH برابر ۲ در مقایسه با pH برابر ۳ ناشی از تمایل کم‌تر جای گاه‌های فعال جلبک به جذب  $Th^{4+}$  به عنوان یون غالب در pH برابر ۲ است. این در حالی است که سایر ترکیب‌های حاصل از هیدرولیز توریم از قبیل  $Th(OH)_2^{2+}$  و  $Th_2(OH)_6^{4+}$  که یون‌های غالب در pH برابر ۴ هستند، نسبت به شکل کاتیونی  $Th^{4+}$  تمایل بیشتری به ایجاد پیوند با جای گاه‌های فعال جاذب دارند [۱۲، ۱۳]. آزمایش‌های بعدی در pH بهینه انجام شدند.

### ۲.۳ سینتیک جذب توریم

برای تمام کاربردهای صنعتی و طراحی فرایند، کنترل عملیات و سینتیک جذب بسیار حایز اهمیت است. سینتیک جذب برای بررسی سازوکار کنترل کننده در فرایند جذب زیستی مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی به کار می‌رود. جذب زیستی یک فرایند چند مرحله‌ای است: (۱) انتقال جذب شونده (یون فلزی) از توده‌ی سیال به درون فیلم مایع اطراف دانه‌های جاذب (نفوذ بیرونی)<sup>(۲)</sup>، (۲) انتقال جذب شونده از سطح دانه به جای گاه‌های پیوندی فعال داخلی (نفوذ درون ذره‌ای)<sup>(۳)</sup>، (۳) برهم کنش جذب شونده با جای گاه‌های فعال پیوندی. به طور کلی، مرحله‌ی اول (نفوذ



شکل ۳. سینتیک جذب توریم به وسیله‌ی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید.

جدول ۱. ثابت‌های معادله‌های مربوط به سینتیک جذب توریم به وسیله‌ی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید

۸۴٫۰۴	$q_e$ (mg/g)	
۰٫۲۳۳۹	$K_1$ (1/min)	سینتیک شبه مرتبه‌ی اول
۰٫۹۷۶۸	$R^2$	
۹۴٫۳۴	$q_e$ (mg/g)	
۰٫۰۰۰۴۵۱	$K_2$ (g/(mg min))	سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم
۰٫۹۹۹۶	$R^2$	
۴٫۱۲۹۶	$K_p$ (mg/(g min <sup>۰.۵</sup> ))	
۲۱٫۹۸۸	C (mg/g)	مدل نفوذ درون ذره‌ای
۰٫۸۶۸۸	$R^2$	

موضوع است که سرعت جذب توریم بر روی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید به وسیله‌ی مقاومت انتقال جرم درون ذره‌ای کنترل نمی‌شود و مقاومت انتقال جرم توسط برهم کنش‌های یون توریم و جاذب، کنترل کننده‌ی سرعت است.

### ۳.۳ اثر غلظت اولیه‌ی توریم بر تعادل - هم‌دمای جذب

مدل‌های هم‌دما، نتایج آزمایشی را در قالب فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید درمی‌آورد به طوری که در طراحی‌ها به راحتی قابل استفاده باشند. به عبارت دیگر، هم‌دمای جذب، نموداری از ظرفیت جذب ( $q_e$ ) و غلظت تعادلی فلز ( $C_e$ ) است. نمودار تعادلی جذب توریم توسط جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید در دمای  $25^\circ\text{C}$  با هم‌دمای دو پارامتری لانگمویر و فروندلیچ و هم‌دمای سه پارامتری ردلیش - پترسون مدل‌سازی

با رسم داده‌های تجربی  $t/q$  بر حسب  $t$ ، مقدار  $q_e$  و  $K_p$  را می‌توان به ترتیب، از شیب و عرض از مبدأ خط حاصل به دست آورد. مدل نفوذ درون ذره‌ای، مرحله‌ی سوم را سریع و مرحله‌ی دوم را مرحله‌ی محدودکننده‌ی انتقال جرم در نظر می‌گیرد [۱۶]. بیان ریاضی این مدل چنین است

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (7)$$

که در آن،  $K_p$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و  $C$  ثابت جذب است. برای بررسی مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای، باید نمودار خطی  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  رسم شود و با تعیین معادله‌ی خط و مقدار ضریب همبستگی، مقدار ثابت‌های  $K_p$  و  $C$  به دست آید.

برای تعیین مدل سینتیکی مناسب، آزمایش جذب در غلظت اولیه‌ی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول توریم و با مقدار ۱ گرم بر لیتر جاذب انجام شد. شکل ۳ داده‌های سینتیکی و نتایج حاصل از سینتیک شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و نفوذ درون ذره‌ای جذب توریم در زمان‌های مختلف از ۵ دقیقه تا ۶ ساعت را نشان می‌دهد. از روی نمودار مشخص است که در ابتدای تماس محلول با جاذب نرخ جذب زیاد است و با گذشت زمان از سرعت جذب کاسته می‌شود، به طوری که در ۳۰ دقیقه‌ی اول حدود ۵۶ درصد، بعد از ۱۲۰ دقیقه حدود ۸۸ درصد و بعد از ۴ ساعت حدود ۹۷ درصد جذب تعادلی حاصل می‌شود و پس از گذشت ۶ ساعت، فرایند جذب تقریباً به تعادل می‌رسد. سرعت بالای جذب در زمان‌های کم به این دلیل است که در دقیقه‌های آغازین به دلیل خالی بودن اکثر جایگاه‌های فعال، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین جاذب و محلول و در نتیجه نیروی محرکه‌ی انتقال جرم و سرعت جذب زیاد است. اما با گذشت زمان و پُر شدن تدریجی جایگاه‌های جاذب، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین جاذب و محلول و در نتیجه نیروی محرکه‌ی انتقال جرم و سرعت جذب کاهش می‌یابد. سرعت جذب بالا امکان طراحی رآکتور با حجم کم تر و بازده اقتصادی بالاتر را فراهم می‌کند. هم‌چنین از روی نمودار مشاهده می‌شود که مدل سینتیکی شبه‌مرتبه‌ی دوم به خوبی داده‌های تجربی را تأیید می‌کند. علاوه بر این، مدل سینتیکی شبه‌مرتبه‌ی اول برازش بهتری با داده‌های تجربی نسبت به مدل نفوذ بین ذره‌ای دارد. داده‌های جدول ۱ ثابت‌های معادله‌های سینتیکی مذکور را نشان می‌دهد. عدم برازش داده‌های تجربی با مدل نفوذ درون ذره‌ای بیان‌گر این



ردلیش - پترسون به دست می‌آیند. در جدول ۲ پارامترهای هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ و ردلیش - پترسون نشان داده شده است. همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود با مقایسه‌ی ضریب‌های همبستگی می‌توان دریافت که هم‌دمای جذب تعادلی ردلیش - پترسون با داده‌های تجربی بهتر برازش می‌شود. هم‌چنین در شکل ۴ داده‌های تجربی جذب تعادلی توریم بر روی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید همراه با هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ و ردلیش - پترسون نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت محلول توریم، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. غلظت اولیه یک نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت در برابر انتقال جرم ایجاد می‌کند، به طوری که با افزایش مقدار غلظت اولیه، نیروی محرکه‌ی انتقال جرم افزایش یافته و به پیروی از آن ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. اما غلظت تعادلی با افزایش غلظت اولیه افزایش یافته که نشان‌دهنده‌ی حدی بودن جای گاه‌های فعال زیست‌جاذب است. در واقع با پُر شدن جای گاه‌های فعال، ظرفیت جذب به یک مقدار ثابت میل می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشینه‌ی ظرفیت جذب جاذب برای توریم براساس هم‌دمای لانگمویر برابر ۱۵۱٫۵۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب در دمای ۲۵°C است که نشان‌دهنده‌ی توانایی بالای این جاذب برای جداسازی توریم از محلول‌های آبی است.

جدول ۲. پارامترهای هم‌دمای جذب توریم بر روی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید

۱۵۱٫۵۲	$q_{max}(mg/g)$	هم‌دمای لانگمویر
۰٫۴۰۷	$b_L(L/mg)$	
۰٫۹۶۳	$R^2$	
۵۷٫۲۷۱	$K_F(L/g)$	هم‌دمای فروندلیچ
۵٫۸۴۰	$n_F$	
۰٫۹۰۳	$R^2$	
۷۷٫۸۵	$K_{RP}(L/g)$	هم‌دمای ردلیش - پترسون
۰٫۶۹۹	$a_{RP}(L/mg)$	
۰٫۹۲۹	$\beta_{RP}$	
۰٫۹۹۷	$R^2$	

شد [۱۷، ۱۸، ۱۹]. هم‌دمای لانگمویر به شکل سهمی بوده و بیان ریاضی آن این است

$$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (8)$$

که در آن  $q_{max}$  ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب برای جذب فلز برحسب میلی‌گرم بر گرم جاذب و  $b_L$  ثابت تعادلی لانگمویر برحسب لیتر بر میلی‌گرم است. با رسم داده‌های تجربی  $1/q_e$  در مقابل  $1/C_e$  مقدار  $q_{max}$  و  $b_L$  به ترتیب، از شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آیند.

هم‌دمای فروندلیچ به شکل نمایی زیر ارایه می‌شود

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (9)$$

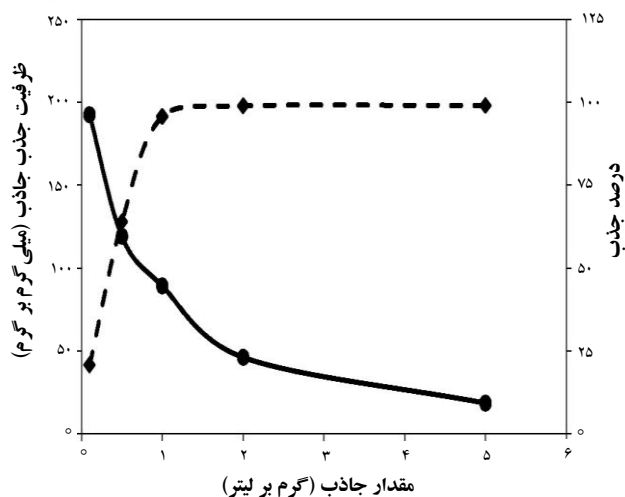
که در آن  $K_F$  و  $n_F$  ثابت‌های فروندلیچ هستند که به ترتیب، مقدار و شدت جذب را نشان می‌دهند. با رسم  $\ln(q_e)$  برحسب  $\ln(C_e)$  مقدار  $K_F$  و  $n_F$  به ترتیب، از شیب و عرض از مبدأ نمودار به دست می‌آیند.

در سال ۱۹۵۹، ردلیش و پترسون طرحی ساده از هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ ارایه دادند

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (10)$$

که در آن  $K_{RP}$  با یکای لیتر بر گرم و  $a_{RP}$  با یکای لیتر بر میلی‌گرم، ثابت‌ها و  $\beta_{RP}$  توان هم‌دمای ردلیش - پترسون است.  $\beta_{RP}$  که مقدار آن بین صفر و یک تغییر می‌کند. تعیین‌کننده‌ی محدوده‌ی عملکرد معادله است که به ازای  $\beta_{RP}=1$  به شکل معادله‌ی لانگمویر و به ازای  $\beta_{RP}=0$  به شکل قانون هنری درمی‌آید. این معادله در غلظت‌های بالا به معادله‌ی فروندلیچ نزدیک می‌شود.

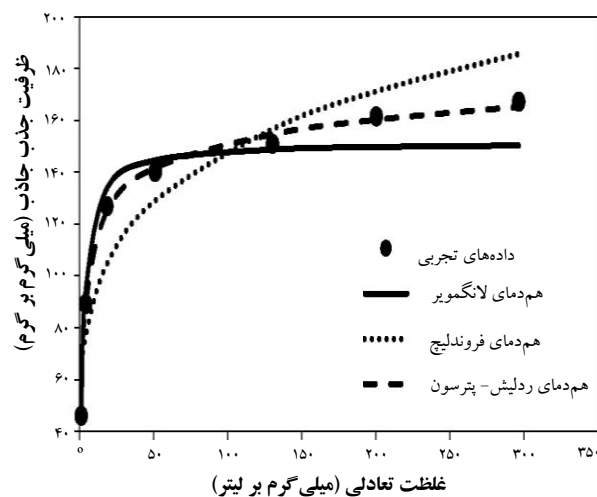
ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ از برازش خطی داده‌های تجربی با این هم‌دمایها و ثابت‌های هم‌دمای ردلیش - پترسون از برازش غیرخطی داده‌های تجربی با هم‌دمای



شکل ۵. تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب آن برای توریم.

### ۵.۳ بازیابی جاذب

بازیابی جاذب با توجه به این که تعداد مرحله‌های استفاده‌ی مجدد از یک جاذب پس از هر بار بازیابی آن در کاهش هزینه‌های فرایند بسیار اهمیت دارد، عامل مهمی در فرایند جذب زیستی به شمار می‌آید، برای بررسی این موضوع پنج آزمایش جذب- واجذب توریم روی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید ترتیب داده شد. در این قسمت از محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید برای واجذب توریم استفاده شد. بعد از جذب توریم بر روی جاذب، ۱۰۰ میلی‌گرم جاذب در تماس با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید قرار گرفته و به مدت ۳ ساعت در تکاننده- گرم کننده با دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد [۲۰]. بعد از هر مرحله واجذب، به همان روش مذکور جاذب اصلاح و عملیات جذب انجام شد. شکل ۶ ظرفیت جذب تعادلی جاذب برای توریم بعد از ۵ مرحله بازیابی جاذب را نشان می‌دهد. در هر مرحله جذب، غلظت اولیه‌ی توریم در محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب جاذب برای توریم از مقدار ۸۹/۱۵ در اولین مرحله‌ی جذب به ۷۰/۰۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب در پنجمین مرحله‌ی جذب کاهش یافت. کاهش نسبتاً کم ظرفیت جذب جاذب برای توریم پس از پنج مرحله استفاده‌ی مجدد از آن، نشان‌دهنده‌ی این است که جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید، گزینه‌ی مناسبی برای استفاده در کاربردهای صنعتی به دلیل امکان استفاده‌ی مکرر از آن است.



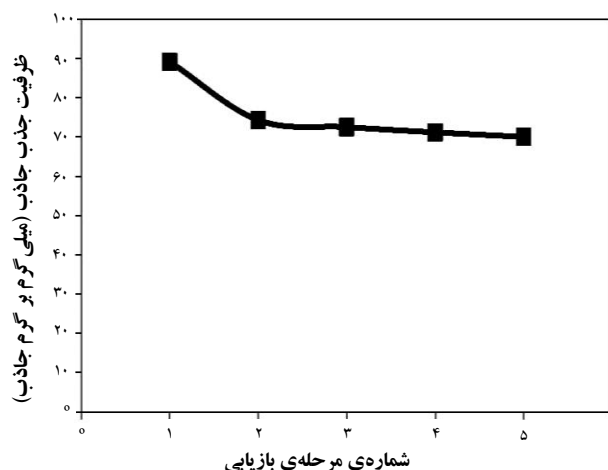
شکل ۴. مقایسه‌ی نتایج تجربی جذب توریم بر روی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید با هم‌دمای مختلف جذب.

### ۴.۳ اثر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم

در این بخش، آزمایش‌هایی با مقدارهای مختلف (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲، ۵ گرم بر لیتر) جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید انجام شد. آزمایش‌ها در pH بهینه و غلظت اولیه‌ی محلول توریم برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. در شکل ۵ ظرفیت جذب جاذب و نیز درصد جذب یون فلزی به صورت تابعی از مقدار جاذب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب در غلظت اولیه‌ی ثابت محلول توریم، ظرفیت جذب کاهش یافته است. به عبارت دیگر، بیش‌ترین مقدار جذب در مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر جاذب دیده می‌شود، که برابر ۱۹۲/۴۴ میلی‌گرم بر گرم جاذب است. در واقع به نظر می‌رسد با افزایش مقدار جاذب جای‌گاه‌های فعال روی جاذب به طور کامل پُر نمی‌شود. هم‌چنین مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب درصد جذب افزایش می‌یابد و به یک مقدار بیشینه می‌رسد. در واقع در مقدارهای پایین‌تر جاذب، جای‌گاه‌های فعال پیوندی جاذب اشباع شده و مقدار زیادی یون فلزی جذب نشده در محلول باقی می‌ماند، در حالی که با افزایش مقدار جاذب، جای‌گاه‌های فعال پیوندی و سطح تماس افزایش می‌یابد و بنابراین درصد جذب افزایش می‌یابد تا این که در مقدار ۱ گرم بر لیتر جاذب به مقدار تقریباً ثابتی (۹۹٪) می‌رسد. با توجه به این که بعد از مقدار ۱ گرم بر لیتر جاذب، درصد جذب ثابت بوده و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد، این مقدار برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شد.



یافت. بازیابی جاذب به وسیله‌ی محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید انجام و مشاهده شد که ظرفیت جذب توریم به وسیله‌ی جاذب از ۸۹/۱۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب در اولین مرحله‌ی جذب به ۷۰/۰۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب در پنجمین مرحله‌ی بازیابی و استفاده‌ی مجدد از جاذب کاهش یافت، که نشان‌دهنده‌ی توانایی بالای جاذب برای استفاده در فرایندهای صنعتی جذب است.



### پی‌نوشت‌ها

1. *Sargassum glaucescens*
2. External diffusion
3. Intraparticle diffusion

شکل ۶. ظرفیت جذب تعادلی جاذب برای توریم در مرحله‌های مختلف جذب - واجذب.

### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش سعی شد تا پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب توریم به وسیله‌ی جلبک قهوه‌ای سارگاسم گلوسیسنس و شکل‌های اصلاح شده‌ی آن مورد بررسی قرار گیرند. ابتدا ظرفیت جذب جاذب برای توریم از محلول آبی به وسیله‌ی جلبک مورد نظر در حالت‌های خام، اصلاح شده با محلول دی‌اتیلن‌تری‌آمین و محلول گلو تار آلدیید مورد بررسی قرار گرفت که در پایان مشخص شد جذب روی جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید بیش‌ترین بازده را دارد. هم‌چنین مشاهده شد که ظرفیت جذب جاذب برای توریم به شدت تابع pH اولیه‌ی محلول بوده و در pH برابر ۳/۵ بیشینه است. بررسی سینتیک جذب حاکی از سرعت بالای جذب در دقیقه‌های آغازین فرایند جذب بود، به طوری که در ۳۰ دقیقه‌ی اول مقدار جذب برابر با ۵۶ درصد جذب تعادلی بود. زمان کامل تعادل برابر ۶ ساعت تعیین شد. برازش داده‌های جذب با مدل‌های سینتیک شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای تأیید مدل شبه مرتبه‌ی دوم در مقابل مدل‌های دیگر را در پی داشت. بررسی هم‌دمای جذب در  $25^{\circ}\text{C}$  نشان داد که هم‌دمای ردلیش - پترسون برازش بهتری با داده‌های تجربی نسبت به هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ دارد. از طرف دیگر، بیشینه‌ی جذب توریم توسط جلبک اصلاح شده با گلو تار آلدیید، از هم‌دمای لانگمویر برابر ۱۵۱/۵۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست آمد. هم‌چنین با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش و درصد جذب افزایش



- [1] B. Volesky, Biosorbents for metal recovery, Trends in Biotechnology, 5 (1987) 96-101.
- [2] F. Veglio, F. Beolchini, Removal of metals by biosorption: a review, Hydrometallurgy, 44 (1997) 301-316.
- [3] B. Volesky, S. Schiewer, Biosorption of metals, M. Flickinger, SW Drew, editors, Encyclopedia of Bioprocess Technology, New York, Wiley (1999) 433-453.
- [4] J.S. Chang, R. Law, C.C. Chang, Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21, Water Res, 31 (1997) 1651-1658.
- [5] R.S. Bai, T.E. Abraham, Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*, Water Res, 36 (2002) 1224-1236.
- [6] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, Water Res, 37 (2003) 4311-4330.
- [7] J. Paul Chen, Lei Yang, Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption, Ind. Eng. Chem. Res, 44 (2005) 9931-9942.
- [8] R. Dabbagh, M. Ebrahimi, F. Aflaki, H. Ghafourian, M.H. Sahafipour, Biosorption of stable cesium by chemically modified biomass of *Sargassum glaucescens* and *Cystoseira indica* in a continuous flow system, Journal of Hazardous Materials, 159 (2-3) (2008) 354-357.
- [9] S. Schiewer, Multi-metal ion exchange in biosorption, Department of Chemical Engineering: McGill University, Montreal, Canada (1996).
- [10] Christian Brother University, Lecture Note, Website Address: [www.cbu.edu/~rprice/lectures/adsorb.html](http://www.cbu.edu/~rprice/lectures/adsorb.html).
- [11] Y. Andres, H.J. MacCordik, J.C. Hubert, Adsorption of several actinide (Th, U) and lanthanides (La, Eu, Yb) ions by *Mycobacterium smegmatis*, Applied Microbiology Biotechnology, 39 (1993) 413-417.
- [12] C.F. Baes, R.E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, New York, Wiley (1976).
- [13] M. Tsezos, B. Volesky, The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*, Biotechnology and Bioengineering, 24 (1982) 955-959.
- [14] M.A.M. Khraisheh, Y.S. Al-Degs, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon, Ind Eng Chem Res, 41 (2002) 1651-1657.
- [15] Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, J Hazard Mater, B136 (2006) 681-689.
- [16] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon solution, J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng, 89 (1963) 31-59.
- [17] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc, 40 (1918) 1361-1403.
- [18] H. Freundlich, Ueber die adsorption in loesungen, Z Phys Chem, 57 (1907) 358-470.
- [19] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, J Phys Chem, 63 (1959) 1024-1026.
- [20] C.B. Kuber, F.D. Stanislaus, Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass, Journal of Hazardous Materials, 165 (2009) 670-676.