



جذب توریم (IV) از محلول‌های آبی با استفاده از زیست‌جاذب زوج عامل‌دار شده با جلبک و مخمر

سعید علمدار میلانی*^۱، محمد کریمی^۱، بهزاد مراغه میانجی^۱

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: با تثبیت جلبک سیستوسریا ایندیکا و مخمر نان ساکارومایسز سروسیا در سیلیکاژل، یک زیست‌جاذب دوعاملی برای جذب یون‌های توریم (IV) از محلول‌های آبی فراهم شد. توانایی و ظرفیت جذب این زیست‌جاذب دوعاملی برای جذب توریم (IV) از محلول‌های آبی در روش ناپیوسته ارزیابی شد. با استفاده از روش سطح پاسخ بر پایه‌ی طرح مرکب مرکزی، تأثیر متغیرهای فرایندی pH (۲ تا ۶)، زمان (۱۰ تا ۱۸۰ min)، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) (۵۰ تا ۳۰۰ mg/l) و مقدار جاذب (۰.۵ تا ۵ g/l) بر جذب زیستی توریم (IV) از محیط‌های آبی بررسی، و فرایند جذب بهینه‌سازی شد. تحلیل واریانس نشان داد که مقادیر جاذب، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)، زمان و pH به ترتیب، مؤثرترین عوامل در جذب زیستی توریم (IV) هستند. تحت شرایط بهینه (pH برابر با ۵، زمان تماس ۱۳۷.۵ min، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) ۲۳۷.۵ mg/l) و مقدار جاذب ۱.۶۳ g/l میزان جذب ۱۲۸.۸۲ mg/g برآورد شد. داده‌های سینتیکی با معادله‌ی سینتیکی درجه‌ی دوم به خوبی برازش شدند. داده‌های جذب نیز با هم‌دمای لانگمویر در مقایسه با هم‌دمای فروندلیچ و تمکین بهتر توصیف شدند. ظرفیت بیشینه‌ی زیست‌جاذب برای جذب توریم (IV) با هم‌دمای لانگمویر برابر ۱۴۲.۸۶ mg/g برآورد شد. مقادیر محاسبه‌شده‌ی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب توریم (IV) در شرایط کاری به کار گرفته شده، خودبه‌خودی و گرماگیر بوده است و سازوکار فیزیکی دارد.

کلیدواژه‌ها: جذب توریم (IV)، زیست‌جاذب دوعاملی، سیستوسریا ایندیکا، ساکارومایسز سروسیا، روش پاسخ سطح

Adsorption of Th(IV) From Aqueous Solutions Using Bi-Functionalized Algae-Yeast Biosorbent

S.A. Milani*¹, M. Karimi², B. Maraghe Mianji¹

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
2. Chemical Engineering Department, Tehran University, P.O.Box: 11365-4563, Tehran - Iran

Abstract: Immobilized *Cystoseira indica* algae and *Saccharomyces Cerevisiae* on the silica gel were used for the biosorption of Th(IV) from aqueous solutions. Ability and capacity of bi-functionalized algae-yeast biosorbent for adsorption of thorium(IV) from aqueous solutions were investigated in a batch method. The response surface methodology (RSM) based on the central composite design (CCD) was used to investigate the effect of pH (2-6), time (10-180 min), initial thorium(IV) concentration (50-300 mg/l) and adsorbent dosage (0.5-5 g/l) on the sorption of thorium(IV) from aqueous solutions, and to optimize the biosorption of Th(IV). Variance analysis showed that the adsorbent dosage, initial Th(IV) concentration, time and pH were respectively, the most effective factors in the biosorption of thorium(IV). Under optimal conditions (pH 5, contact time 137.5 min, initial Th(IV) concentration 237.5 mg/l, and adsorbent dosage 1.63 g/l) the capacity of the biosorbent for Th(IV) was estimated to be 128.82 mg/g. The kinetic data were fitted well the pseudo-second-order rate equation. The biosorption data could be well described by Langmuir isotherm in comparison to Freundlich and Temkin isotherms. The maximum sorption capacity of the biosorbent for Th(IV), by Langmuir isotherm was estimated to be 142.86 mg/g. The thermodynamic parameters indicated that the biosorption of Th(IV) on the biomass was a spontaneous, and endothermic process, at the studied temperatures and would occur via physical adsorption.

Keywords: Thorium Adsorption, Bi-Functionalized Adsorbent, *Cystoseira Indica*, *Saccharo-Myces Cerevisiae*, Response Surface Methodology

*email: salamdar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۵/۲/۱۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۵/۱۲/۱۷



۱. مقدمه

امروزه آلودگی‌های زیست‌محیطی به یک موضوع جدی تبدیل شده است و بخش قابل توجهی از انرژی مورد نیاز بشر از سوخت‌های هسته‌ای تأمین می‌شود. فرایندهای استخراج اورانیم از معادن، واحدهای کانه‌آرایی سنگ معدن اورانیم-توریم و سایر صنایع مشابه، هر ساله حجم زیادی پساب ایجاد می‌کنند. این پساب‌ها در صورت ورود به محیط زیست آثار مخربی دارند [۱]. بنابراین، حذف توریم از محلول‌های آبی به دلیل مسائل زیست‌محیطی و سلامتی انسان، امری ضروری و حیاتی است.

تصفیه‌ی پساب واحدهای فراوری شیمیایی توریم-اورانیم از دو دیدگاه زیست‌محیطی و اقتصادی اهمیت دارد. غلظت نسبتاً بالای توریم و اورانیم در این پساب‌ها، ضرورت تصفیه‌ی آن‌ها را چه از نظر حفظ سلامت محیط زیست و چه از نظر ضرورت بازیابی توریم و اورانیم موجود در آن برای استفاده‌ی مجدد در چرخه‌ی سوخت هسته‌ای روشن می‌سازد. برای بازیابی و حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی رقیق و نمونه‌های پساب، روش‌های مختلفی وجود دارند که از آن جمله می‌توان به رسوب‌گذاری شیمیایی، استخراج با حلال، فرایند تبادل یون، فرایندهای غشایی و جذب سطحی اشاره کرد [۱-۳]. بسیاری از این روش‌ها غیراقتصادی، هزینه‌بر، کم‌بازده برای حذف یون‌ها، همراه با تولید آلودگی‌های ثانویه، و برای غلظت‌های پایین غیرمفیدند.

اگر چه رزین‌های تبادل یون و کربن فعال، جاذب‌های مفیدی برای حذف این آلودگی‌ها هستند، اما قیمت بالا و بازدهی پایین، مانعی برای استفاده از آن‌ها در مقیاس صنعتی محسوب می‌شوند [۴]. جذب زیستی روشی است که می‌تواند برای حذف جذبی یون‌های فلزی استفاده شود. مزایای این روش، قابلیت استفاده‌ی مجدد زیست‌توده، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری و زمان عملیاتی پایین، حذف انتخابی فلزهای خاص مورد علاقه، حذف فلزهای سنگین بدون در نظر گرفتن سمیت، قابلیت احیای جاذب و توانایی بازیابی فلزها، سینتیک سریع جذب و بازجذب و عدم تولید لجن، دوست‌دار محیط زیست و مناسب برای غلظت‌های پایین است [۵، ۶].

جذب زیستی فلزها، بسته به گونه‌ی استفاده شده، منشأ زیست توده، و فرایند آمایش آن شامل چندین سازوکار به طور کمی و

کیفی متفاوت است [۷]. گروه‌های شیمیایی متعددی در زیست توده وجود دارند که می‌توانند فلزها را جذب و جدا کنند؛ گروه‌های عاملی استامیدو، آمین، آمید، سولفیدریل، سولفات و کربوکسیل از آن جمله‌اند [۸-۱۰]. جداسازی فلز در طول جذب از سازوکارهای پیچیده که شامل عمدتاً برهم‌کنش‌های یونی و تشکیل کمپلکس بین کاتیون‌های فلزی و لیگاند‌های موجود در ساختار دیواره‌ی سلولی زیست‌پلی‌مرها، و رسوب بر روی ماتریس دیواره‌ی سلولی است، پیروی می‌کند [۱۱-۱۳]. ویژگی‌های اتصال کاتیون‌های فلزی در طول جذب می‌تواند تا اندازه‌ای با مفهوم پیرسون (یا لوئیس) از اسید و باز سخت و نرم (HSAB) و سری پروینگ-ویلیامز^(۱) توضیح داده شود [۱۰].

به طیف وسیعی از مواد زیستی، به ویژه باکتری‌ها، جلبک‌ها، مخمرها و قارچ‌ها به دلیل عملکرد خوبشان، هزینه‌ی کم و دسترس‌پذیری در مقادیر زیاد، برای حذف و بازیابی فلزهای سنگین توجه روزافزون شده است [۱۴]. جلبک‌های دریایی به دلیل دسترس‌پذیری ارزان، مساحت سطح نسبتاً بالا و تمایل اتصال بالا، زیست‌جاذب‌های بسیار مؤثر با قابلیت اتصال به فلزهای مختلف موجود در پساب‌ها هستند [۱۵]. مخمر نان برای جذب زیستی انتخابی و پیش‌تغلیظ تعدادی از فلزها از ماتریس‌های مختلف با موفقیت استفاده شده است [۱۶]. ساکارومایسز سرویسیا، یک مخمر نان با استفاده‌ی گسترده در صنعت غذایی است. ساکارو مایسز با این که یک زیست‌جاذب معمولی است، به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردش در مقایسه با سایر ریزسازواره‌ها^(۲) برای حذف فلزها، هنوز هم یک زیست‌توده‌ی مطرح در مطالعات جذب زیستی است [۱۷]. سلیکاژل یک پایه‌ی غیرسمی، بی‌اثر و مؤثر است و از راه کاهش مقدار pH محلول سیلیکات‌قلیایی به کم‌تر از ۱۰، تولید می‌شود. با توجه به تعداد زیاد جایگاه‌های پیوندی فعال سیلیکاژل، تعداد مولکول‌های تثبیت شده در سیلیکاژل بالا است، که این، به ظرفیت خوب جاذب در جذب یون‌های فلزی منجر می‌شود [۱۸-۲۱]. سیلیکاژل که یک پلی‌مر معدنی بی‌شکل تشکیل شده از گروه‌های سیلوکسان داخلی (Si-O-Si) همراه با گروه‌های سیلانول (Si-OH) توزیع شده بر روی سطح است، به شکل ماده‌ی پایه استفاده شده است [۲۲].



اینو و همکاران [۳۱] از پیوند عرضی پوست خرما لوی خرد شده با فرمالدئید، زلی تهیه، و رفتار جذبی آن را برای توریم (IV)، اورانیم (VI) و لوتسیم (III) ارزیابی، و حداکثر ظرفیت جذب آن را برای توریم (IV) برابر 113.7 mg/g تعیین کردند. سالیناس - پدروزا و الگان [۳۲] حذف جذبی توریم (IV) از محلول‌های آبی با زئولیت اریونیت و ایکس را بررسی کردند. در این مطالعه، ۹۰٪ ظرفیت تبادل یون در هر دو نوع زئولیت به دست آمد. دونات و آیتاس [۳۳] جاذب مرکب جلبک - خاک رس را برای ارزیابی توانایی آن در بازیابی (VI) U از محلول‌های آبی رقیق آزمایش کردند و نشان دادند که جلبک اولوا اسپوروفیت^(۵) - سدیم بنتونیت جاذب مرکب مناسبی برای بازیابی و جذب یون اورانیل از محلول‌های آبی است. در این مطالعه، ظرفیت جذب جاذب مرکب 47.6 mg/g به دست آمد. خواص جذبی آلژینات پوشش داده شده با سیپولیت^(۶) $\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، و دیاتومیت کلسینه شده در آزمایش‌های ناپیوسته بررسی شدند [۳۴]. در این مطالعه، بیش از ۹۵٪ اورانیم (VI) در شرایط (بهینه‌ی) pH برابر با ۳/۵، غلظت اولیه 100 mg/l محلول اورانیم (VI)، و مقدار 0.1 g/l جاذب از محیط حذف شد. دونات و همکاران [۳۵] با استفاده از جاذب مرکب شامل جلبک اولوا اسپوروفیت و سیپولیت، جذب اورانیم (VI) از محلول‌های آبی را بررسی، و آن را جاذب مؤثری برای بازیابی اورانیم از محلول‌های آبی گزارش کردند. گوک و همکاران جداسازی توریم از محلول‌های آبی با جاذب مرکب متشکل از جلبک جانیا ریونس^(۷) و مخمر نان را بررسی کردند و نشان دادند که درصد جذب یون توریم به میزان زیادی بهبود یافته است و این امر مزیتی برای جاذب مرکب به شمار می‌آید [۳۶].

این مقاله، توانایی جذب زیستی جاذب مرکب دو عاملی جلبک (سیستوسریا ایندیکا) - مخمر (ساکارومایسز سرویسیای) تثبیت شده در سیلیکاژل به شکل ماتریس حامل را برای حذف جذبی یون‌های توریم (IV) از محلول‌های آبی بررسی می‌کند. توانایی این جاذب زیستی برای حذف جذبی توریم (IV) در شرایط مختلف pH، غلظت اولیه محلول توریم (IV)، زمان تماس و مقدار جاذب با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ^(۸) (RSM) بر پایه‌ی طرح مرکب مرکزی^(۹) (CCD)، مطالعه شد. برای توصیف ویژگی‌های جاذب، داده‌های جذب تعادلی با

در سال‌های اخیر، ریزسازواره‌های تثبیت شده، به دلیل برخی مزیت‌ها نسبت به استفاده از سلول‌های آزادانه‌ی معلق، مانند ظرفیت جذب بهبود یافته، توانایی بازیابی زیست توده و جداسازی آن از مایع توده‌ای، بارگیری بالای زیست‌جاذب‌ها، حداقل گرفتگی در سیستم‌های جریان پیوسته و امکان کنترل اندازه‌ی ذرات و دست‌یابی به نرخ‌های جریان بالا با یا بدون بازگردش، در هر دو نوع عملیات پیوسته و ناپیوسته به طور گسترده به کار گرفته شده‌اند. افزون بر این، کارکرد آسان چرخه‌های تکراری جذب - واجذب با زیست توده‌های تثبیت شده، فرایند جذب زیستی را بالقوه اقتصادی‌تر و رقابتی‌تر می‌سازد [۲۳، ۲۴].

هومل‌نیکو و همکاران [۲۵] با بررسی تمایل یون‌های توریم و اورانیل به مخمر نان ساکارومایسز سرویسیا گزارش کردند که ماده‌ی زنده، رفتاری متفاوت از اجزای شیمیایی سلول دارد و مخمر نان برای حذف جذبی اورانیم و توریم نسبت به سایر یون‌های فلزی سنگین بسیار مؤثر عمل می‌کند. کشتکار و همکاران [۲۶] با بررسی جذب زیستی توریم به وسیله‌ی جلبک قهوه‌ای سیستوسریا ایندیکای اصلاح شده با کلرید کلسیم گزارش کردند که این جلبک‌ها در جذب توریم از محلول‌های آبی ظرفیت جذب بالایی را ارائه می‌دهند (158.73 mg/g در دمای 25°C و $\text{pH}=3$). مطالعه‌ی لیو و همکاران [۲۷]، نشان داد که میریکا روبرا تانن^(۳) و تانن کاج فرنگی تثبیت شده بر روی الیاف کلاژن می‌توانند مقدارهای قابل توجهی از توریم را حذف کنند. آن‌ها ظرفیت جذب میریکا روبرا تانن و تانن کاج فرنگی را در دمای 323K به ترتیب، 73.67 و 18.19 mg/l گزارش کردند. اصلانی و همکاران [۲۸] ویژگی‌های اساسی جذب توریم از سیستم‌های آبی را با فیروئن (تار درون) ابریشم در روش ناپیوسته بررسی کردند. در این مطالعه، ظرفیت جذب فیروئن برای توریم برابر 7.7 mg/g تعیین شد. آندرس و همکاران [۲۹] جذب باکتریایی بازدارنده کاتیون‌های توریم و اورانیل را با مایکوباکتریوم اسمگماتیس^(۴) بررسی، و ظرفیت جذب آن را برای توریم 23.7 mg/g تعیین کردند. بورسالی و همکاران [۳۰] تفاله‌ی زیتون را به شکل جاذب برای پیش تغلیظ و تعیین مقدار اورانیم و توریم استفاده کردند. آن‌ها ظرفیت تفاله‌ی زیتون در جذب توریم (IV) را در گستره‌ی ۲ تا 15 mg/g گزارش کردند.



جدول ۱. متغیرهای عملیاتی و سطوح آن‌ها

کد و سطح مربوطه					متغیرهای مستقل	نماد ریاضی
-۲	-۱	۰	+۱	+۲		
۲	۳	۴	۵	۶	X_1	pH
۱۰	۵۲٫۵	۹۵	۱۳۷٫۵	۱۸۰	X_2	زمان تماس (min)
۵۰	۱۱۲٫۵	۱۷۵	۲۳۷٫۵	۳۰۰	X_3	غلظت اولیه (mg/l)
۰٫۵	۱٫۶۳	۲٫۷۵	۳٫۸۸	۵	X_4	مقدار جاذب (g/l)

در روش سطح پاسخ، برای هر متغیر وابسته مدلی تعریف می‌شود که اثرات اصلی و متقابل عوامل بر روی هر متغیر را جداگانه بیان می‌کند. مدل چند متغیره به قرار زیر است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k B_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

که در آن، Y پاسخ پیش‌بینی شده، β_0 ضریب ثابت، B_i آثار خطی، B_{ii} آثار مربعی، B_{ij} آثار متقابل و ε خطای آزمایش است که با تکرار نقطه‌ی مرکزی برآورد می‌شود. از نرم افزار آماری Design-Expert 7.1.6 برای تجزیه و تحلیل اطلاعات و رسم نمودارهای مربوط به روش سطح پاسخ استفاده شد.

از طرح مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی فرایند جذب زیستی توریم (IV) استفاده شد. تعداد کل آزمایش‌ها برابر ۳۰ (۲۴ آزمایش اصلی و ۶ آزمایش برای تکرار نقطه‌ی مرکزی) و متغیر وابسته (پاسخ)، ظرفیت جاذب مرکب دو عاملی جلبک - مخمر برای جذب یون توریم (IV) بود (جدول ۲).

۳.۲ روش تهیه‌ی جاذب

جلبک چندین بار با آب معمولی شسته شد تا از گل و لای و دیگر آلودگی‌ها پاک شود. سپس آب آن گرفته، و برای حذف دیگر ناخالصی‌های یونی (کلسیم، سدیم، پتاسیم) چندین بار با آب مقطر شسته شد تا عاری از هرگونه یون اضافی شود. در ادامه، جلبک به مدت ۲۴ h در داخل یک آون آزمایشگاهی در دمای ۷۰°C کاملاً خشک شد. جلبک خشک شده، در یک هاون آزمایشگاهی خرد شده و جدایش با یک الک توری استاندارد ۱۲۰ میکرونی ($< 250 \mu m$) به انجام رسید. اندازه‌های جدا شده برای ساخت جاذب استفاده شدند.

مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین ارزیابی شدند. سینتیک جذب توریم نیز بحث و بررسی شد و پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب مانند انرژی آزاد گیبس (ΔG)، انتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) محاسبه شدند.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد و تجهیزات

محلول ذخیره‌ی توریم (1000 mg/l) با استفاده از مقدار مناسب از $5H_2O \cdot Th(NO_3)_4$ (مرک) در آب عاری از یون تهیه شد و از آن محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف به روش رقیق‌سازی متوالی به دست آمد. سیلیکاژل ۶۰ (ASTM با مش ۷۰ تا ۲۳۰) از شرکت مرک آلمان خریداری، جلبک قهوه‌ای سیستم‌سریا ایندیکا از دریای عمان و از سواحل چابهار، و مخمر نان مورد استفاده از شرکت ایران ملاس مشهد تهیه شدند. تمامی معرف‌های استفاده شده در این مطالعه، از درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده‌اند و بدون هرگونه خالص‌سازی استفاده شده‌اند.

غلظت محلول یون توریم (IV) در قبل و بعد از هر آزمایش جذب، با دستگاه طیف‌سنج نشر نوری - پلاسما جفت شده‌ی القائی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان اندازه‌گیری شد.

۲.۲ طراحی آزمایش

مهم‌ترین مسئله‌ی این مطالعه، بررسی آثار اصلی و متقابل عوامل بود، از این رو طرح آماری سطح پاسخ انتخاب شد [۳۷، ۳۸]. روش سطح پاسخ، مجموعه‌ای از روش‌های آماری است و برای کنترل و بهینه‌سازی فرایندهایی به کار می‌رود که در آن‌ها پاسخ مورد نظر تحت تأثیر متغیرهای بسیاری قرار می‌گیرد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش می‌یابد و کلیه‌ی ضریب‌های مدل رگرسیون درجه‌ی دوم و اثر متقابل عوامل، قابل برآورد هستند. در این مطالعه، با استفاده از طرح مرکب مرکزی، اثر متغیرهای مستقل X_1 ، pH، X_2 زمان، X_3 غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)، و X_4 مقدار جاذب، در سه سطح با کدهای -۱، ۰ و +۱ معرف، به ترتیب، مقادیر بالا، متوسط و پایین ارزیابی شدند (جدول ۱).



جدول ۲. طرح آزمایش استفاده شده در روش سطح پاسخ با ۴ متغیر مستقل (که ظرفیت جذب جاذب برای توریم را به صورت متغیر وابسته نشان می‌دهد)

شماره‌ی آزمایش	pH		زمان تماس (min)		غلظت (mg/l)		مقدار جاذب (g/l)		q (mg/l)
	کد شده	کد نشده	کد شده	کد نشده	کد شده	کد نشده	کد شده	کد نشده	
۱	۱	۵	۱	۱۳۷,۵	-۱	۱۱۲,۵	-۱	۱,۶۳	۵۸,۲۸
۲	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۴۹,۱
۳	-۱	۳	۱	۱۳۷,۵	۱	۲۳۷,۵	-۱	۱,۶۳	۸۴,۳۳
۴	۰	۴	۰	۹۵	-۲	۵۰	۰	۲,۷۵	۹,۷
۵	۱	۵	-۱	۵۲,۵	-۱	۱۱۲,۵	۱	۳,۸۸	۱۴,۲
۶	-۱	۳	۱	۱۳۷,۵	-۱	۱۱۲,۵	۱	۳,۸۸	۱۲,۳۳
۷	۰	۴	۰	۹۵	۲	۳۰۰	۰	۲,۷۵	۵۶,۹
۸	۱	۵	-۱	۵۲,۵	۱	۲۳۷,۵	-۱	۱,۶۳	۸۳,۲
۹	-۱	۳	-۱	۵۲,۵	۱	۲۳۷,۵	-۱	۱,۶۳	۴۶,۴۲
۱۰	۱	۵	۱	۱۳۷,۵	۱	۲۳۷,۵	۱	۳,۸۸	۵۵,۰۸
۱۱	۱	۵	-۱	۵۲,۵	-۱	۱۱۲,۵	-۱	۱,۶۳	۳۷,۴
۱۲	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۴۹,۶
۱۳	-۲	۲	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۱۰,۶
۱۴	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۴۹,۲
۱۵	۱	۵	۱	۱۳۷,۵	۱	۲۳۷,۵	-۱	۱,۶۳	۱۳۷,۷
۱۶	۲	۶	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۳۸,۶
۱۷	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۴۹,۶
۱۸	۰	۴	۲	۱۸۰	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۵۳,۴
۱۹	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۵۰,۲
۲۰	۱	۵	۱	۱۳۷,۵	-۱	۱۱۲,۵	۱	۳,۸۸	۲۳,۲۹
۲۱	۱	۵	-۱	۵۲,۵	۱	۲۳۷,۵	۱	۳,۸۸	۳۳,۰۴
۲۲	-۱	۳	-۱	۵۲,۵	۱	۲۳۷,۵	۱	۳,۸۸	۱۹,۴۹
۲۳	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۴۹,۵
۲۴	-۱	۳	۱	۱۳۷,۵	-۱	۱۱۲,۵	-۱	۱,۶۳	۲۸,۶۷
۲۵	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	۲	۵	۳۹,۲
۲۶	-۱	۳	-۱	۵۲,۵	-۱	۱۱۲,۵	۱	۳,۸۸	۹,۲۶
۲۷	۰	۴	۰	۹۵	۰	۱۷۵	-۲	۰,۵	۱۲۰,۳
۲۸	۰	۴	-۲	۱۰	۰	۱۷۵	۰	۲,۷۵	۱۰,۲
۲۹	-۱	۳	-۱	۵۲,۵	-۱	۱۱۲,۵	-۱	۱,۶۳	۲۲,۰۶
۳۰	-۱	۳	۱	۱۳۷,۵	۱	۲۳۷,۵	۱	۳,۸۸	۳۳,۲

سیستوسریا و مخمر نان و سیلیکاژل به حداکثر برسد و عمل تثبیت بهبود یابد. خمیر بعد از خشک شدن در خشک کن، خرد، و از الک با اندازه‌ی کوچک‌تر از $250\ \mu\text{m}$ عبور داده شد. پودر جاذب حاصل تا $24\ \text{h}$ در دمای 70°C در آون قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. پودر جاذب به دست آمده تا هنگام استفاده، در دسیکاتور نگه‌داری شد.

جاذب با استفاده از پایه‌ی سیلیکاژل و تثبیت جلبک قهوه‌ای سیستوسریا و مخمر نان در آن تهیه شد [۳۶]. برای این منظور، $20\ \text{mg}$ پودر جلبک سیستوسریای پیش از این تیمار شده، با $50\ \text{mg}$ مخمر نان و $500\ \text{mg}$ سیلیکاژل مخلوط و با آب مقطر به شکل خمیر در آورده شد. خمیر حاصل در آون در دمای 105°C به مدت $2\ \text{h}$ گرما داده شد تا خشک شود. عمل مرطوب‌سازی و خشک کردن تکرار شد تا تماس بین جلبک



۴.۲ روش انجام آزمایش‌های جذب

آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته در یک ظرف پلی‌اتیلنی ۱۰۰ ml، با ۵۰ ml محلول حاوی یون توریم (IV) انجام شد. در جدول ۱، متغیرها و مقادیر مختلف انتخاب شده برای هر متغیر درج شده است. شرایط انجام آزمایش برای هر مرحله طبق جدول به دست آمده از طراحی آزمایش (جدول ۲) تنظیم شد و برای هر مرحله، متغیر وابسته (پاسخ) یعنی ظرفیت جذب از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمد. مقدار یون توریم (IV) جذب شده از محلول، به ازای یکای جرم جاذب (ظرفیت جذب جاذب برای یون توریم (IV)) چنین محاسبه شد:

$$q(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e)(V/m) \quad (2)$$

که در آن، C_0 و C_e به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی محلول یون توریم (IV) بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم زیست‌جاذب مرکب بر حسب گرم است.

۳. نتایج آزمایش‌ها و بحث

۱.۳ مدل‌سازی و تجزیه و تحلیل آمار

در جدول ۲، نتایج به دست آمده برای متغیر پاسخ یا همان ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV) ثبت شده است. در این بخش، تأثیر پارامترهای pH، زمان، غلظت اولیه محلول یون توریم (IV)، و مقدار جاذب بر ظرفیت جذب جاذب برای

توریم (IV) از محلول‌های آبی به روش سطح پاسخ مدل شده است. مدل مورد استفاده در روش سطح پاسخ، عموماً رابطه‌ی درجه‌ی دوم است (جدول ۳ این موضوع را تأیید می‌کند). خلاصه‌ای از تحلیل واریانس در جدول ۴ ثبت شده است. بر این اساس، مدل در سطح احتمال ۹۷/۸۴٪ معنی‌دار است ($R^2 = 0.9784$). بر اساس اطلاعات جدول ۴، چهار اثر خطی عوامل X_1 (pH)، X_2 (زمان)، X_3 (غلظت اولیه محلول یون توریم (IV))، و X_4 (مقدار جاذب)، چهار اثر مربعی عوامل X_1^2 ، X_2^2 ، X_3^2 ، X_4^2 و پنج اثر متقابل عوامل $X_1 X_2$ ، $X_1 X_3$ ، $X_1 X_4$ ، $X_2 X_3$ ، $X_2 X_4$ ، $X_3 X_4$ همان‌گونه که سطح‌های معنی‌داری^(۱۰) (مقدارهای P) کوچک‌تر از ۰/۰۵ و مقدارهای F بالاتر نشان می‌دهند، بیش‌ترین تأثیر را بر روی ظرفیت جذب دارند. درجه‌ی اهمیت برای این عوامل بر اساس مقدار F، به ترتیب، X_4 (مقدار جاذب)، X_3 (غلظت اولیه محلول یون توریم (IV))، X_2 (زمان)، X_1 (pH)، X_1^2 (اثر مربعی مقدار جاذب)، $X_3 X_4$ (اثر متقابل غلظت محلول توریم (IV) - مقدار جاذب)، X_1^2 (اثر مربعی pH)، $X_2 X_3$ (اثر متقابل زمان - غلظت اولیه محلول توریم (IV))، $X_4 X_1$ (اثر متقابل pH - مقدار جاذب)، X_2^2 (اثر مربعی زمان)، X_1^2 (اثر مربعی غلظت اولیه محلول توریم (IV))، $X_3 X_4$ (اثر متقابل زمان - مقدار جاذب)، و $X_2 X_3$ (اثر متقابل pH - غلظت اولیه محلول توریم (IV)) است.

جدول ۳. نتایج تحلیل آماری مدل‌های مختلف برازش یافته بر پاسخ

منبع	مجموع مربعات	درجه‌ی آزادی	میانگین مربعی	مقدار F	مقدار P
متوسط ^(۱۱)	۵۸۵۳۰/۵۱	۱	۵۸۵۳۰/۵۱		
خطی	۲۰۰۲۶/۱۱	۴	۵۰۰۶/۵۳	۱۷/۶۲	<۰/۰۰۰۱
۲FI ^(۱۲)	۲۵۹۵/۲۰	۶	۴۳۲/۵۳	۱/۸۲	۰/۱۴۸۱
درجه‌ی دوم	۳۹۲۳/۵۴	۴	۹۸۰/۸۹	۲۵/۱۶	<۰/۰۰۰۱ پیشنهاد شده
درجه‌ی سوم	۴۹۸/۷۴	۸	۶۲/۳۴	۵/۰۷	۰/۰۲۲۸
باقی‌مانده ^(۱۳)	۸۶/۰۴	۷	۱۲/۲۹		



جدول ۴. جدول تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ درجه‌ی دوم برای ظرفیت جذب جاذب دوعاملی جلبک- مخمر برای توریم (IV)

منبع	مجموع مربعات	درجه‌ی آزادی	میانگین مربعی	مقدار F	مقدار P
مدل	۲۶۵۴۴٫۸۵	۱۴	۱۸۹۶٫۰۶	۴۸٫۶۴	< ۰٫۰۰۰۱
X_1	۲۴۴۸٫۴۵	۱	۲۴۴۸٫۴۵	۶۲٫۸۱	< ۰٫۰۰۰۱
X_2	۲۶۹۲٫۶	۱	۲۶۹۲٫۶	۶۹٫۰۷	< ۰٫۰۰۰۱
X_3	۶۰۵۴٫۷۳	۱	۶۰۵۴٫۷۳	۱۵۵٫۳۱	< ۰٫۰۰۰۱
X_4	۸۸۳۰٫۳۳	۱	۸۸۳۰٫۳۳	۲۲۶٫۵۱	< ۰٫۰۰۰۱
X_1^2	۸۷۴٫۰۹	۱	۸۷۴٫۰۹	۲۲٫۴۲	۰٫۰۰۰۳
X_2^2	۴۰۵٫۵۴	۱	۴۰۵٫۵۴	۱۰٫۴۰	۰٫۰۰۵۷
X_3^2	۳۲۸٫۳۶	۱	۳۲۸٫۳۶	۸٫۴۲	۰٫۰۱۰۸
X_4^2	۱۸۱۸٫۴۶	۱	۱۸۱۸٫۴۶	۴۶٫۶۵	< ۰٫۰۰۰۱
$X_2 X_1$	۱۲۷٫۸۶	۱	۱۲۷٫۸۶	۳٫۲۸	۰٫۰۹۰۲
$X_3 X_1$	۲۶۱٫۹۳	۱	۲۶۱٫۹۳	۶٫۷۲	۰٫۰۲۰۴
$X_4 X_1$	۴۳۸٫۵۱	۱	۴۳۸٫۵۱	۱۱٫۲۵	۰٫۰۰۴۴
$X_3 X_2$	۴۸۹٫۳۷	۱	۴۸۹٫۳۷	۱۲٫۵۵	۰٫۰۰۳۰
$X_4 X_2$	۳۲۴٫۰	۱	۳۲۴٫۰	۸٫۳۱	۰٫۰۱۱۴
$X_4 X_3$	۹۵۳٫۵۳	۱	۹۵۳٫۵۳	۲۴٫۴۶	۰٫۰۰۰۲
باقی مانده	۵۸۴٫۷۷	۱۵			
عدم برازش	۵۰۷٫۱۳	۱۰		۳٫۲۷	۰٫۰۱۰۸
خطای خالص	۷۷٫۶۵	۵			
$R^2 = ۰٫۹۷۸۴$		$R^2_{\text{تعديل شده}} = ۰٫۹۵۸۳$			

بر اساس داده‌های جدول ۵، عدم برازش مدل (چندجمله‌ای درجه دوم) کاهشدهنده غیرمعنی دار است. مقدار بالای R^2 و تعدیل شده R^2 برای مدل چندجمله‌ای درجه‌ی دوم کاهشدهنده نشان از برازش خوب آن دارد. هم‌چنین سطح معنی‌داری کوچک‌تر از ۰٫۰۰۰۱ برای مدل چندجمله‌ای درجه‌ی دوم کاهشدهنده بیان‌کننده‌ی قدرت بالای مدل در پیش‌بینی است [۳۸]. در شکل ۱، داده‌های حاصل از تخمین مدل با داده‌های تجربی مقایسه شده است. این نمودار بیان‌کننده‌ی آن است که مدل می‌تواند تغییرهای کلی را در محدوده‌ی مقادیر مطالعه شده توضیح دهد. با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله‌ی زیر که نشان‌دهنده‌ی ارتباط تجربی میان ظرفیت جذب جاذب دوعاملی جلبک- مخمر برای توریم (IV)، و متغیرهای آزمایش به صورت کدگذاری شده است، به دست آمد:

$$Y = -150.31 + 56.72X_1 + 0.549X_2 + 0.41X_3 - 5.73X_4 + 0.65X_1X_2 - 4.65X_1X_3 + 2.08 \times 10^{-2}X_2X_3 - 0.94X_2X_4 - 0.11X_3X_4 - 5.564X_1^2 - 2.13 \times 10^{-2}X_2^2 - 1.85 \times 10^{-4}X_3^2 + 6.433X_4^2 \quad (3)$$

مدل‌ها و عبارتهایی که سطح معنی‌داری آن‌ها از ۰٫۰۵ کم‌تر است، از لحاظ آماری می‌توانند داده‌ها را با خطای کم‌تر از ۵٪ پیش‌بینی کنند [۳۸]. عبارتهایی که سطح معنی‌داری آن‌ها از ۵٪ بیش‌تر است، وارد مدل نمی‌شوند. هرچه سطح معنی‌داری یک عبارت، کوچک‌تر باشد، معنی‌داری آن عبارت در مدل بیش‌تر خواهد بود [۳۹]. با حذف عامل نامشخص X_2X_1 و عوامل کم‌اثر مدل درجه‌ی دوم، مدل کاهشدهنده به دست آمد. تحلیل واریانس مدل کاهشدهنده در جدول ۵ ثبت شده است.

برای بررسی صحت مدل، معمولاً از ضریب تعیین $(R^2)^{(14)}$ و آزمون عدم برازش (15) استفاده می‌شود. معنی‌دار بودن عدم برازش برای یک مدل بیان‌کننده‌ی آن است که نقاط به خوبی اطراف مدل قرار نگرفته‌اند و نمی‌توان از مدل برای پیش‌بینی مقدار متغیرهای تابع استفاده کرد. بنابراین با عدم برازش غیرمعنی‌دار می‌توان دریافت که مدل، به خوبی می‌تواند بر داده‌های مورد بررسی برازش شود. از نظر آماری مدلی مناسب است که دارای عدم برازش غیرمعنی‌دار و بالاترین مقدار ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده (16) (تعدیل شده R^2) باشد. بنابراین هرچه مقدار R^2 به یک نزدیک‌تر شود، قدرت مدل در توصیف تغییر پاسخ به صورت تابعی از متغیرهای مستقل بیش‌تر است.



جدول ۵. جدول تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ درجه‌ی دوم کاهیده برای ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV)

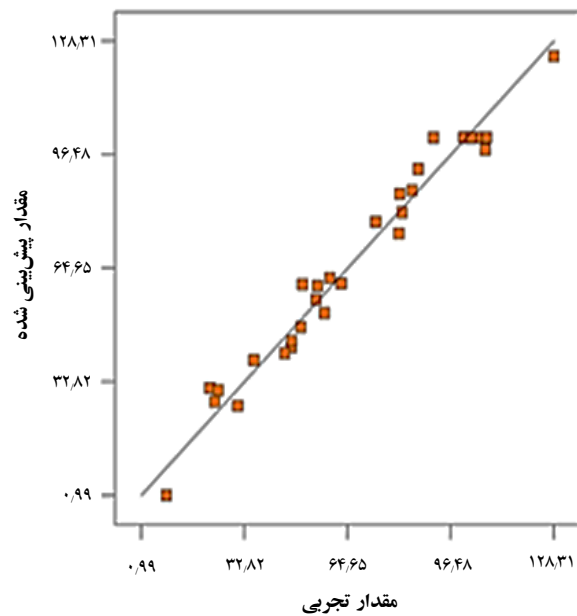
منبع	مجموع مربعات	درجه‌ی آزادی	میانگین مربعی	F مقدار	P مقدار
مدل	۲۶۴۱۷,۰۰	۱۳	۲۰۳۲,۰۸	۴۵,۶۲	< ۰,۰۰۰۱
X_1	۲۴۴۸,۴۵	۱	۲۴۴۸,۴۵	۵۴,۹۷	< ۰,۰۰۰۱
X_2	۲۶۹۲,۶	۱	۲۶۹۲,۶	۶۰,۴۵	< ۰,۰۰۰۱
X_3	۶۰۵۴,۷۳	۱	۶۰۵۴,۷۳	۱۳۵,۹۴	< ۰,۰۰۰۱
X_4	۸۸۳۰,۳۳	۱	۸۸۳۰,۳۳	۱۹۸,۲۶	< ۰,۰۰۰۱
X_1^2	۸۷۴,۰۹	۱	۸۷۴,۰۹	۱۹,۶۳	۰,۰۰۰۳
X_2^2	۴۰۵,۵۴	۱	۴۰۵,۵۴	۹,۱۱	۰,۰۰۵۷
X_3^2	۳۲۸,۳۶	۱	۳۲۸,۳۶	۷,۳۷	۰,۰۱۰۸
X_4^2	۱۸۱۸,۴۶	۱	۱۸۱۸,۴۶	۴۰,۸۳	< ۰,۰۰۰۱
$X_3 \cdot X_1$	۲۶۱,۹۳	۱	۲۶۱,۹۳	۵,۸۸	۰,۰۲۰۴
$X_4 \cdot X_1$	۴۳۸,۵۱	۱	۴۳۸,۵۱	۹,۸۵	۰,۰۰۴۴
$X_3 \cdot X_2$	۴۸۹,۳۷	۱	۴۸۹,۳۷	۱۰,۹۹	۰,۰۰۳۰
$X_4 \cdot X_2$	۳۲۴,۰	۱	۳۲۴,۰	۷,۲۷	۰,۰۱۱۴
$X_4 \cdot X_3$	۹۵۳,۵۳	۱	۹۵۳,۵۳	۲۱,۴۱	۰,۰۰۰۲
باقی مانده	۷۱۲,۶۳	۱۶	۴۴,۵۴		
عدم برازش	۶۳۴,۹۸	۱۱	۵۷,۷۳	۳/۲۷	۰/۰۷۹۳
خطای خالص	۷۷,۶۵	۵	۱۵,۵۳		

$R^2 = ۰,۹۷۳۷$ $R^2_{\text{تعدیل شده}} = ۰,۹۵۲۴$

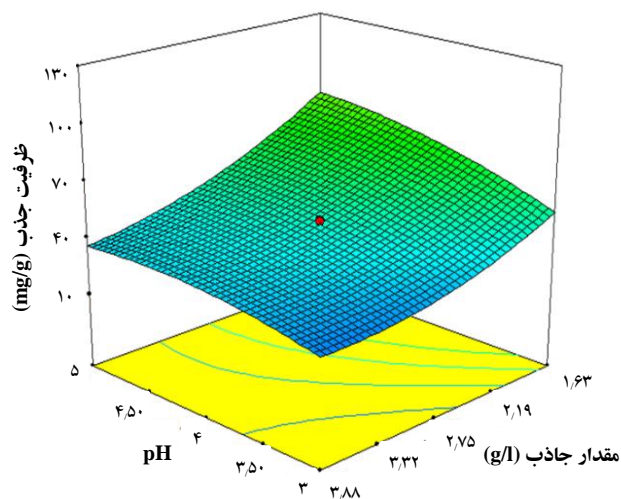
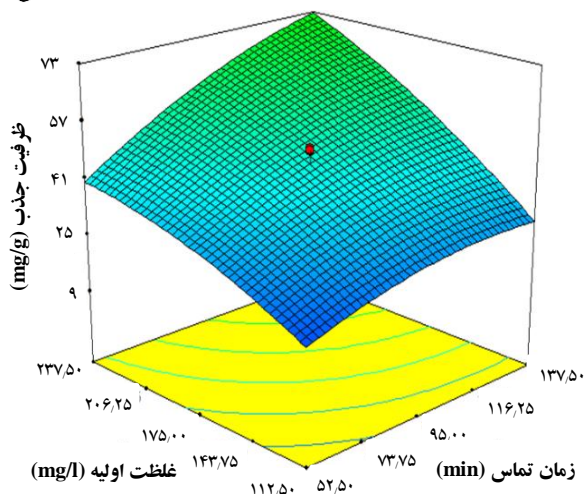
۲.۳ تأثیر متغیرهای عملیاتی بر ظرفیت جذب (پاسخ)

۱.۲.۳ اثر pH محلول - مقدار جاذب

اثر pH اولیه‌ی محلول - مقدار جاذب، در غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV) و زمان ثابت (به ترتیب، برابر با ۱۷۵ mg/l و ۹۵ min) بر ظرفیت جاذب دو عاملی جلبک - مخمر در جذب توریم (IV) در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب با افزایش pH محلول از ۳ به ۵ می‌یابد. تحت شرایط اسیدی، مقدار زیادی H^+ و یا H_3O^+ در محیط وجود دارد که با یون‌های توریم (IV) برای پیوستن به جایگاه‌های پیوندی فعال روی سطح زیست توده رقابت می‌کنند. با افزایش pH، از مقدار H^+ و H_3O^+ کاسته شده و بر میزان جذب Th^{4+} ، که یون غالب است، افزوده می‌شود. کاهش ظرفیت جذب در pH‌های بالاتر از ۵ را می‌توان براساس تشکیل گونه‌های مختلف توریم با میل ترکیبی کم‌تر، از قبیل $Th(OH)^{3+}$ ، $Th(OH)_2^{2+}$ ، $Th(OH)_3^{+}$ و $Th_2(OH)_6^{4+}$ و $Th_6(OH)_{15}^{9+}$ توجیه نمود [۴۰-۴۲].



شکل ۱. مقایسه‌ی مقادیر تجربی ظرفیت جذب با مقادیر پیش‌بینی شده‌ی مدل.



شکل ۳. رابطه‌ی بین زمان تماس- غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) و ظرفیت جذب جاذب دو عاملی جلبک- مخمر برای توریم (IV).

شکل ۲. رابطه‌ی بین pH محلول- مقدار جاذب و ظرفیت جذب جاذب دو عاملی جلبک- مخمر برای توریم (IV).

هم‌چنین شکل ۳، زمان رسیدن به تعادل در غلظت ۲۳۷/۵ mg/l را ۱۳۷/۵ min به دست می‌دهد که با کاهش غلظت از ۲۳۷/۵ به ۱۱۲/۵ کاهش یافته و به حدود ۸۰ min می‌رسد. دلیل این که کاهش غلظت محلول به تعادلی سریع‌تر منجر می‌شود را می‌توان این‌گونه توضیح داد که در غلظت‌های پایین، تعداد یون‌های توریم (IV) موجود در محلول محدود بوده و در نتیجه در زمان کوتاهی جذب جاذب می‌شوند. البته در این حالت، اشباع کامل جاذب صورت نگرفته و فقط با جذب یون‌های با تعداد محدود بر روی سطح جاذب، یون توریم (IV) دیگری در محلول باقی نمی‌ماند تا جذب جاذب شود. با افزایش بیش از حد غلظت (در ورای مقدار بهینه‌ی غلظت) زمان تعادل کاهش می‌یابد. دلیل آن را می‌توان تجمع زیاد یون‌های توریم (IV) در اطراف جاذب و افزایش شانس برخورد یون توریم (IV) با آن دانست. بنابراین در این حالت به نظر می‌رسد عامل تعیین‌کننده‌ی زمان تعادل، ظرفیت جاذب است، این در حالی است که به نظر می‌رسد در غلظت‌های پایین عامل تعیین‌کننده‌ی زمان تعادل غلظت محلول یون توریم (IV) است [۴۳، ۴۴].

۳.۲.۳ اثر مقدار جاذب- غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV) در شکل ۴، اثر غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV)- مقدار جاذب بر روی ظرفیت جذب جاذب برای توریم در pH و زمان تماس ثابت (به ترتیب، برابر با ۵ و ۹۵ min) نشان داده شده

هم‌چنین ظرفیت جذب، با افزایش مقدار جاذب از ۱/۶۳ به ۳/۸۸، کاهش پیدا می‌کند و بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب برای غلظت اولیه‌ی ۲۳۷/۵ mg/l و زمان تماس ۹۵ min برابر ۸۳/۸۴ mg/g به دست می‌آید.

۳.۲.۳ اثر زمان تماس- غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)

در شکل ۳، اثر غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)- زمان تماس بر ظرفیت جذب جاذب دو عاملی جلبک- مخمر برای توریم (IV) در pH و مقدار جاذب ثابت (به ترتیب، ۴/۰ و ۲/۷۵ g/l)، نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت در گستره‌ی غلظتی ۱۱۲/۵ تا ۲۳۷/۵ mg/l، ظرفیت جذب جاذب برای یون توریم (IV) افزایش می‌یابد. شیب تند نمودار در زمان‌های کم‌تر و کاهش این شیب با گذشت زمان حاکی از آن است که آهنگ جذب توریم (IV) در دقایق آغازین واکنش، بیش‌تر بوده، با گذشت زمان از شدت جذب کاسته شده، و به مقدار ثابتی رسیده است.

آهنگ بالای جذب در زمان‌های کم، ناشی از این واقعیت است که در دقایق آغازین فرایند جذب، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین جاذب و محلول و در نتیجه نیروی محرکه‌ی انتقال جرم و سرعت جذب به دلیل خالی بودن اکثر جایگاه‌های فعال زیاد بوده است و با گذشت زمان و پُر شدن تدریجی جایگاه‌ها کاهش می‌یابد. در طراحی واحدهای صنعتی سرعت جذب بالا، امکان طراحی رآکتور کم‌حجم و با بازدهی اقتصادی بالاتر را فراهم می‌کند.



۳.۳ بهینه‌سازی جذب با استفاده از درجه‌ی مطلوبیت^(۱۷)

رسیدن به بیشینه مقدار جذب، هدف تقریباً همه‌ی واحدهای جذب است. بنابراین، در این مرحله از مطالعه، بهینه‌سازی متغیرهای فرایندی برای رسیدن به حداکثر مقدار ظرفیت جذب، به کمک تابع مطلوبیت انجام شد. ابتدا مقادیر پاسخ، به مقادیر مطلوبیت که در محدوده‌ی ۰ تا ۱ قرار دارند تبدیل شدند. مقدار ۱ بیان‌کننده‌ی این است که مقدار پاسخ به دست آمده بسیار به هدف نزدیک و مقدار صفر بیان‌کننده‌ی دور بودن آن از هدف است. شرایط عملیاتی بهینه، با استفاده از روش بهینه‌سازی عددی^(۱۸) جستجو شد. برای این منظور، ابتدا هدف بهینه‌سازی مشخص، و سطوح پاسخ و متغیرهای مستقل تنظیم شد و سپس با استفاده از شیوه‌ی تنظیم دقیق^(۱۹)، بهترین پاسخ‌ها به دست آمدند [۳۷، ۳۹]. در جدول ۶، دامنه‌ی تغییر هر یک از متغیرهای مستقل و هدف نهایی از این بهینه‌سازی که رسیدن به حداکثر مقدار ظرفیت جذب (q) بود، ثبت شده است.

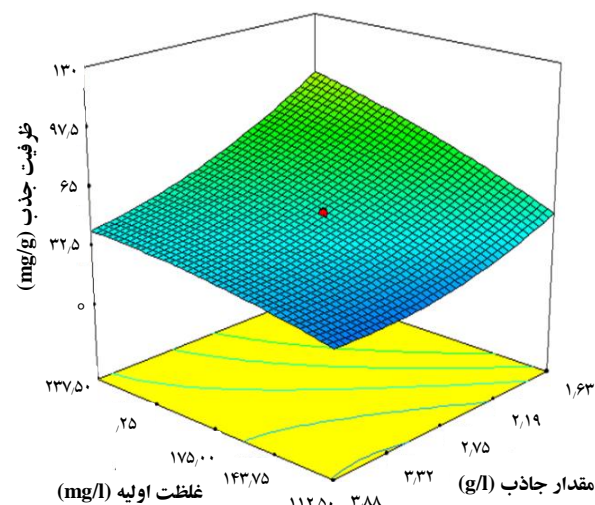
در شرایط در نظر گرفته شده، نرم‌افزار مقادیر مختلفی را برای pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی و مقدار جذب، که توانایی ارائه‌ی بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب (q_{max}) را داشته‌اند، محاسبه کرد. شکل ۵ یکی از این شرایط بهینه را که در آن ظرفیت جذب بیشینه است، نشان می‌دهد. براساس شکل ۵، شرایط بهینه برای جذب توریم (IV) از محلول‌های آبی با زیست‌جاذب دوعاملی جلبک- مخمر به صورت pH برابر با ۵، زمان تماس ۱۳۷/۵ min، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) برابر با ۲۳۷/۵ mg/l و مقدار جذب ۱/۶۳ g/l تعیین شد. تحت این شرایط ظرفیت جذب بیشینه‌ی جاذب برای یون فلزی توریم (IV) برابر با ۱۲۸/۸۲ تعیین شد که میزان خطای آن با مقدار تجربی (۱۳۷/۷) تنها در حدود ۶٪ است.

جدول ۶. انتخاب دامنه‌ی تغییرات متغیرها و مشخص کردن تابع هدف برای بهینه‌سازی

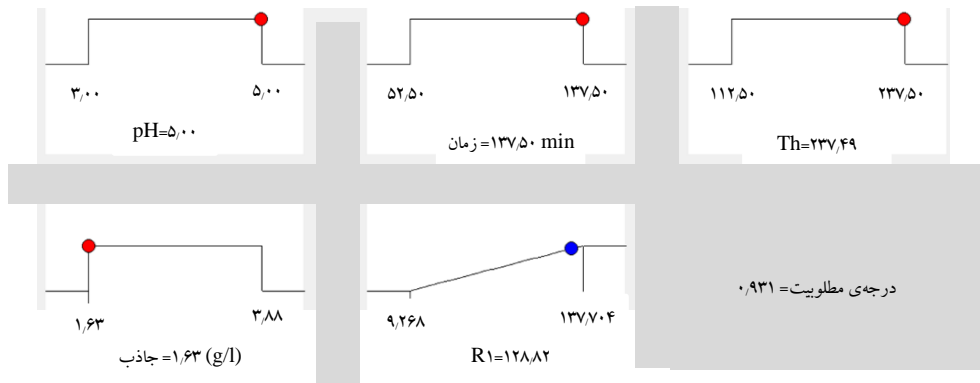
متغیر مستقل	هدف	حد پایین	حد بالا
pH اولیه‌ی محلول	در محدوده بودن	۳،۰	۵
زمان تماس	در محدوده بودن	۵۲،۵	۱۳۷،۵
غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)	در محدوده بودن	۱۱۲،۵	۲۳۷،۵
مقدار جاذب	در محدوده بودن	۱،۶۲۵	۳،۸۷۵
ظرفیت جذب (mg/g)	بیشینه کردن	۹،۲۶۸	۱۳۷،۷۴

است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار جاذب، کاهش ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV) را در پی دارد. یافته‌ها با در نظر گرفتن ناهمگنی انرژی سطح جاذب به دلیل وجود «مراکز فعال» تفسیر می‌شوند. سطح جاذب از جایگاه‌های ناهمگون با طیفی از انرژی‌های بستگی تشکیل شده است. جذب، ابتدا روی مراکز فعال‌تر صورت می‌گیرد که به سرعت با جذب یون‌های توریم (IV) اشباع می‌شوند، و این به یک مقدار بزرگ‌تر q می‌انجامد. با اشباع شدن مراکز فعال‌تر، یک مقدار اضافی انرژی برای تضمین تثبیت یون فلزی روی مراکز کم‌فعال‌تر ضروری است. در نتیجه، دسترس‌پذیری جایگاه‌های انرژی-بالا با افزایش در تعداد جایگاه‌های انرژی-پایین اشغال شده، کاهش می‌یابد که این، به یک مقدار کوچک‌تر q منجر می‌شود [۴۵]. از شکل ۴، مقدار بهینه‌ی جاذب ۱/۶۳ mg/g و ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV) در محلول آبی در شرایط pH برابر با ۴ و در مدت زمان ۹۵/۴۸ mg/g، ۹۵ min تعیین شد.

همان‌گونه که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) از ۱۱۲/۵ به ۲۳۷/۵ mg/l افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که می‌توان علت افزایش ظرفیت جذب در اثر افزایش غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV) را ناشی از افزایش اختلاف پتانسیل بین محلول و جاذب و در نتیجه نیروی محرکه‌ی انتقال جرم دانست. بنابراین با ایجاد اختلاف پتانسیل شیمیایی بین محلول و جاذب، می‌توان به جذب بهتری دست یافت.



شکل ۴. رابطه‌ی بین مقدار جاذب- غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV) و ظرفیت جذب جاذب دوعاملی جلبک- مخمر برای توریم (IV).



شکل ۵. مقادیر بهینه‌سازی مدل برای متغیرها به منظور رسیدن به بیشترین مقدار ظرفیت جذب.

۴.۳ مدل‌های سینتیکی

که در آن، $k_{r,ads}$ ثابت سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی دوم برحسب میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه $[mg/(g.min)]$ است. معادله‌ی مدل سینتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای می‌تواند چنین نوشته شود [۲۵]:

$$q_t = k_{pi} t^{(1/2)} + C \quad (۶)$$

که در آن، C ثابت نفوذ درون‌ذره‌ای برحسب میلی‌گرم بر گرم، و k_{pi} ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای برحسب $mg/(g.min^{1/2})$ است. آزمایش‌های بررسی سینتیک جذب در شرایط غلظت اولیه‌ی 237.5 mg/l محلول توریم، pH برابر با ۵، مقدار جاذب 1.63 g/l ، دمای 25°C و در بازه‌ی زمانی ۵ تا 240 min طراحی و اجرا شدند. پارامترهای سینتیکی مدل شبه‌مرتبه‌ی اول، مدل شبه‌مرتبه‌ی دوم، و مدل نفوذ درون‌ذره‌ای از رسم داده‌های تجربی برحسب زمان محاسبه، و در جدول ۷ ثبت شده است. از مقایسه‌ی ضریب تعیین (R^2) نتیجه می‌شود که جذب زیستی یون‌های توریم (IV) با زیست‌جاذب دوعاملی جلبک- مخمر از مدل شبه‌مرتبه‌ی دوم پیروی می‌کند. و این یعنی جذب یون‌های توریم (IV) با مربع تعداد جایگاه‌های پیوندی فعال اشغال نشده متناسب است. علاوه بر این، مدل سینتیکی شبه‌مرتبه‌ی اول نسبت به مدل نفوذ درون‌ذره‌ای از انطباق بیش‌تری با داده‌های تجربی برخوردار است. عدم تطابق داده‌های تجربی با مدل نفوذ درون‌ذره‌ای بیان‌کننده‌ی این است که سرعت فرایند جذب توریم بر روی زیست‌جاذب دوعاملی جلبک- مخمر، با برهم‌کنش بین یون‌های توریم (IV) و زیست‌جاذب، و نه مقاومت انتقال جرم درون‌ذره‌ای، کنترل می‌شود.

مطالعه‌ی داده‌های سینتیکی فرایند جذب که براساس نفوذ مولکولی و یا واکنش شیمیایی است، برای مدل‌سازی فرایند جذب بسیار مفید است و اطلاعاتی را در ارتباط با مرحله(ها)ی کنترل‌کننده‌ی سرعت واکنش جذب به دست می‌دهد. در مدل سینتیکی شبه‌مرتبه‌ی اول فرض می‌شود که شدت پُر شدن جایگاه‌های پیوندی متناسب با تعداد جایگاه‌های خالی است. شکل خطی معادله‌ی مدل سینتیکی شبه‌مرتبه‌ی اول این است [۴۶]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ads} t}{2.303} \quad (۴)$$

که در آن، q_e و q_t ، به ترتیب، ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب در زمان $t(\text{min})$ جاذب برای توریم (IV) برحسب میلی‌گرم بر گرم، ثابت سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی اول برحسب معکوس دقیقه است.

مدل سینتیکی شبه‌مرتبه‌ی دوم برای پیش‌بینی رفتار سینتیکی جذب مناسب است که در آن جذب شیمیایی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت است. فرض حاکم بر این مدل آن است که سرعت پُر شدن جایگاه‌های پیوندی متناسب با توان ۲ تعداد جایگاه‌های خالی است. معادله‌ی ریاضی مدل سینتیکی شبه‌مرتبه‌ی دوم این است [۴۷]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{r,ads} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۵)$$



جدول ۷. پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های فلزی توریم (IV)

نفوذ درون ذره‌ای		شبه مرتبه‌ی دوم			شبه مرتبه‌ی اول			
R^2	C	k_{pi} (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_T (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})
۰٫۹۰۳	۱۸٫۸۹	۹٫۵۴	۰٫۹۴۲۱	۱۴۰٫۴۱	$۵٫۳ \times ۱۰^{-۵}$	۰٫۹۱۶۱	۱۳۸٫۳۱	۰٫۰۵۶

۵.۳ مدل‌های هم‌دمای جذب

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_f \quad (9)$$

که در آن، k_f ظرفیت جذب $(\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n}$ ، و n شدت جذب است. از مقدار n ، مناسب بودن یا نبودن جاذب برای جذب یون فلزی برداشت می‌شود، به طوری که مقدار بین ۱ و ۱۰ این ثابت، نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون فلزی است.

مدل هم‌دمای تمکین حاوی یک ضریب است که اندرکنش بین جاذب و ذرات جذب‌شونده را به وضوح نشان می‌دهد [۴۹]. بیان ریاضی مدل هم‌دمای تمکین به قرار زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T \cdot C_e) \quad (10)$$

با در نظر گرفتن $B_T = RT/b$ ، شکل خطی هم‌دمای تمکین این است:

$$q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln C_e \quad (11)$$

که در آن، k_T برحسب لیتر بر میلی‌گرم و معادل ثابت پیوند مرتبط با انرژی بیشینه‌ی پیوند، b برحسب ژول بر مول و ثابت هم‌دمای تمکین، و ثابت B_T (بدون یکا) متناسب با گرمای جذب سطحی است.

داده‌های تعادلی جذب توریم (IV) به دست آمده با زیست‌جاذب دو‌عاملی جلبک و مخمرنان در شرایط دمایی ۲۵°C ، غلظت اولیه‌ی $۲۳۷٫۵ \text{ mg/l}$ محلول توریم، pH برابر با ۵، مقدار $۱٫۶۳ \text{ g/l}$ جاذب و زمان ماند $۱۳۷٫۵ \text{ min}$ ، با سه مدل هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مدل‌سازی شد. ثابت‌های این هم‌دماها در جدول ۸ درج شده‌اند.

هم‌دماهای جذب، مقدار تعادلی ماده‌ی جذب شده به ازای یکای جرم جاذب (ظرفیت جذب) را به صورت تابعی از غلظت تعادلی یون فلزی در محلول در دمای ثابت نشان می‌دهند. در این مدل‌ها، برای پیش‌بینی و تعیین عملکرد جاذب، داده‌های تعادلی باید با هم‌دماهای جذب به خوبی برازش شوند. از کاربردی‌ترین این مدل‌ها در سیستم‌های تک‌جزئی، مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین است.

در مدل لانگمویر، پیوند سطحی، حاصل‌کنش نیروهای فیزیکی است و از این‌رو جذب تنها به صورت تک‌لایه انجام می‌شود. نیز فرض بر این است که همه‌ی جایگاه‌ها از میل کششی برابر برخوردارند. بیان ریاضی مدل لانگمویر این است [۴۸]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (7)$$

که در آن q_{\max} ظرفیت جذب بیشینه، و K_L ثابت تعادل جذب یا ثابت جذب لانگمویر برحسب لیتر بر میلی‌گرم است. یکی از مشخصات مهم مدل لانگمویر، پارامتر تعادلی R_L است:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

که در آن، C_0 غلظت اولیه‌ی یون فلزی برحسب میلی‌گرم بر لیتر است. مقدار بین صفر و یک R_L ، نشانه‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون فلزی، و مقدار بزرگ‌تر از یک آن، به معنی تمایل پایین جاذب به جذب یون فلزی مورد نظر است.

در مدل فروندلیچ فرض می‌شود که ابتدا جایگاه‌های قوی‌تر پیوندی پُر می‌شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان اشغال‌شدگی جایگاه‌ها کاهش می‌یابد. مدل فروندلیچ دربرگیرنده‌ی جذب چندلایه برای سطح‌های ناهمگن، و معادله‌ی غیرخطی آن به قرار زیر است [۴۷]:



جدول ۸. پارامترهای هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب توریم (IV) بر روی جاذب دو عاملی جلبک- مخمر

هم‌دمای تمکین			هم‌دمای فروندلیچ			هم‌دمای لانگمویر		
R^2	K_T	b	R^2	n	K_F	R^2	K_L	q_{max}
۰٫۹۸۸۸	۰٫۲۱	۶۴٫۰۵۶	۰٫۹۴۹۱	۰٫۳۵۸۷	۱۵٫۸۸	۰٫۹۹۰۸	۰٫۰۶۷	۱۴۲٫۸۶

که در آن، a_s و a_e ، به ترتیب، فعالیت فلز جذب شده در جاذب و فعالیت فلز باقی‌مانده در محلول در حالت تعادل، γ_s و γ_e ، به ترتیب، ضریب فعالیت فلز جذب شده در جاذب و ضریب فعالیت فلز موجود در محلول در حالت تعادل، C_s غلظت فلز جذب شده در جاذب، و C_e غلظت تعادلی فلز در محلول است. اگر غلظت فلز در محلول به سمت صفر میل کند آن‌گاه:

$$k_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (14)$$

ثابت تعادل ترمودینامیکی k_c با دما تغییر می‌کند. روش‌های مختلفی برای محاسبه k_c وجود دارد. از رسم نمودار C_s/C_e بر حسب C_e در دماهای مختلف، یک خط راست به دست می‌آید که عرض از مبدأ آن، ثابت تعادل ترمودینامیکی k_c در دمای مورد نظر را به دست می‌دهد. می‌توان k_L ، ثابت هم‌دمای لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌مول را مساوی k_c قرار داد [۴۷].

تغییرات انتالپی و تغییرات آنتروپی جذب با استفاده از روش مبتنی بر نمودار وانتروف تعیین می‌شود [۵۰]:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

که در آن، ΔH و ΔS ، به ترتیب، از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln k_c$ بر حسب معکوس دما به دست می‌آید.

به منظور بررسی اثر دما بر فرایند جذب توریم (IV) با جاذب دو عاملی جلبک- مخمر، آزمایش جذب تحت شرایط بهینه‌ی pH برابر با ۵، غلظت اولیه‌ی ۲۳۷٫۵ mg/l محلول توریم (IV)، زمان تماس ۲۵ و ۳۵ و ۴۵°C طراحی و اجرا شد. یافته‌ها در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب جاذب برای توریم (IV) با افزایش دما، افزایش می‌یابد. این افزایش، حاکی از گرماگیر بودن فرایند جذب زیستی توریم (IV) بر روی جاذب دو عاملی جلبک- مخمر است.

با توجه به ضرایب تعیین به دست آمده مشخص شد که مدل لانگمویر انطباق بهتری با داده‌های تجربی دارد که این به معنی تک‌لایه‌ای بودن فرایند جذب است. علاوه بر این، ظرفیت جذب بیشینه‌ی پیش‌بینی شده به وسیله‌ی این مدل (q_{max})، در دمای ۲۵°C معادل ۱۴۲٫۸۶ mg/g است که مطابقت مناسبی با مقدار تجربی دارد. با توجه به غلظت محلول توریم (IV) در این مطالعه (در محدوده‌ی بین ۵۰ تا ۳۰۰ mg/l)، مقدار R_L برای جذب توریم (IV) در محدوده‌ی بین ۰٫۱ تا ۰٫۰۲ به دست آمد. بنابراین جذب توریم (IV) با جاذب دو عاملی جلبک- مخمر مطلوب به نظر می‌رسد. هر چند مقدار ۰٫۹۴۹۱ ضریب تعیین برای هم‌دمای فروندلیچ بیان‌کننده‌ی برازش ضعیف داده‌ها با این مدل است، مقدار n_F هم‌دمای فروندلیچ حاکی از مطلوب بودن جاذب دو عاملی جلبک- مخمر برای جذب توریم (IV) است.

۶.۳ اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی نقش اساسی و مهمی در فرایند جذب دارند و می‌توانند اطلاعات مهمی در مورد سازوکار فرایند جذب و خودبه‌خودی بودن آن در اختیار ما قرار دهند. برای بررسی امکان‌پذیری و خودبه‌خودی بودن یک فرایند، هر دو عامل انرژی و آنتروپی باید در نظر گرفته شود. انرژی آزاد گیبس چنین به دست می‌آید:

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad (12)$$

که در آن، R ثابت عمومی گازها (۸٫۳۱۴ J/mol.K) و T دمای مطلق بر حسب کلوین، و k_c ثابت تعادل جذب است. ثابت تعادل k_c این است:

$$k_c = \frac{a_s}{a_e} = \frac{\gamma_s C_s}{\gamma_e C_e} \quad (13)$$



جدول ۹. کمیت‌های ترمودینامیکی فرایند جذب توریم (IV) بر روی

زیست‌جاذب دوعاملی جلبک- مخمر

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)		
			۲۹۸ K	۳۰۸ K	۳۱۸ K
زیست‌جذب دوعاملی	۷,۳۸۵	۰,۰۳۴۷	-۲,۹۵۵	-۳,۳۰۲	-۳,۶۴۹

مقدار مثبت ΔS نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد- محلول در طول فرایند جذب توریم (IV) است. این در صورتی است که تثبیت یون فلزی روی سطح جاذب از بی‌نظمی و یا آزادی آن می‌کاهد. باید توجه کرد که مقدار مثبت ΔS ممکن است مربوط به آزاد شدن آب آپوشی^(۲۰) در طول فرایند جذب باشد که باعث افزایش بی‌نظمی سیستم می‌شود [۵۱].

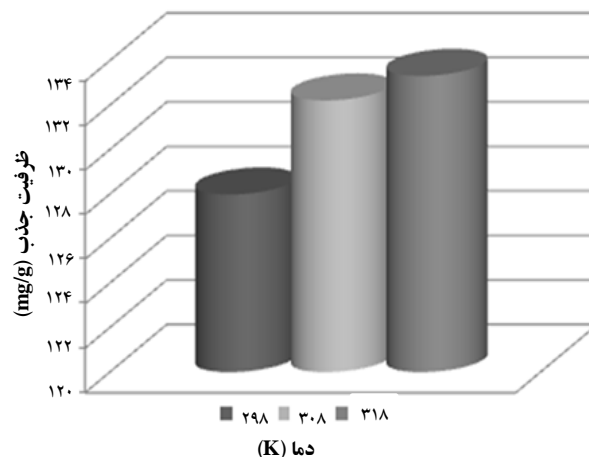
۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، توانایی و ظرفیت زیست‌جاذب دوعاملی جلبک سیستوسریا ایندیکا و مخمر نان ساکارومایسز سرویسیا برای جذب تعادلی و ناپیوسته‌ی تک‌جزئی توریم (IV) از محلول‌های آبی ارزیابی، و اثر عواملی چون pH اولیه‌ی محلول، غلظت اولیه‌ی محلول توریم (IV)، مقدار جاذب، و زمان تماس و هم‌چنین آثار متقابل این عوامل بر روی فرایند جذب زیستی توریم (IV) با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی بررسی شد.

یافته‌ها بیان‌کننده‌ی کارایی جاذب دوعاملی جلبک- مخمر برای جذب توریم از محلول‌های آبی است. ظرفیت جذب پیشینه‌ی پیش‌بینی شده با مدل بهینه (با مطلوبیت ۰,۹۳۱) در شرایط بهینه‌ی pH برابر با ۵، زمان تماس ۱۳۷,۵ min، غلظت اولیه‌ی محلول یون توریم (IV) ۲۳۷,۵ mg/l و مقدار جاذب ۱,۶۳ g/l، ۱۲۸,۸۲ mg/g به دست آمد.

بررسی سینتیک جذب توریم (IV) نشان‌دهنده‌ی سرعت بالای جذب در دقایق آغازین بود، که با گذشت زمان کاهش یافت. کاهش شیب با گذشت زمان حاکی از آن است که آهنگ جذب یون توریم (IV) در دقایق آغازین واکنش، بیش‌تر بوده است و با گذشت زمان از شدت جذب کاسته می‌شود و به مقدار ثابتی می‌رسد.

برآزش بهتر داده‌های تجربی جذب با مدل سینتیکی شبه‌مرتب‌ی دوم نسبت به دو مدل سینتیکی دیگر- شبه‌مرتب‌ی اول



شکل ۶. رابطه‌ی ظرفیت جذب زیست‌جاذب دوعاملی جلبک- مخمر برای توریم (IV) با دما.

داده‌های ترمودینامیکی در جدول ۹ ثبت شده‌اند. مقدار مثبت ΔH با نتیجه‌ی به دست آمده از شکل ۶ در توافق، و نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب است. مقدار منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔG ، به معنی خودبه‌خودی بودن فرایند جذب توریم (IV) در شرایط کاری به کار گرفته شده است. مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس، با افزایش دما منفی‌تر شده است که این موضوع، نشان‌دهنده‌ی میل بالای توریم (IV) به جذب شدن با جاذب دوعاملی جلبک- مخمر در دماهای بالاتر است.

سازوکار فرایند جذب را می‌توان با توجه به مقدار ΔG بررسی کرد. مقدار بین صفر تا -۲۰ kJ/mol، نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی و بین -۸۰ تا -۴۰۰ kJ/mol نشان‌دهنده‌ی جذب شیمیایی است. هم‌چنین مقادیر ΔG بین -۲۰ تا -۸۰ kJ/mol نشان‌دهنده‌ی این است که فرایند جذب انجام شده، ترکیبی از جذب‌های فیزیکی و شیمیایی است. علاوه بر ΔG ، ΔH نیز می‌تواند تعیین‌کننده‌ی سازوکار جذب باشد. از این دیدگاه، مقدار تغییر انتالپی فرایند جذب بین ۲ تا ۲۱ kJ/mol نشان‌دهنده‌ی جذب فیزیکی و بین ۸۰ تا ۲۰۰ kJ/mol نشان‌دهنده‌ی جذب شیمیایی است [۴۸]. با توجه به مقدار بین صفر و -۲۰ kJ/mol (ΔG جدول ۹)، می‌توان سازوکار جذب توریم را فیزیکی دانست. مقدار بین ۲ تا ۲۱ kJ/mol نیز ΔH نشان از جذب فیزیکی دارد.



مراجع

- [1] T.S. Anirudhan, S. Rijith, A.R. Tharun, Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **368** (2010) 13-22.
- [2] S. S. Ahluwalia, Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technol.* **08** (2007) 2243-2257.
- [3] 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** (2006) 434-441.
- [4] D. Park, Y.-S. Yun, J. Park, The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnol. Bioproc.* **15(1)** (2010) 86-102.
- [5] S. Ahluwalia, S. Goyal, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technol.* **08** (2007) 2243-2257.
- [6] S.K. Kazy, S.K. Das, P. Sar, Lanthanum biosorption by a pseudomonas species: equilibrium studies and chemical characterization, *J. Ind. Microbiol.* **33** (2006) 773-783.
- [7] ZR. Holan, B. Volesky, Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* **11** (1995) 235-250.
- [8] J.L. Gardea-Torresdey, MK. Becker-Hapak, LM. Hosea, DW. Darnall, Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1372-1378.
- [9] B. Volesky, Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton (1991).
- [10] S. Schiewer, B. Volesky, Biosorption processes for heavy metal removal. In: Lovley DR (ed) Environmental microbe-metal interactions. ASM Press, Washington, DC (2000).

و نفوذ درون ذره‌ای - نشان داد که جذب شیمیایی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت بوده، و سرعت پُرشدن جایگاه‌های پیوندی متناسب با توان ۲ تعداد جایگاه‌های خالی است. تطابق بهتر داده‌های تجربی با هم‌دمای لانگمویر نسبت به هم‌دمای فروندلیچ و تمکین نشان داد که جذب یون‌های توریم (IV) با مربع تعداد جایگاه‌های فعال پیوندی اشغال نشده، متناسب است. از طرف دیگر ظرفیت جذب پیشینه‌ی حاصل از هم‌دمای لانگمویر، 142.86 mg/l است که سازگاری خوبی با مقدار تجربی دارد.

اثر دما بر روی فرایند جذب توریم (IV) نشان داد که فرایند جذب گرماگیر، و مقدار منفی انرژی آزاد گیبس بیان‌کننده‌ی امکان‌پذیری و خودبه‌خودی بودن واکنش جذب است. منفی‌تر شدن آن با افزایش دما بیان‌کننده‌ی این واقعیت است که در دماهای بالاتر، عملیات جذب آسان‌تر انجام خواهد شد. مقدار مثبت انتالپی نیز بیان‌کننده‌ی گرماگیر بودن فرایند و مقدار مثبت آنتروپی حاکی از افزایش بی‌نظمی در طول مدت تماس فازهای جامد و مایع بود. مقادیر ΔG و ΔH برای واکنش جذب توریم (IV) به ترتیب، برابر -2.955 و 7.385 kJ/mol به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی فیزیکی بودن سازوکار جذب توریم (IV) است.

پی‌نوشت‌ها

1. Williams Irving
2. Microorganisms
3. Myrica Rubra Tannin
4. Mycobacterium Smegmatis
5. Ulva sp.
6. Sepiolite
7. Jania Rubens
8. Response Surface Methodology
9. Central Composite Design
10. P-Value
11. Mean
12. Two-Factor Interaction Model
13. Residual
14. Coefficient of Determination
15. Lack of Fitness
16. Adjusted-R²
17. Desirability
18. Numerical Optimization
19. Fine Tuning
20. Water of Hydration



- [11] R.H. Crist, JM. Martin, D. Carr, JR. Watson, HJ. Clarke, Interactions of metals Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) and protons with algae. 4. Ion exchange vs. adsorption models and a reassessment of Scatchard plots; ion exchange rates and equilibrium compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994)1859–1866.
- [12] S. Schiewer, B. Volesky, Modeling of the proton metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 3049–3058.
- [13] S. Schiewer, B. Volesky, Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 2921–2927.
- [14] J. Wang, C. Chen, Biosorbent for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* **27** (2009) 195–226.
- [15] A. Sari, M. Tuzen, Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* **160** (2008) 349–355.
- [16] ME. Mahmoud, AA. Yakout, MM. Osman, Dowex anion exchanger-loaded-baker's yeast as bi-functionalized biosorbents for selective extraction of anionic and cationic mercury(II) species. *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 1036–1044.
- [17] J. Wang, C. Chen C, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnol. Adv.* **24** (2006) 427–451.
- [18] N. Rangsayatorn, P. Pokethitiyook, ES. Upatham, GR. Lanza GR, Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. *Environ. Int.* **30** (2004) 57–63.
- [19] S. Marseaut, A. Debourg, P. Dostalek, J. Votruba, G. Kuncova, J. M. Tobin, A silica matrix biosorbent of cadmium, *International Biodeterioration & Biodegradation* **54** (2004.) 209–214.
- [20] W. Ngeontae, W. Aeungmaitrepirom, T. Tuntulani, Chemically modified silica gel with amino-thioamido-anthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II) and Cd(II) . *Talanta*, **71** (2007) 1075–1082.
- [21] D. Chaiko, JP. Kopasz, AJG. Ellison, Use of sol–gel systems for solid liquid separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 1071–1078.
- [22] AR. Cestari, C. Airoidi, Chemisorption on Thiol–Silicas: Divalent Cations as a Function of pH and Primary Amines on Thiol–Mercury Adsorbed. *J. Colloid. Interface. Sci.* **195** (1997) 338–347.
- [23] T. Akar, Z. Kaynak, S. Ulusoy, D. Yuvaci, G. Ozsari, ST. Akar, Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gelimmobilized waste biomass: biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode. *J. Hazard. Mater.* **163** (2009) 1134–1141.
- [24] H. Bagç, M. Lale, AR. Tuğrker, Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite. *Talanta* **47** (1998) 689–696.
- [25] D. Humelnicu, G. Drochioiu, K. Popa, Bioaccumulation of thorium and uranyl ions on *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **260** (2004) 291–293.
- [26] A. R. Keshtkar, M.A. Hassani, biosorption of thorium from aqueous solutions by Ca-pretreated brown algae *Cystoseria indica*, *Korean J. Chem. Eng.* **31**(2) (2014) 289-295.
- [27] X. Liao, L. Li, B. Shi, Adsorption recovery of thorium(IV) by *Myrica rubra* tannin and larch tannin immobilized onto collagen fibres. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **260** (2004) 619–625.
- [28] MAA. Aslani, M. Eral, S. Akyil, Separation of thorium from aqueous solution using silk fibroin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **238** (1998) 123–127.
- [29] Y. Andres, HJ. MacCordick, JC. Hubert, Bacterial biosorption and retention of thorium and uranyl cations by *Mycobacterium smegmatis*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **166** (1992) 431–440.
- [30] E.A. Bursali, M. Merdivan, M. Yurdakoc, Preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using low-cost abundantly available sorbent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **283** (2010) 471–476.
- [31] K. Inoue, H. Kawakita, K. Ohto, T. Oshima, H. Murakami, Adsorptive removal of uranium and thorium with a crosslinked persimmon peel gel. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **267** (2006) 435–442.



- [32] MG. Salinas-Pedroza, MT. Olgun, Thorium removal from aqueous solutions of Mexican erionite and X zeolite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **260** (2004) 115–118.
- [33] R. Donat, S. Aytas, Adsorption and thermodynamic behavior of uranium(VI) on Ulva sp.-Na bentonite composite adsorbent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **265** (2005) 107–114.
- [34] R. Donat, GK. Cilgi, S. Aytas, H. Cetisli, Thermodynamic parameters and sorption of U(VI) on ACSD. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **279** (2009) 271–280.
- [35] R. Donat, K. Esen, H. Cetisli, S. Aytas, Adsorption of uranium(VI) onto Ulva sp.-sepiolite composite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **279** (2009) 253–261.
- [36] C. Gok, D.A. Turkozu, S. Aytas, Removal of Th(IV) ions from aqueous solutions using bi-functionalized algae-yeast biosorbent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **287**(2) (2011) 533-541.
- [37] AC. Atkinson, AN. Donev, Optimum experimental design. Oxford University Press 5 (1992) 132-189.
- [38] RH. Myers, DC. Montgomery, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 2nd Ed. Wiley Pub Inc, New York (2002) 51-83.
- [39] K. Ravikumar, S. Krishnan, S. Ramalingam, KB, Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes Pigments* **72** (2007) 66-74.
- [40] Atlas of Eh-pH diagrams intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No. 419 (May 2005).
- [41] M. Wazne, X. Meng, G. P. Korfiatis, C. Christodoulatos, Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nano-crystalline titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* **136** (1) (2005) 47-52.
- [42] S. Saxena, M. Prasad, S. F. D'Souza, Radionuclide sorption onto low-cost mineral adsorbent, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **45** (2006) 9122–9128.
- [43] H. Jamali Armand, Z. Shamohamady Heydari, Effect of initial concentration on the adsorption yield and equilibrium of lead (II) from aqueous solution on rice husk, *J. of Environmental Science and Technology* **12** (1) (1389) 19-29.
- [44] M. Mohammadi Galehzan, S. Shamohammadi, Comparison of active carbon, sawdust, almond Shell and hazelnut shell adsorbent in removal of Nickel from aqueous environment, *J. of Water & Wastewater* **24**(3) (1392) 71-79.
- [45] X.P. Liao, B. Shi, Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* **39** (2005) 4628–4632.
- [46] H.K. Boparai, M. Joseph, D.M. O'Carroll, Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* **186**(1) (2011) 458-465.
- [47] S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the plam tree, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* **4** (2007) 11-17.
- [48] A. Jalil, Aishah, Triwahyono, Sugeng, Adam, S. Hazirah, Rahim, N. Diana, A. Aziz, M. Arif, H. Hairom, N. Hanis, M. Razali, N. Aini, A. Z. Abidin, Mahani, A. Mohamadiah, M. Khairu, Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. *J. Hazard. Mater.* **181**(1) (2010) 755-762.
- [49] M. Mohammadi, A. J. Hassani, A. R. Mohamed, G. D. Najafpour, Removal of rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: adsorption and kinetic studies. *J. Chem. Eng. Data* **55**(12) (2010) 5777-5785.
- [50] M.C. Palmieri, B. Volesky, O. Garcia, Biosorption of lanthanum using Sargassum Fluitans in batch system, *Hydrometallurgy* **67** (2002) 31-36.
- [51] I. Ghodbane, O. Hamdaoui, Removal of mercury(II) from aqueous media using eucalyptus bark: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* **160** (2008) 301–309.

