



## بررسی جذب زیستی توریم از محلول‌های آبی توسط جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکای اصلاح شده به روش زانتاسیون

مه‌رناز مفرس<sup>۱</sup>، علیرضا کشتکار\*<sup>۲</sup>، سیدمحمدعلی موسویان<sup>۱</sup>

۱. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵، تهران - ایران

۲. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران

**چکیده:** توانایی جلبک سیستوسیرا اندیکای اصلاح شده به روش زانتاسیون، در جذب زیستی یون‌های توریم (IV) از محلول‌های آبی در روش ناپیوسته بررسی شد. اثر سه متغیر مستقل فرایند شامل pH (۲-۶)، غلظت اولیه‌ی یون فلزی ( $50 \text{ mg L}^{-1}$  تا  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ) و مقدار جاذب ( $0.5 \text{ g L}^{-1}$  تا  $2.5 \text{ g L}^{-1}$ ) با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) براساس طرح مرکب مرکزی (CCD) مورد ارزیابی قرار گرفت. اعتبار مدل درجه‌ی دوم با استفاده از تحلیل واریانس مانند مقدار کم ارزش-P، مقدار بالای ارزش-F و ضریب رگرسیون بالا تأیید شد. نتیجه‌های بهینه‌سازی نشان داد که میزان جذب توریم (IV) تحت شرایط بهینه (pH ۳.۳۱، غلظت اولیه‌ی  $250 \text{ mg L}^{-1}$  و مقدار جاذب  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ )  $230.628 \text{ mg g}^{-1}$  است. داده‌های مدل‌سازی نشان داد که داده‌های تجربی سرعت جذب توریم توسط مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم بهتر برازش می‌شوند و هم‌چنین هم‌دمای لانگمیر داده‌های تجربی تعادلی جذب را به‌خوبی توصیف می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب توریم به‌وسیله‌ی هم‌دمای لانگمیر  $329.90 \text{ mg g}^{-1}$  تخمین زده شد. علاوه بر این، مشخصه‌های سطح جلبک و سازوکار جذب با استفاده از تحلیل تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR) بررسی شد.

**واژه‌های کلیدی:** جذب زیستی، توریم، سیستوسیرا اندیکای، زانتاسیون، روش سطح پاسخ (RSM)، طرح مرکب مرکزی (CCD)

## Investigation of Thorium Biosorption from Aqueous Solutions by Chemically Modified Brown Algae *Cystoseira Indica* using Xanthation Method

M. Mofras<sup>1</sup>, A.R. Keshtkar\*<sup>2</sup>, M.A. Moosavian<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, University of Tehran, P.O.Box: 11155-4563, Tehran - Iran

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

**Abstract:** In this work, the ability of the modified *Cystoseira indica* algae by the Xanthation method has been investigated for the biosorption of Th (IV) ions from aqueous solution in the batch mode. The effects of the three process independent variables including pH(2-6), biomass dosage ( $0.5 \text{ g L}^{-1} - 2.5 \text{ g L}^{-1}$ ) and initial metal concentration ( $50 \text{ mg L}^{-1} - 250 \text{ mg L}^{-1}$ ) were investigated using the response surface methodology (RSM) based on the central composite design (CCD). The accuracy of the model was confirmed by ANOVA such as low p-value, high F-value and Regression. The results of the optimization showed that the biosorption capacity of Th(IV) under the optimal conditions (pH=3.31, initial concentration  $250 \text{ mg L}^{-1}$ , and biosorbent concentration  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ) will be  $230.628 \text{ mg g}^{-1}$ . The results of the modeling showed that the experimental data of biosorption rate of thorium were better fitted by the pseudo second-order kinetic model, and also the Langmuir isotherm describes the experimental data of biosorption quite well. The maximum biosorption capacity of thorium was estimated to be  $329.90 \text{ mg g}^{-1}$  by the Langmuir isotherm. In addition, the specifications surface of algae and mechanism of biosorption were investigated using the Fourier transform infrared (FTIR) analysis.

**Keywords:** Biosorption, Thorium, *Cystoseira Indica*, Xanthation, Response Surface Methodology (RSM), Central Composite Design (CCD)

Archive of SID

## ۱. مقدمه

توریم یکی از عناصر گروه آکتینیدها است که در پوسته‌ی زمین با مقدار میانگین نسبتاً بالا وجود دارد و می‌تواند در محل‌های فراوری اورانیم و خاکی‌های نادر به وفور وجود داشته باشد [۱]. آلیاژها و ترکیب‌های توریم (IV) مانند توریم (IV) اکسید به عنوان کاتالیزور در تولید لنت و سرامیک با کیفیت بالا در دمای بالا کاربرد دارد [۲]. ماهیت این عنصر سمی بوده و اگر در مقادیر کمی وارد زنجیره‌ی غذایی شود باعث بروز اثرهای جدی و مشکل‌های سلامتی می‌شود [۳، ۴]. با توجه به خطرهای زیستی این عنصر، جداسازی و حذف آن از محلول‌های آبی مهم است. روش‌های متداول زیادی مانند تبادل یون، استخراج با حلال، رسوب‌گیری، جذب، و اسمز معکوس برای جداسازی یون‌های فلزی وجود دارند، که دارای عیب‌هایی مانند نیاز به انرژی بالا، گزینش‌گری پایین و هزینه‌های عملیاتی بالا هستند [۵، ۶]. در سال‌های اخیر برای حذف یا بازیابی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی استفاده از جذب زیستی با توجه به مزیت‌های آن نظیر بازده بالا، هزینه‌ی پایین فرایند و عدم تولید آلودگی ثانویه توسعه داده شده است [۷]. فرایند جذب زیستی مستقل از سوخت و ساز است و براساس اندرکنش‌های بین ماده‌ی جذب‌شونده و سطح بیرونی دیواره‌ی سلول عمل می‌کند [۸].

استفاده از زیست‌توده‌ی غیرزنده به دلیل آن‌که نیاز به مواد مغذی ندارد و هم‌چنین از مواد سمی موجود در محلول تأثیر نمی‌پذیرد توصیه می‌شود. در بیش‌تر پژوهش‌ها استفاده از جلبک توجه بیش‌تری را به دلیل ظرفیت بالای جذب، کم‌هزینه و در دسترس بودن به خود جلب کرده است. جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکا<sup>(۱)</sup> به دلیل ساختار خاص دیواره سلولی‌اش قادر به جذب رادیونوکلید و فلزهای سنگین مانند کروم، اورانیم، مس و نیکل است [۹-۱۱]. عامل‌دار کردن جذب باعث افزایش ثبات جذب و هم‌چنین بهبود ظرفیت جذب می‌شود. یکی از گروه‌های عامل‌دار، گروه‌های حاوی گوگرد مانند تیول<sup>(۲)</sup>، دی‌تیوکرمامات<sup>(۳)</sup>، دی‌تیو فسفات<sup>(۴)</sup> و زانتاس<sup>(۵)</sup> است [۱۲]. فرایند زانتاسیون جلبک از طریق واکنش گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح جلبک با کربن دی‌سولفید در حضور سود اتفاق می‌افتد [۱۳]. آزمایش جلبک به روش زانتاسیون اولین بار به‌منظور حذف سرب از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت [۱۴].

براساس سیستم طبقه‌بندی اسید و بازهای نرم و سخت<sup>(۶)</sup> (HSAB)، اتم گوگرد برخلاف اکسیژن جز طبقه‌بندی لیگاندهای نرم است و می‌تواند با فلزهای سنگین که جز اسیدهای نرم‌اند پیوند قوی داشته باشد [۱۴، ۱۵].

در داخل کشور نیز پژوهش‌های مختلفی با استفاده از جلبک سیستوسیرا اندیکا اصلاح شده با ترکیب‌هایی مانند کلسیم کلرید انجام شده است. در حوزه‌ی صنعت هسته‌ای و به‌منظور حذف آلودگی‌های ناشی از فلزهای سنگین موجود در این صنعت، نتیجه‌های مربوط به جذب زیستی عنصرهایی مانند توریم، نیکل و اورانیم ثابت کرده است که این جلبک از قابلیت مناسبی برای به‌کارگیری به عنوان زیست‌توده برخوردار است [۱۶، ۱۷، ۱۰].

روش سطح پاسخ<sup>(۷)</sup> (RSM) یک ابزار تصمیم‌گیری خوب است زیرا شرایط بهینه‌ی متغیرهای فرایند را بدون صرف زمان و هزینه‌ی زیاد تعیین می‌کند. در این مطالعه جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکا توسط کربن دی‌سولفید از طریق واکنش شیمیایی اصلاح شده است. هدف این مقاله بررسی اثر pH، غلظت اولیه‌ی یون توریم و مقدار جاذب بر جذب زیستی توریم است. آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح مرکب مرکزی، توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت<sup>(۸)</sup> طراحی شد. در ادامه مدل‌های سینتیکی و هم‌دماهای جذب و در نهایت گروه‌های عاملی مؤثر بر فرایند جذب زیستی توریم از طریق تجزیه و تحلیل تبدیل فوریه-زیرقرمز مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱ مواد

محلول آبی یون توریم (IV) مورد استفاده، از انحلال نمک توریم نترات  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  محصول شرکت مرک آلمان در آب مقطر تهیه شد. هم‌چنین از سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید ۱ مولار برای تنظیم pH محلول استفاده شد.

### ۲.۲ زیست‌توده

جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکا، جمع‌آوری شده از ساحل چابهار، در ابتدا برای حذف ذره‌های شن و ماسه و دیگر ناخالصی‌ها توسط آب معمولی چندین بار شسته و سپس خشک شد. جلبک پس از خرد شدن در یک هاون آزمایشگاهی، با استفاده از الک

از طیف‌سنج نشر نوری - پلاسما جفت‌شده‌ی القایی (مدل لیبرتی ۱۵۰ آ. ایکس. توربو<sup>(۹)</sup>) ساخت شرکت واریان) اندازه‌گیری شد.

### ۵.۲ طراحی آزمایش

بهینه‌سازی فرایندهایی که شامل چندین متغیر هستند گاه پیچیده و مستلزم به‌کارگیری تکنیک‌های آماری و ریاضی است. یکی از معتبرترین و پرکاربردترین روش‌های بهینه‌سازی، روش سطح پاسخ است. روش سطح پاسخ یا RSM مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که برای مدل‌سازی و تحلیل مسائلی است که دارای پاسخی هستند که تحت تأثیر چندین فاکتور است و هدف بهینه‌سازی آن پاسخ است [۱۸]. در این مطالعه به‌منظور تعیین شرایط مطلوب برای جذب توریم از طرح مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت استفاده شده است [۱۹]. آزمایش‌ها در ۵ سطح برای ۳ متغیر مستقل pH، غلظت اولیه یون فلزی و مقدار جاذب انجام شد (جدول ۱). تعداد آزمایش‌ها ۲۰ مورد است. ۴ در معادله‌ی ۲ خطی آزمایش است و توسط تکرار نقطه مرکزی برآورد می‌شود. اگر در سیستم انحنا وجود داشته باشد بنابراین یک رابطه چندجمله‌ای با درجات بالاتر مانند مدل درجه دو باید استفاده گردد. که در قالب معادله زیر ظاهر می‌شود:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

Y پاسخ مدل است (متغیر وابسته)،  $\beta_0$  ضریب ثابت،  $\beta_i$  ضریب یا اثر خطی داده ورودی  $x_i$ ،  $\beta_{ij}$  اثر خطی بین عامل‌های ورودی  $x_i$  و  $x_j$  و  $\beta_{ii}$  اثر درجه‌ی دوم پارامتر ورودی  $x_i$  را نشان می‌دهند؛  $\varepsilon$  خطای تصادفی را نشان می‌دهد و با تکرار نقطه‌ی مرکزی برآورد می‌شود. تحلیل واریانس (ANOVA)<sup>(۱۰)</sup> برای ارزیابی دقت و تناسب سازگاری مدل و شناسایی متغیرهای مهم مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰].

جدول ۱. محدوده و سطح‌های متغیرهای مورد بررسی

متغیر	نام	$-\alpha$	۰	۱	$+\alpha$
A	pH	۲	۴	۵	۶
B	غلظت اولیه یون فلزی (mg L <sup>-1</sup> )	۵۰	۹۰	۱۵۰	۲۵۰
C	مقدار جاذب (g L <sup>-1</sup> )	۰.۵	۰.۹۱	۱.۵	۲.۵

استاندارد (۱ mm تا ۲ mm) دانه‌بندی گردید. این زیست توده قبل از اصلاح شیمیایی، با آب مقطر شسته شد و به مدت ۱۸ ساعت در آون در دمای ۶۰ °C خشک شد.

### ۳.۲ اصلاح شیمیایی جلبک سیستوسیرا اندیکای

۲۰ گرم جلبک خام با ۳۰۰ ml محلول سدیم هیدروکسید ۴ مولار مخلوط و به مدت ۲ ساعت با تندی ۱۵۰ rpm و در دمای ۳۰ °C هم زده می‌شود. آن‌گاه ۲۰ ml کربن دی سولفید (CS<sub>۲</sub>) به مخلوط اضافه و اجازه داده شد که واکنش زانتاسیون به مدت ۲ ساعت کامل شود. در ادامه جلبک اصلاح شده در مدت ۳۰ دقیقه ته‌نشین و از محلول جدا شد. جلبک اصلاح شده در حدود ۱۰ بار با آب مقطر شسته شد تا pH محلول شستشو به مقدار ثابتی برسد. برای خشک کردن، جلبک به مدت ۱۸ ساعت در آون با دمای ۶۰ °C قرار گرفت و سپس برای استفاده در عملیات جذب توسط الک در اندازه‌ی ۱ mm تا ۲ mm دانه‌بندی شد [۱۲].

### ۴.۲ آزمایش جذب

آزمایش‌ها در حالت ناپیوسته و در یک ظرف پلی‌اتیلنی ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول توریم با غلظت مشخص و مقدار وزن شده‌ای از جلبک، با تندی هم‌زن ۱۵۰ rpm انجام شد. با انجام آزمایش‌های اولیه، مشخص شد که فرایند جذب در زمانی کم‌تر از ۵ ساعت به حالت تعادل می‌رسد. بنابراین، پس از تماس جاذب و فلز در شرایط مشخص به مدت ۵ ساعت (به غیر از آزمایش‌های سینتیک)، نمونه‌ها با کاغذ صافی صاف و از محلول نمونه‌برداری شده و با اندازه‌گیری غلظت فلز باقی‌مانده در محلول، میزان جذب تعادلی فلز موردنظر بر روی جاذب برای هر مرحله تعیین شد. مقدار جذب تعادلی چنین به دست می‌آید،

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

که در آن،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی یون فلزی برحسب میلی‌گرم بر لیتر، V حجم محلول برحسب لیتر، m جرم جاذب خشک برحسب گرم و  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی برحسب میلی‌گرم بر گرم است. غلظت یون‌های محلول در آب با استفاده

و ارزش  $P$ ،  $0.1381$  هستند، پس عدم برآزش معنی دار نیست، چون ارزش  $P$  بیش تر از  $0.05$  است در نتیجه مدل انتخاب شده مناسب است [۲۳].

**جدول ۲.** پاسخ‌های به دست آمده برای جذب توریم (IV) توسط جلبک اصلاح شده

شماره آزمایش	pH	غلظت اولیه یون فلزی (mg L <sup>-1</sup> )	مقدار جذب (g L <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> واقعی (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> پیش‌بینی شده (mg g <sup>-1</sup> )
۱	۲.۸۱	۹۰.۵۴	۰.۹۱	۷۳.۵۸	۷۶.۰۲
۲	۵.۱۹	۹۰.۵۴	۰.۹۱	۶۱.۱۵	۶۵.۹۴
۳	۲.۸۱	۲۰۹.۴۶	۰.۹۱	۱۶۲.۵۷	۱۶۴.۵۵
۴	۵.۱۹	۲۰۹.۴۶	۰.۹۱	۱۴۱.۸۲	۱۴۳.۸۵
۵	۲.۸۱	۹۰.۵۴	۲.۰۹	۳۵.۷۸	۳۴.۰۸
۶	۵.۱۹	۹۰.۵۴	۲.۰۹	۳۹.۲۳	۳۷.۵۹
۷	۲.۸۱	۲۰۹.۴۶	۲.۰۹	۸۷.۲۲	۸۸.۸۶
۸	۵.۱۹	۲۰۹.۴۶	۲.۰۹	۸۳.۸۶	۸۱.۷۶
۹	۲	۱۵۰	۱.۵	۷۱.۱۰	۶۸.۷۳
۱۰	۶	۱۵۰	۱.۵	۵۲.۳۸	۵۴.۲۸
۱۱	۴	۵۰	۱.۵	۳۳.۰۱	۳۴.۴۳
۱۲	۴	۲۵۰	۱.۵	۱۴۷.۹۰	۱۴۶.۰۱
۱۳	۴	۱۵۰	۰.۵	۱۵۶.۵۰	۱۵۳.۵۵
۱۴	۴	۱۵۰	۲.۵	۶۳.۵۸	۶۶.۰۶
۱۵	۴	۱۵۰	۱.۵	۹۴.۰۰	۹۶.۹۶
۱۶	۴	۱۵۰	۱.۵	۹۹.۴۷	۹۶.۹۶
۱۷	۴	۱۵۰	۱.۵	۹۸.۱۵	۹۶.۹۶
۱۸	۴	۱۵۰	۱.۵	۹۵.۲۴	۹۶.۹۶
۱۹	۴	۱۵۰	۱.۵	۹۷.۴۷	۹۶.۹۶
۲۰	۴	۱۵۰	۱.۵	۹۶.۹۸	۹۶.۹۶

**جدول ۳.** تحلیل واریانس مدل سطح پاسخ برای جذب توریم

منبع	مجموع مربع‌ها	DF	ارزش-F	ارزش-P
مدل	۲۸۰۳۰.۶۲	۹	۴۰۰.۳۴	<۰.۰۰۰۱ <sup>الف</sup>
A	۲۵۲.۰۴	۱	۳۲.۴۰	۰.۰۰۰۲
B	۱۵۰۲۹.۲۱	۱	۱۹۳۱.۸۵	<۰.۰۰۰۱
C	۹۲۳۸.۶۹	۱	۱۱۸۷.۵۴	<۰.۰۰۰۱
AB	۵۶.۳۴	۱	۷.۲۴	۰.۰۲۲۷
AC	۹۲.۲۸	۱	۱۱.۸۶	۰.۰۰۶۳
BC	۵۹۶.۳۶	۱	۷۳.۱۹	<۰.۰۰۰۱
A <sup>۲</sup>	۲۲۶۵.۱۵	۱	۲۹۱.۱۶	<۰.۰۰۰۱
B <sup>۲</sup>	۸۱.۹۶	۱	۱۰.۵۴	۰.۰۰۸۸
C <sup>۲</sup>	۲۹۶.۹۸	۱	۳۸.۱۷	۰.۰۰۰۱
باقی‌مانده	۷۷.۸۰	۱۰		
عدم برآزش	۵۷.۵۵	۵	۲.۸۴	۰.۱۳۸۱ <sup>ب</sup>
خطای خالص	۲۰.۲۵	۵		
R <sup>۲</sup>	۰.۹۹۷۲			

(الف) قابل توجه (ب) غیر قابل توجه.

### ۶.۲ تجزیه و تحلیل FTIR جاذب

برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی جاذب، طیف‌نمایی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) تکنیک مناسبی است. برهم کنش تابش زیرقرمز با نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود. این تجزیه و تحلیل در محدوده‌ی  $4000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $400 \text{ cm}^{-1}$  و با استفاده از دستگاه وکتور ۲۲<sup>(۱۱)</sup> از شرکت بروکر<sup>(۱۲)</sup> آلمان انجام شده است.

### ۳. یافته‌ها و بحث

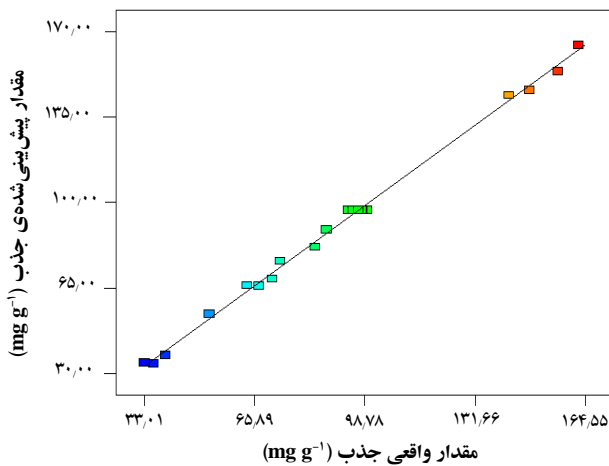
#### ۱.۳ تجزیه و تحلیل آماری

نتایج به دست آمده برای ظرفیت جذب توریم در جدول ۲ درج شده است. پاسخ‌های پیش‌بینی شده برای توریم، با مدل درجه‌ی دوم محاسبه شده‌اند. معادله‌ی مدل برای جذب یون‌های توریم از محلول آبی این است،

$$Y_{Th} = 96.96 - 4.30A + 33.17B - 26.01C - 2.65AB + 3.40AC - 8.44BC - 12.54A^2 - 2.38B^2 + 4.54C^2 \quad (3)$$

در حالی که  $Y$  مقدار جذب را نشان می‌دهد، در معادله‌های بالا  $A$ ،  $B$  و  $C$  متغیرهای مفرد مستقل و  $AB$ ،  $AC$  و  $BC$  متغیرهای متقابل‌اند. جمله‌های درجه دوم معادله شامل  $A^2$ ،  $B^2$  و  $C^2$  است. جدول ۳ خلاصه‌ای از نتیجه‌های تحلیل واریانس مدلی است.

اعتبار مدل با آزمون‌های عدم برآزش<sup>(۱۳)</sup>، ارزش  $P$  و ارزش  $F$  مورد آزمایش قرار گرفت [۲۱]. زمانی که ارزش  $P$  کوچک‌تر از  $0.05$  و ارزش  $F$  زیاد باشد نشان‌دهنده‌ی معنی دار بودن مدل و اثرگذار بودن برای متغیر است [۲۲]. طبق این جدول برای توریم سه اثر خطی عامل‌های  $A$  (pH)،  $B$  (غلظت اولیه‌ی محلول یون فلزی) و  $C$  (مقدار جاذب)، سه اثر متقابل  $AB$ ،  $AC$  و  $BC$  و سه اثر مربعی  $A^2$ ،  $B^2$  و  $C^2$  معنی دار و قابل توجه هستند و بیش‌ترین تأثیر را دارند به دلیل این که مقدارهای ارزش  $P$  کوچک‌تر از  $0.05$  و مقدارهای ارزش  $F$  زیاد است. ارزش  $F$ ،  $400.34$  و مقدار خیلی کم ارزش  $P$  ( $<0.0001$ ) صحت مدل انتخاب شده را تأیید می‌کنند. براساس جدول ۳ مقدار  $R^2$  برابر با  $0.9972$  است این مقدار نزدیک به ۱ است که نشان می‌دهد که داده‌های تجربی به خوبی با مدل پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برآزش شده‌اند و این مدل قادر به پیش‌بینی پاسخ با دقت قابل قبولی است. همان‌طور که در جدول دیده می‌شود برای آزمون عدم برآزش، ارزش  $F$ ،  $2.84$



شکل ۲. نمودار مقدار پاسخ واقعی و پیش‌بینی شده.

### ۱.۳.۳ اثر pH محلول- غلظت اولیه یون فلزی

اثر pH اولیه محلول- غلظت اولیه یون فلزی توریم بر مقدار جذب توریم در دمای محیط و زمان ثابت ۶ ساعت در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار جذب توریم از pH ۲ تا ۳٫۳۱ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در pH ۲ مقادیر بالای از  $H^+$  و  $H_2O^+$  وجود دارد که با یون  $Th^{4+}$  برای پیوستن به جای‌گاه‌های پیوندی فعال روی سطح زیست‌توده رقابت می‌کنند. با افزایش pH، از مقدار  $H^+$  و  $H_2O^+$  کاسته شده و بر مقدار  $Th^{4+}$  که یون غالب است، افزوده می‌شود. در pHهای بالاتر، واکنش هیدرولیز فلزها در جهت تشکیل کمپلکس‌های یونی، پیش رفته و ترکیباتی از قبیل  $Th(OH)^{3+}$ ،  $Th(OH)_2^{+2}$ ،  $Th(OH)_3^{+1}$  و  $Th(OH)_4^{0}$  افزایش می‌یابد و در مقابل  $Th^{4+}$  که یون‌های اصلی‌اند کاهش می‌یابد [۴]. این کمپلکس‌ها با جای‌گاه‌های پیوندی رقابت نموده و از دسترس‌پذیری یون‌های فلزی برای جذب زیستی می‌کاهند. هم‌چنین دیده شد که غلظت اولیه یون فلزی بر مقدار جذب تأثیر مثبت دارد. با افزایش غلظت اولیه یون فلزی از  $50 \text{ mg L}^{-1}$  تا  $250 \text{ mg L}^{-1}$  مقدار جذب توریم افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که می‌توان علت افزایش مقدار جذب 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.

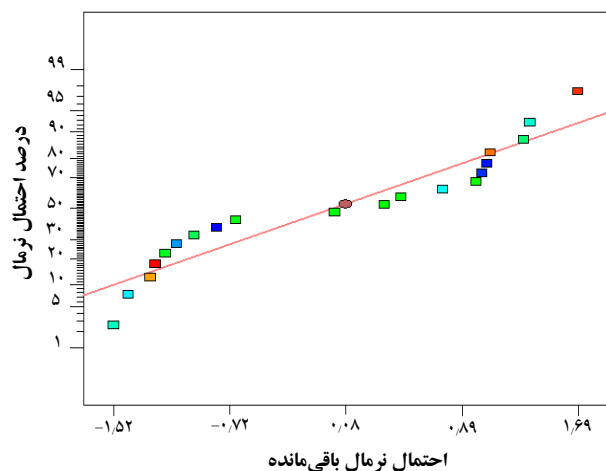
### ۲.۳ بررسی صحت مدل با نمودارهای آماری

برای این که بدانیم مدل انتخاب شده تقریب کافی از سیستم واقعی است یا نه، از نمودارهای آماری احتمال بهنجار باقی‌مانده و مقدار پیش‌بینی شده در مقابل مقدار تجربی استفاده شده است. شکل ۱ نمایش احتمال بهنجار باقی‌مانده‌های حاصل از مدل آزمایش برای جذب توریم توسط جلبک اصلاح شده است و چون این نقاط در امتداد یک خط هستند نشان می‌دهد که خطاهای حاصل به صورت تصادفی بوده و از یک جامعه‌ی بهنجار پیروی می‌کند این امر برای نقطه‌های مرکزی بسیار اهمیت دارد، اما انحراف نقطه‌های کناری چندان مهم نیست بنابراین با توجه به پیروی خطاهای حاصل از حالت تصادفی، صحت مدل تأیید می‌شود.

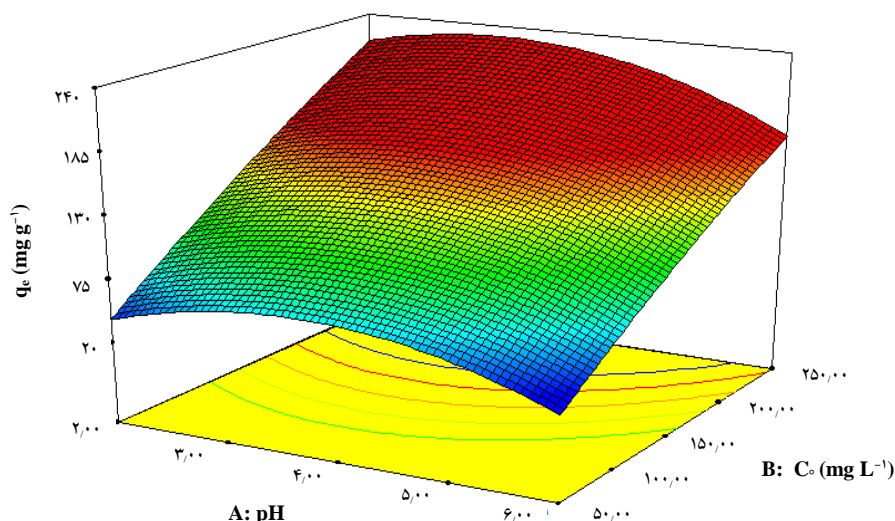
در شکل ۲ مقادیر حاصل از تخمین مدل با مقادیرهای مشاهده شده (تجربی) مقایسه شده است. این نمودار بیان‌گر آن است که مدل می‌تواند تغییرهای کلی درون محدوده‌ی مقادیرهای مطالعه شده را توضیح دهد. با استفاده از این نمودار می‌توان نقاطی که به خوبی پیش‌بینی نشده است را تشخیص داد. طبق شکل ۲ و با توجه به این که  $R^2$  پیش‌بینی شده  $0/9830$  است پاسخ پیش‌بینی شده نزدیک به خط پاسخ واقعی است؛ این، صحت مدل انتخاب شده را به خوبی تأیید می‌کند.

### ۳.۳ تأثیر متغیرهای عملیاتی بر پاسخ

طبق جدول ۳ غلظت اولیه یون فلزی و مقدار جاذب بیش‌ترین تأثیر بر مقدار جذب را دارند. نمودار پاسخ سطح یک نمودار سه‌بعدی است که خطوط ثابت پاسخ را برای متغیرها به خوبی به تصویر می‌کشد و به کمک آن می‌توان شرایط بهینه را تعیین کرد.



شکل ۱. نمودار نرمال باقی‌مانده‌ها.



شکل ۳. اثر pH محلول- غلظت اولیه یون توریم بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم.

#### ۲.۳.۳ اثر غلظت اولیه یون فلزی- مقدار جاذب

شکل ۴ اثر مقدار جاذب- غلظت اولیه یون فلزی بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم را نشان می‌دهد. طبق شکل ۴ مقدار جاذب بر ظرفیت آن برای جذب توریم تأثیر منفی دارد. در مقدارهای پایین جاذب، همه‌ی انواع جای‌گاه‌های جذب به‌طور کامل در دسترس قرار گرفته و به‌سرعت با جذب یون‌های فلزی اشباع می‌شود؛ این به یک مقدار بزرگ‌تر  $q$  می‌انجامد؛ اما در مقدارهای بالاتر جاذب، تعداد جای‌گاه‌های فعال برای تبادل یون و یا جذب یون فلزی افزایش می‌یابد ولی ظرفیت جذب جاذب با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد زیرا با افزایش مقدار جاذب تعدادی از جای‌گاه‌های فعال غیراشباع باقی می‌ماند و میزان دسترسی یون‌های فلزی به جای‌گاه‌های باقی‌مانده‌ی غیراشباع کاهش می‌یابد. نتیجه‌های به‌دست آمده با نتیجه‌های جذب کادمیم توسط مخمر ساکارومایسز سروسیسیا<sup>(۱۴)</sup> مطابقت دارد [۲۴].

#### ۴.۲ بهینه‌سازی آماری جذب

تقریباً هدف تمام واحدهای جذب رسیدن به حداکثر میزان جذب است پس در این مرحله بهینه‌سازی آماری متغیرها برای رسیدن به حداکثر مقدار ظرفیت جذب انجام شده است. براساس جدول ۴ تابع هدف، سطح‌های پاسخ و متغیرهای مستقل تنظیم شد. نتیجه‌های بهینه‌سازی در جدول ۵ درج شده است. همان‌طور که از جدول ۵ مشاهده می‌شود ظرفیت جذب جاذب برای توریم در شرایط بهینه‌ی pH برابر با ۳٫۳۱، غلظت یون فلزی  $250 \text{ mg L}^{-1}$  و مقدار جاذب  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  تطابق خوبی با مقدار پیش‌بینی شده‌ی آن توسط مدل دارد و مقدار خطا تنها در حدود ۳٫۵۶٪ است.

#### ۵.۳ مدل‌های سینتیکی

برای مدل‌سازی فرایند جذب، مطالعه‌ی سینتیک جذب سطحی بسیار مفید است و اطلاعاتی را در مورد مرحله یا مرحله‌های کنترل‌کننده‌ی سرعت در اختیار ما قرار می‌دهد. با این مدل‌ها می‌توان پاسخ سیستم را وقتی که شرایط تجربی و مشخصه‌های جاذب تغییر می‌کند، به دست آورد.

در مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول فرض می‌شود که سرعت اشغال جای‌گاه‌های فعال جذب متناسب با تعداد جای‌گاه‌های اشغال نشده است [۶]:

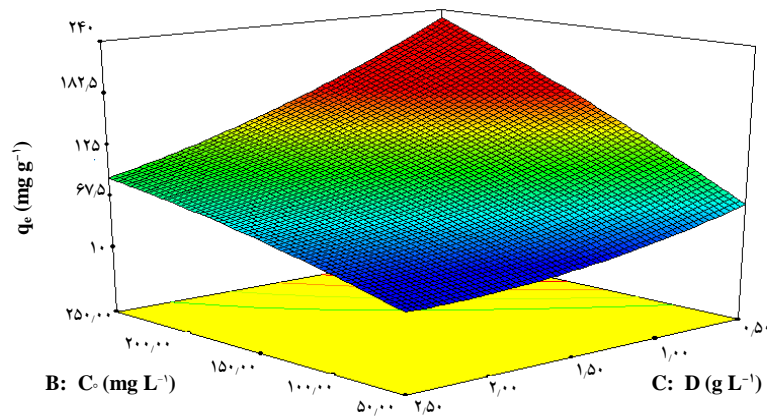
$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (۴)$$

که در آن  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب ظرفیت جذب جاذب برای یون فلزی در زمان تعادل و در زمان  $t$  بوده و  $k_1$  ثابت سرعت واکنش مرتبه‌ی اول ( $\text{min}^{-1}$ ) است.

در مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم، فرض بر این است که سرعت اشغال جای‌گاه‌های فعال جذب متناسب با مجذور تعداد جای‌گاه‌های اشغال نشده است [۲۵]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۵)$$

که در آن  $k_2$  ثابت سرعت واکنش مرتبه‌ی دوم ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) است.



شکل ۴. اثر غلظت اولیه یون توریم - مقدار جاذب بر ظرفیت جذب جاذب برای توریم.

جدول ۴. دامنه‌ی تغییرات متغیرها، و تابع هدف

متغیر مستقل	هدف	حد پایین	حد بالا
pH	در محدوده بودن	۲	۶
غلظت اولیه یون فلزی ( $\text{mg L}^{-1}$ )	در محدوده بودن	۵۰	۲۵۰
مقدار جاذب ( $\text{g L}^{-1}$ )	در محدوده بودن	۰٫۵	۲٫۵
ظرفیت جذب ( $\text{mg g}^{-1}$ )	بیشینه شدن	۱۰۰	۵۰۰

جدول ۵. نتیجه‌های بهینه‌سازی متغیرهای pH، غلظت یون فلزی و مقدار جاذب

خطا	$q_e$ واقعی ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e$ پیش‌بینی شده ( $\text{mg g}^{-1}$ )	مقدار جاذب ( $\text{g L}^{-1}$ )	غلظت یون فلزی ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	یون فلزی
۳٫۵۶	۲۲۲٫۴۰	۲۳۰٫۶۲	۰٫۵۰	۲۵۰	۳٫۳۱	Th(IV)

در مدل سینتیکی نفوذ درون- ذره‌ای فرض می‌شود که سرعت جذب تنها توسط مرحله‌ی نفوذ یون‌های فلزی در داخل خلل و فرج جاذب کنترل می‌شود. مدل نفوذ درون- ذره‌ای چنین بیان می‌شود [۱۸]،

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

که در آن،  $K_p$  ثابت سرعت نفوذ درون‌ذره‌ای و  $C$  ثابت جذب است که از برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی  $q_t$  بر حسب  $t$  به دست می‌آید.

داده‌های تجربی سرعت جذب توریم بر روی جاذب سیستوسیرا اندیکای اصلاح‌شده، با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، درون- ذره‌ای و دونمایی بررسی شد. برازش غیرخطی داده‌های تجربی در محیط نرم‌افزار MATLAB

در نهایت، مدل سینتیکی نمایی براساس رابطه‌های ریاضی بررسی می‌شود و در این مدل فرض می‌شود که فرایند جذب شامل دو مرحله است. در مرحله‌ی اول، جذب سریع است و در آن سرعت نفوذ خارجی یون‌های فلزی تا سطح جاذب، فرایند جذب را کنترل می‌کند. در مرحله‌ی دوم که جذب کند است، فرایند به وسیله‌ی سرعت نفوذ داخلی یون‌های فلزی در داخل خلل و فرج جاذب کنترل می‌شود. معادله‌ی مدل دونمایی چنین بیان می‌شود،

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2} t) \quad (6)$$

که در آن  $D_1$  و  $D_2$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) پارامترهای سرعت جذب، به ترتیب، در مرحله‌های سریع و آهسته‌ی واکنش هستند، و  $k_{D1}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) ثابت‌های سازوکار کنترل‌کننده‌اند و  $m_{ads}$  مقدار جاذب ( $\text{g L}^{-1}$ ) است [۲۶].



## جدول ۶. پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های توریم

مدل سینتیکی	پارامترهای مدل
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )
شبه مرتبه‌ی اول	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
	$R^2$
	$k_f$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
شبه مرتبه‌ی دوم	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
	$R^2$
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
	$D_1$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
دونمایی	$k_{D1}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
	$D_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
	$k_{D2}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
	$R^2$
	$k_p$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{t}^{1/2}$ )
نفوذ درون-ذره‌ای	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
	$R^2$

## ۱.۶.۳ هم‌دمای لانگمیر

مدل لانگمیر یکی از مدل‌های رایج برای توصیف سیستم‌های جذبی است که در آن فرض می‌شود که جذب مواد روی سطح به صورت تک لایه است و همه‌ی جای‌گاه‌های موجود روی سطح دارای انرژی برابر هستند. هم‌چنین فرض می‌شود که توانایی یک مولکول برای جذب شدن در یک جای‌گاه فعال بستگی به میزان پر بودن جای‌گاه‌های مجاور ندارد. با این فرض‌ها معادله‌ی لانگمیر چنین است،

$$q_e = \frac{(q_{\max} K_1 C_e)}{(1 + K_1 C_e)} \quad (8)$$

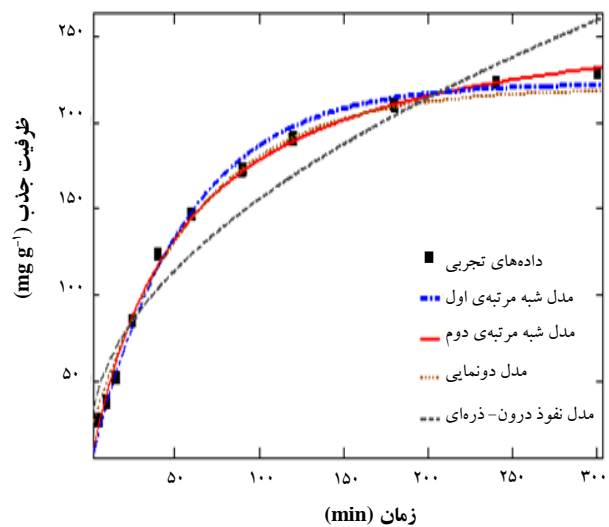
که در آن  $q_e$  و  $C_e$  به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی ( $\text{mg g}^{-1}$ ) و غلظت تعادلی یون فلز ( $\text{mg L}^{-1}$ ) است. هم‌چنین  $K_1$  و  $q_{\max}$  ثابت لانگمیر مربوط به انرژی جذب و بیشینه ظرفیت جذب است. پارامتر تعادلی  $R_L$  یکی از پارامترهای مدل لانگمیر، است:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (9)$$

انجام شد. آزمایش بررسی سرعت جذب توریم در شرایط غلظت اولیه‌ی  $250 \text{ mg L}^{-1}$  توریم،  $\text{pH } 3.31$ ، مقدار جاذب  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ ، دمای محیط  $25^\circ \text{C}$  و در بازه‌ی زمانی ۵ تا  $300 \text{ min}$  (دست‌یابی به حالت تعادل) انجام شد. در شکل ۵ نتیجه‌های تجربی سرعت جذب توریم با نتیجه‌های حاصل از مدل‌های سینتیکی مقایسه شده است. هم‌چنین در جدول ۶ پارامترهای سینتیکی جذب توریم جدول‌بندی شده است. طبق شکل ۵ و جدول ۶ با مقایسه‌ی ضریب همبستگی این معادله‌ها، مشخص شد که مدل شبه مرتبه‌ی دوم، بهتر از سه مدل دیگر بوده و نشان‌دهنده‌ی این است که سرعت اشغال جای‌گاه‌های فعال جذب متناسب با مجذور تعداد جای‌گاه‌های اشغال نشده است. مدل نفوذ درون‌ذره‌ی که انطباق کم‌تری نسبت به سه مدل دیگر با داده‌های تجربی دارد، بیان‌گر این است که جذب یون‌های توریم در سطح جلیک سیستوسیرا اندیکای اصلاح‌شده با سازوکار نفوذ درون-ذره‌ای کنترل نمی‌شود بلکه برهم‌کنش بین یون‌های توریم و جاذب کنترل‌کننده‌ی فرایند جذب است.

## ۶.۳ هم‌دمای جذب تعادلی توریم

تعیین کنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده و تعیین هم‌دمای تعادلی یکی از پایه‌ای‌ترین موردها برای محاسبه‌ی قابلیت جاذب در فاز صنعتی است. برخی از هم‌دمای‌های جذب تعادلی تک‌جزیی دو پارامتری عبارت‌اند از: لانگمیر، فروندلیچ و تمکین [۲۷-۲۹].



شکل ۵. مقایسه‌ی نتایج تجربی سرعت جذب توریم با مدل‌های سینتیکی مختلف.

$0.5 \text{ g L}^{-1}$ ، دمای محیط  $25^\circ\text{C}$  به مدت  $5 \text{ h}$  (تا دست‌یابی به حالت تعادل) انجام شد. جهت دست‌یابی به اطلاعات بیش‌تر درباره‌ی برهم‌کنش جاذب-یون فلزی، داده‌های تعادلی جذب توریم با سه هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین مدل‌سازی شد. ثابت‌های مدل از برازش غیرخطی داده‌های تجربی با این هم‌دها در محیط نرم‌افزار MATLAB به دست آمد. نتایج آن‌ها در جدول ۷ و شکل ۶ داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که مدل لانگمیر ضریب رگرسیون بالاتری دارد و داده‌های تعادلی را بهتر برازش می‌کند. طبق شکل ۶ با افزایش غلظت اولیه‌ی توریم ظرفیت جذب تعادلی نیز افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که می‌توان علت افزایش ظرفیت جذب جاذب برای توریم را ناشی از افزایش اختلاف پتانسیل بین محلول و جاذب و در نتیجه نیروی محرکه‌ی انتقال جرم دانست. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشینه‌ی ظرفیت جذب پیش‌بینی شده‌ی جاذب برای جذب توریم بر مبنای هم‌دمای لانگمیر  $329.90 \text{ mg g}^{-1}$  در دمای محیط است. با توجه به غلظت محلول توریم در مطالعه‌ی حاضر که در محدوده‌ی  $50 \text{ mg L}^{-1}$  تا  $250 \text{ mg L}^{-1}$  است مقدار  $R_L$  برای جذب توریم بین  $0.221$  و  $0.5865$  به دست آمد؛ بنابراین جلبک سیستوسیرا اندیکای اصلاح‌شده، برای جذب توریم (IV) مطلوب به نظر می‌رسد. هم‌چنین مقدار  $n$  براساس معادله‌ی فروندلیچ  $1.875$  است که حاکی از مطلوب بودن جاذب است. مقایسه‌ی حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده از مدل هم‌دمای لانگمیر برای جذب توریم با جلبک سیستوسیرا اندیکای اصلاح‌شده با کلسیم کلرید ( $169.49 \text{ mg g}^{-1}$ ) [۱۶] و با جلبک سیستوسیرا اندیکای اصلاح‌شده با کربن دی‌سولفید ( $329.90 \text{ mg g}^{-1}$ ) نشان می‌دهد که اصلاح با کربن دی‌سولفید موجب بهبود ظرفیت جذب جلبک در مقایسه با نمونه‌های اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با کلسیم کلرید شده است.

که در آن،  $C_0$  غلظت اولیه‌ی یون فلزی ( $\text{mg L}^{-1}$ ) است. مقدار بین صفر و یک  $R_L$ ، نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون فلزی موردنظر است.

### ۲.۶.۳ هم‌دمای فروندلیچ

هم‌دمای فروندلیچ یک معادله‌ی تجربی است که برای توصیف تعادل در سیستم‌های جذب استفاده می‌شود. در این هم‌دما برخلاف هم‌دمای لانگمیر فرض می‌شود که جذب مواد به صورت چندلایه بوده و سطح جاذب ناهمگن است. معادله‌ی آن چنین است،

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

که در آن،  $K_f$  مربوط به ظرفیت جذب  $[(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$  و  $n$  ثابت بدون بعد نشان‌دهنده‌ی استحکام پیوند است. به‌طور کلی وقتی  $1 < n < 10$ ، فرایند جذب مطلوب خواهد بود. مقدارهای بزرگ‌تر  $n$  باعث جذب قوی‌تر بین جاذب و یون‌های فلزی می‌شود و در مقابل اگر  $n=1$  باشد، جذب خطی خواهد بود و این نشان‌دهنده‌ی برابر بودن انرژی همه‌ی جای‌گاه‌ها برای جذب است.

### ۳.۶.۳ هم‌دمای تمکین

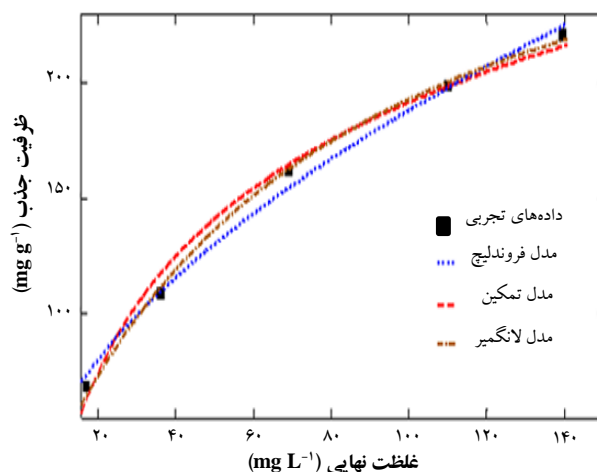
در این هم‌دما فرض بر آن است که با افزایش پوشیده شدن سطح جاذب، گرمای جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد. این مدل به صورت زیر ارایه شده است:

$$q_e = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(\alpha_{Te} C_e) \quad (11)$$

که در آن،  $b_{Te}$  ثابت تمکین ( $\text{J mol}^{-1}$ ) است و با گرمای جذب رابطه دارد.  $a_{Te}$  ثابت هم‌دمای تمکین ( $\text{L g}^{-1}$ )،  $R$  ثابت جهانی گازها ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) و  $T$  دمای مطلق (K) است.

آزمایش‌های بررسی هم‌دهای جذب توریم در شرایط غلظت اولیه‌ی توریم ( $50$  تا  $250 \text{ mg L}^{-1}$ )،  $\text{pH } 3.31$ ، مقدار جاذب

جاذب در قبل و در بعد از جذب توریم شد (شکل ۷). تغییر برخی از پیوندهای گروه‌های عاملی، نشان‌دهنده‌ی یک گروه عاملی درگیر در فرایند جذب است. در شکل ۷ قله‌ی پهن مشاهده‌شده در ناحیه  $3300 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های هیدروکسیل هستند و با این حقیقت که در دیواره‌ی سلولی جلبک تعدادی پلی‌ساکارید وجود دارد سازگارند. قله‌ی مشاهده‌شده در ناحیه‌ی حدود  $1400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $2921 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H است. قله‌های ضعیف نشان داده شده در عدد موج  $2300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{N-H}^+$ ،  $\text{N-H}^+$ ،  $\text{N-H}^+$  است [۳۰]. گروه عاملی آمید در عدد موج  $1633.5 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی حضور پیوندهای آمید در پروتئین یا دیگر ترکیب‌های دیواره‌ی سلولی جلبک است [۱۴]. قله‌ی مشاهده‌شده در  $1382.5 \text{ cm}^{-1}$  ممکن است به دلیل کشش متقارن  $\text{COO}^-$  از پکتین باشد [۳۱]. به دلیل اصلاح شیمیایی سطح جاذب با کربن دی سولفید گروه‌های عاملی گوگرد در ناحیه‌ی  $582$ ،  $796$  و  $1097 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به دی سولفید (S-S)، استر (S-OR) و تیوکربونیل (C=S) هستند [۱۲]. همان‌طور که مشاهده می‌شود قله‌ها در  $582 \text{ cm}^{-1}$  و  $796 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌ای که توریم روی آن جذب شده ناپدید و قله در  $1097 \text{ cm}^{-1}$  ضعیف‌تر شده است که احتمال درگیر شدن گروه‌های عاملی گوگرددار در فرایند جذب را تقویت می‌کند. نکته‌ی قابل ذکر دیگر جابه‌جایی بسامد گروه‌های O-H،  $\text{NH}_2$ ، C-O، N-C=O و گروه‌های CH- است که به نظر می‌رسد این گروه‌ها از طریق سازوکار تبادل یون با یون توریم اتصال برقرار می‌کنند [۳۲].



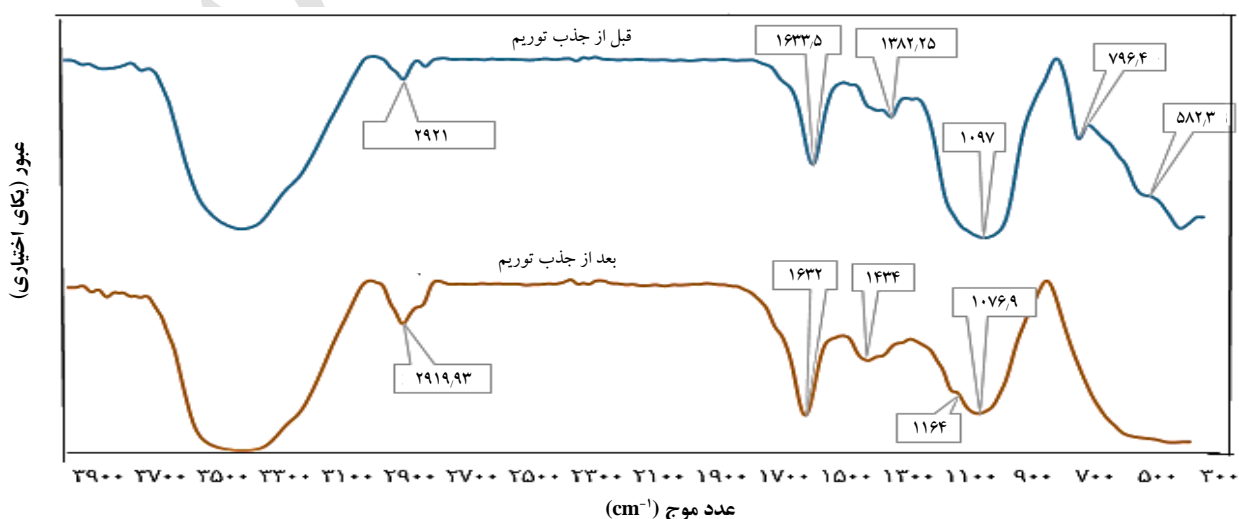
شکل ۶. مقایسه‌ی نتایج تجربی ظرفیت جذب تعادلی جاذب برای توریم با هم‌دمای جذب مختلف.

جدول ۷. پارامترهای هم‌دمای جذب توریم توسط جلبک سیستوسیرای اصلاح شده

پارامترهای مدل	هم‌دمای جذب
$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	۳۲۹٫۹۰
$k_l \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	۰٫۱۴۱
$R_L$	۰٫۵۸۶۵ - ۰٫۲۲۱
$R^2$	۰٫۹۹۷۵
$K_f \text{ (mg g}^{-1}\text{) (L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	۱۶٫۱۴
$n$	۱٫۸۷۵
$R^2$	۰٫۹۹۴۴
$\alpha_{Te} \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$	۰٫۱۳۷
$b_{Te} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	۳۳٫۹۱
$R^2$	۰٫۹۹۰۷

### ۷.۳ طیف‌بینی تبدیل فوریه زیرقرمز (FTIR)

برای تعیین اطلاعات در مورد ماهیت تعامل بین گروه‌های عاملی موجود در جاذب و یون فلزی، از طیف تبدیل فوریه زیرقرمز



شکل ۷. طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکای اصلاح شده، قبل و بعد از جذب یون توریم.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکا با کربن دی سولفید در حضور سود اصلاح و برای جذب ناپیوسته‌ی یون‌های توریم (IV) استفاده شد. برای بهینه‌سازی متغیرهای مهم فرایند جذب و مقدار جذب از روش طراحی آزمایش سطح پاسخ با طرح مرکب مرکزی استفاده شد. نتیجه‌های اصلی در زیر آورده شده است:

- روش سطح پاسخ، مدل درجه‌ی دوم را برای طراحی آزمایش‌ها پیشنهاد داد. مقدار ضریب  $R^2$  برای توریم ۰٫۹۹۷۲ است این مقدار نزدیک به ۱ و نشان‌دهنده‌ی آن است که داده‌های تجربی به خوبی با مدل پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برازش می‌شوند و این مدل قادر به پیش‌بینی پاسخ با دقت قابل قبولی است.
- نتیجه‌ها نشان دادند که جذب توریم (IV) به pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی و مقدار جاذب بستگی دارد و علاوه بر اثر پارامترهای منفرد مستقل اثرهای متقابل بهینه‌ی پارامترها روی پاسخ مدل مؤثر است.
- طبق نتیجه‌های بهینه‌سازی در شرایط ۳٫۳۱ pH، غلظت اولیه‌ی یون فلزی  $250 \text{ mg L}^{-1}$  و مقدار جاذب  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  ظرفیت جذب برای توریم،  $230.628 \text{ mg g}^{-1}$  به دست آمد که تطابق خوبی با ظرفیت جذب پیش‌بینی شده‌ی مدل داشت و خطا حدود ۳٫۵۶٪ بود.
- داده‌های سینتیکی با مدل شبه مرتبه‌ی دوم بهتر از مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول، نفوذ درون ذره‌ای و دونمایی برازش شد. بنابراین جذب شیمیایی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت بوده و سرعت اشغال شدن جای گاه‌های جذب متناسب با مجذور تعداد جای گاه‌های خالی است.
- نتیجه‌های مدل‌سازی هم‌دماها نشان داد که هم‌دمای لانگمیر داده‌های تجربی را بهتر توصیف می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای توریم به وسیله‌ی هم‌دمایی لانگمیر  $329.90 \text{ mg g}^{-1}$  تخمین زده شد.
- طیف‌بینی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز نشان داد که گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل، آمید و گوگردار در جذب توریم مؤثر هستند.

#### پی‌نوشت‌ها

1. Cystoseira Indica
2. Thiols
3. Dithiocarbamates
4. Dithiophosphates
5. Xanthates
6. Hard and Soft Acids and Bases
7. Response Surface Methodology
8. Design Expert
9. Liberty 150 Ax Turbo
10. Analysis of Variance
11. Vector22
12. Bruker
13. Lack of Fit
14. Saccharomyces Cerevisiae

#### مراجع

- [1] G.M. Gadd, C. White, Uptake and intracellular compartmentation of thorium in *Saccharomyces cerevisiae*, *Environ. Pollut.* 61 (1989) 187-197.
- [2] M. Riazi, A.R. Keshtkar, M.A. Moosavian, Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions: equilibrium and dynamic modeling, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 301 (2014) 493-503.
- [3] 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, *Colloid. Surfaces A.* 368 (2010) 13-22.
- [4] K.C. Bhainsa, S.F. D'Souza, Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass, *J. Hazard. Mater.*, 165 (2009) 670-676.
- [5] C. Qing, Study on the adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution by bamboo charcoal, *J. Rare Earth.* 28 (2010) 125-131.
- [6] M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, A. Hemmati, A. Khosravi, Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Res. Chem. Intermediat.*, 41 (2015) 559-573.
- [7] N. Das, D. Das, Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview, *J. Rare Earth.*, 31 (2013) 933-943.

- [8] R.C. Oliveira, C. Jouannin, E. Guibal, O. Garcia, Samarium (III) and praseodymium (III) biosorption on *Sargassum* sp.: batch study, *Process Biochem.*, 46 (2011) 736-744.
- [9] S. Basha, Z. Murthy, Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr (VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*, *Process Biochem.*, 42 (2007) 1521-1529.
- [10] M. Ghasemi, A.R. Keshtkar, R. Dabbagh, S.J. Safdari, Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling, *J. Hazard. Mater.*, 189 (2011) 141-149.
- [11] S. Basha, Z. Murthy, B. Jha, Removal of Cu (II) and Ni (II) from industrial effluents by brown seaweed, *Cystoseira indica*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2008) 961-975.
- [12] G. Panda, S. Das, A. Guha, Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*, *Colloid. Surfaces B.* 62 (2008) 173-179.
- [13] M.A. Janusa, C.A. Champagne, J.C. Fanguy, G.E. Heard, P.L. Laine, A.A. Landry, Solidification/stabilization of lead with the aid of bagasse as an additive to Portland cement, *Microchem. J.* 65 (2000) 255-259.
- [14] Y.H. Kim, J.Y. Park, Y.J. Yoo, J.W. Kwak, Removal of lead using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida*, *Process biochem.*, 34 (1999) 647-652.
- [15] M. Chanda, G. Rempel, Polybenzimidazole resin based new chelating agents. Palladium (II) and platinum (IV) sorption on resin with immobilized dithiooxamide, *React. polym.*, 12 (1990) 83-94.
- [16] A.R. Keshtkar, M.A. Hassani, Biosorption of thorium from aqueous solution by Ca-pretreated brown algae *Cystoseira indica*, *Korean J. Chem. Eng.*, 31 (2014) 289-295.
- [17] A.R. Keshtkar, F. Kafshgari, M.A. Mousavian, Binary biosorption of uranium (VI) and nickel (II) from aqueous solution by Ca-pretreated *Cystoseira indica* in a fixed bed column, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 292 (2012) 501-512.
- [18] A. Özer, G. Gürbüz, A. Çalimli, B.K. Körbahti, Investigation of nickel (II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: optimization using response surface analysis, *J. Hazard. Mater.*, 152 (2008) 778-788.
- [19] M. Sarkar, P. Majumdar, Application of response surface methodology for optimization of heavy metal biosorption using surfactant modified chitosan bead, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 376-387.
- [20] D. Das, C.J.S. Varshini, N. Das, Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies, *Miner. Eng.*, 69 (2014) 40-56.
- [21] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, John Wiley & Sons 705 (2009).
- [22] M. Jain, V. Garg, K. Kadirvelu, Investigation of Cr (VI) adsorption onto chemically treated *Helianthus annuus*: optimization using response surface methodology, *Bioresource technol.*, 102 (2011) 600-605.
- [23] M. Fereidouni, A. Daneshi, H. Younesi, Biosorption equilibria of binary Cd (II) and Ni (II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology, *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 1437-1448.
- [24] F. Ghorbani, H. Younesi, S.M. Ghasempouri, A.A. Zinatizadeh, M. Amini, A. Daneshi, Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 267-275.
- [25] Y.-S. Ho, A.E. Ofomaja, Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *J. Hazard. Mater.*, 129 (2006) 137-142.
- [26] N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, Adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models, *Water Res.*, 37 (2003) 3079-3086.

- [27] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids, J. Am. Chem. Soc., 38 (1916) 2221-2295.
- [28] H. Freundlich, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem., 57 (1906) e470.
- [29] M. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, Acta physiochim. URSS 12 (1940) 217-222.
- [30] V. Murphy, H. Hughes, P. McLoughlin, Cu (II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae, Water Res., 41 (2007) 731-740.
- [31] N. Farinella, G. Matos, E. Lehmann, M. Arruda, Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment, J. Hazard. Mater., 154 (2008) 1007-1012.
- [32] H.A. Hasan, S.R.S. Abdullah, N.T. Kofli, S.K. Kamarudin, Isotherm equilibria of Mn<sup>2+</sup> biosorption in drinking water treatment by locally isolated Bacillus species and sewage activated sludge, J. Environ. Manage., 111 (2012) 34-43.

Archive of SID