



کاربرد ایزوترم‌های جذب دو و سه پارامتری در جذب زیستی اورانیم توسط مخمران

علیرضا کشتکار*^۱، محمد مهدی منتظر رحمتی^۲، نسرين خداپناه^۲

۱- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران-ایران
۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۴۵۶۳، تهران-ایران

چکیده: در این تحقیق جذب زیستی اورانیم از محلول‌های آبی توسط مخمران و مخمران تثبیت شده بر پایه‌ی کلسیم آلزینات، در دمای ۳۰°C مورد مطالعه قرار گرفت و ایزوترم‌های تعادلی جذب دو پارامتری و سه پارامتری مدل‌سازی شدند. در ادامه، اثر حضور یون کروم (VI) بر میزان جذب اورانیم توسط مخمران تثبیت شده بررسی شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که pH بهینه برای جذب اورانیم توسط مخمران تثبیت شده و مخمران آزاد به ترتیب برابر ۵ و ۵/۵ می‌باشد. بررسی تأثیر غلظت اولیه اورانیم بر میزان جذب نشان داد که با افزایش غلظت اولیه اورانیم، میزان جذب افزایش می‌یابد و این افزایش در غلظت‌های پایین‌تر، تا رسیدن به یک مقدار ثابت، شدیدتر می‌باشد. نتایج تجربی نشان داد که میزان جذب اورانیم بر روی مخمران تثبیت شده به مراتب بیش‌تر از مخمران می‌باشد. میزان جذب برای مخمران تثبیت شده و مخمران آزاد در pH بهینه‌ی مربوط به هر کدام، طی زمان تماس ۲۴ ساعت و با مقدار زیست توده‌ی ۱ g/l در غلظت‌های پایین، به ترتیب، حدود ۹۰ و ۵۰ درصد و در غلظت‌های بالا، به ترتیب، حدود ۸۰ و ۱۵ درصد به دست آمد. ایزوترم‌های جذب مورد مطالعه شامل ۲ مدل دو پارامتری لانگمویر و فروندلیش و مدل سه پارامتری ردلیش-پترسون می‌باشند. برای یافتن بهترین ایزوترم، از سه روش تحلیل خطا برای بررسی نتایج تجربی استفاده شد. این روش‌ها شامل ضریب همبستگی، خطای ریشه‌ی میانگین مربعی و آزمون مجذور کی می‌باشد. تحلیل خطاها نشان داد که مدل سه پارامتری بهتر می‌تواند جذب زیستی اورانیم را در مقایسه با مدل‌های دو پارامتری برازش کند. همچنین میزان جذب بیشینه برای دو زیست توده مخمران تثبیت شده و مخمران آزاد، توسط ایزوترم لانگمویر، به ترتیب، برابر ۵۹۲/۸ و ۷۳ mg/g محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: جذب زیستی اورانیم، مخمران، آلزینات کلسیم، کروم (VI)، مدل‌سازی، ایزوترم تعادلی

Application of Two-Parameter and Three-Parameter Isotherm Models at Uranium Biosorption by Baker's Yeast

A. Keshtkar*¹, M.M. Montazer Rahmati², N. Khodapanah²

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

Abstract: In this work, the ability of free and immobilized deactivated baker's yeast *saccharomyces cerevisiae* to remove uranium ions was investigated using a batch biosorption procedure with respect to the initial pH (3.0-6.0), contact time (24 h), initial ion concentration (50-400 mg/g) and presence of secondary ions (Cr (VI)). The removal of uranium was approximately 90% and 50% at low concentrations, whereas it was about 80% and 15% at high concentrations at an optimum pH of 5 and 5.5, using 1 g/l of adsorbent in 24 h of equilibration time for immobilized and free baker's yeast, respectively. Experimental results at 30°C indicated that the uptake capacity of uranium ions by immobilized baker's yeast biomass on calcium alginate was reduced by the presence of secondary ions. The experimental data obtained at the optimum have been analyzed using two two-parameter models, Langmuir and Freundlich, and one three-parameter model, Redlich-Peterson. Taking into three statistical error functions, the data were best fitted to the Redlich-Peterson model. Using the Langmuir equation, the saturated monolayer sorption capacities of uranium ions onto immobilized and free baker's yeast were 592.8 and 73 mg/g, respectively at 30°C.

Keywords: Uranium Biosorption, Baker's Yeast, Calcium Alginate, Chromium (VI), Modeling, Equilibrium Isotherm

*email: akeshtkar@aeoi.org.ir



۱- مقدمه

زیستی اورانیم توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده و تأثیر pH، غلظت اولیه‌ی اورانیم و اثر حضور یون کروم (VI) بر میزان جذب، و مدل‌سازی غیرخطی نتایج تجربی جذب به کمک سه ایزوترم جذب مختلف و مقایسه‌ی مدل‌ها با یکدیگر است. لازم به ذکر است که کروم یکی از عناصر موجود در پساب‌های حاوی اورانیم می‌باشد. لذا به عنوان یون رقیب در محیط در نظر گرفته شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ آماده‌سازی زیست توده‌ها

در آزمایش‌های انجام شده، از مخمرنان به شکل تجاری و غیرزنده به عنوان جاذب زیستی استفاده شده است. برای تثبیت نمودن مخمرنان از پایه‌ی کلسیم آلژینات استفاده شده است. آلژینات، یک پلی‌مر طبیعی است و خواصی چون آب‌دوستی، تخریب‌پذیری زیستی، چگالی پایین و پایداری مکانیکی در pH ۳ تا ۸ از دلایل استفاده‌ی آن برای تثبیت می‌باشد [۱۰]. برای تثبیت مخمرنان بر روی پایه‌ی کلسیم آلژینات، محلول ۲ تا ۳ درصد کلسیم کلرید و محلول ۱ تا ۲ درصد سدیم آلژینات مورد استفاده قرار گرفت [۱۱]. برای به دست آوردن جاذب‌هایی با اندازه‌ی مشخص، از دستگاه هاون برای خرد کردن و دستگاه مش‌بندی با قطر مشخص برای دانه‌بندی استفاده شد. در آزمایش‌ها از دانه‌های مخمرنان تثبیت شده با ابعاد ۰/۵ تا ۰/۸ میلی‌متر استفاده شده است. علت انتخاب این ابعاد برای دانه‌های زیست توده این است که اندازه‌های بزرگ‌تر از این مقدار دارای نسبت سطح به حجم کم‌تر بوده و در نتیجه راندمان جذب کاهش می‌یابد. در اندازه‌های کوچک‌تر از این مقدار، صرف‌نظر از افزایش راندمان جذب، به دلیل کوچک بودن ذرات، سرعت ته‌نشینی جاذب در آزمایش‌ها افزایش می‌یابد و سبب بروز خطا در نتایج می‌شود [۱۲]. امکان دانه‌بندی خاصی برای مخمرنان وجود نداشت زیرا مخمرنان با هم‌زدن ملایم در آب تا حدی حل شده و به صورت ذرات ریز معلق در می‌آید.

۲-۲ مواد مورد نیاز

در این تحقیق، از مواد شیمیایی تهیه شده از شرکت مرک آلمان، شامل پودر نترات اورانیل برای تهیه‌ی محلول‌های حاوی یون اورانیم، سدیم آلژینات و کلسیم کلرید ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) برای تثبیت مخمرنان، پتاسیم دی کرومات ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) برای بررسی

روش‌های متداول تصفیه‌ی پساب‌های حاوی یون‌های فلزات سنگین اشکال‌های متعددی از نظر کارآیی و هزینه‌های تمام شده به ویژه در غلظت‌های پایین آلاینده‌ها دارند. از این‌رو، جذب زیستی به عنوان روشی ارزان و مؤثر در تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی توجه متخصصین را به خود جلب کرده است [۱]. اگر چه در زمینه‌ی جذب فلزات سنگین مطالعات بسیاری انجام شده است، اما در مورد جذب مواد پرتوزا کار زیادی صورت نگرفته است [۲]. اورانیم از خطرناک‌ترین فلزات آلاینده می‌باشد که علاوه بر خاصیت پرتوزایی که تهدیدی برای محیط زیست می‌باشد، مسمومیت‌زایی بسیار بالایی نیز دارد [۳]. ظرفیت جذب توسط زیست توده‌ها به طور کلی از جاذب‌های متداول و رزین‌های تبادل یونی بسیار بیشتر است [۱]. انتخاب زیست توده از جهت فراوانی در محیط و کم هزینه بودن از اهمیت بالایی برخوردار است [۴]. زیست توده‌های مختلفی نظیر قارچ‌ها، مخمرها، باکتری‌ها و جلبک‌ها توانایی جذب یون‌های اورانیم را دارا می‌باشند [۳]. به منظور طراحی‌های کارآمدتر در سیستم‌های جداسازی- بازیافت از بهینه‌سازی استفاده شده است. زمانی که بهینه‌سازی بر مبنای مدل‌های ریاضی شبیه‌سازی کامپیوتری فرایند جذب زیستی باشد، بدون شک مؤثرتر خواهد بود [۵]. تحقیقات قبلی نشان داده است که مدل‌های جذب تجربی لانگمویر^(۱) و فروندلیش^(۲) کاربرد زیادی در جذب اورانیم دارند [۳ و ۶]. ایزوترم‌های دو، سه و حتی چهارپارامتری برای مدل‌سازی نتایج تجربی موجود می‌باشند [۷]. اگر مدل‌های دوپارامتری نظیر ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش به خوبی با نتایج تجربی سازگار باشند، نیازی به استفاده از مدل‌های پیچیده‌تر نیست [۵]. در این میان تعداد اندکی از معادلات سه‌پارامتری مانند ردلیش- پترسون^(۳) [۸] برای بررسی رفتار زیست توده‌ها و ساز و کار جذب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. رگرسیون خطی برای محاسبه‌ی پارامترهای مدل بسیار مورد استفاده است. با وجود این، تبدیل معادله‌ی ایزوترم غیرخطی به شکل خطی سبب بروز خطا در محاسبه‌ی پارامترها و به پیروی از آن انحراف منحنی برازش می‌شود.

کارهای اخیر که بیش‌تر آن‌ها بر استفاده از جلبک‌ها در حذف اورانیم و مواد پرتوزا متمرکز بوده است نشان داده‌اند که جلبک‌ها در حذف اورانیم از توانایی مطلوب (۴۰۰ میلی‌گرم بر گرم جذب) برخوردارند [۹]. هدف این تحقیق بررسی جذب



که در آن، Q_i میزان جذب به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی، q_i میزان جذب محاسبه شده از ایزوترم مربوطه و m تعداد نمونه‌های آزمایش شده برای هر زیست توده است. کم‌ترین مقدار RMSE نشان‌دهنده‌ی بهترین نمودار برازش می‌باشد [۱۴]. از آزمون مجذور کی مقدار خطا از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

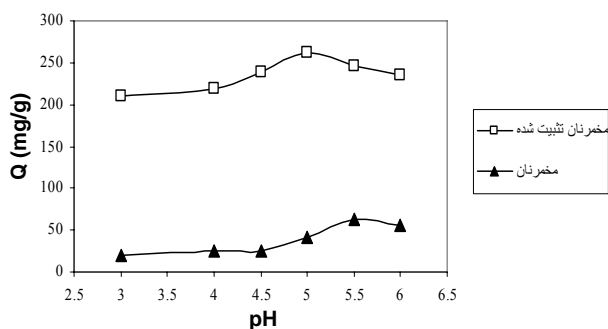
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(Q_i - q_i)^2}{Q_i} \quad (3)$$

اگر نتایج محاسبه شده با استفاده از مدل به نتایج آزمایشگاهی نزدیک باشد، χ^2 عدد کوچکی خواهد بود [۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر pH

pH اولیه‌ی محلول نقش قابل توجهی در میزان جذب فلزات هم از طریق تأثیر بر شیمی سطح زیست توده و هم از راه تأثیر بر شیمی محلول حاوی یون فلزی دارد [۲]. نتایج جذب اورانیم توسط مخمرنان تثبیت شده و تثبیت نشده، در محدوده‌ی pH بین ۳ تا ۶ در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود pH بهینه برای جذب اورانیم توسط مخمرنان تثبیت شده و تثبیت نشده، به ترتیب، ۵ و ۵/۵ می‌باشد. در pH بالای ۶ یون‌های اورانیم رسوب می‌کند و امکان بررسی وجود ندارد. در pH‌های اسیدی با افزایش pH میزان جذب افزایش می‌یابد و در گستره‌ی ۴/۵ تا ۵/۵ به بیشینه مقدار خود می‌رسد. آن‌گاه با افزایش pH، میزان جذب مجدداً کاهش می‌یابد. توزیع گونه‌های هیدرولیز شده‌ی اورانیم به pH محیط و غلظت یون‌های اورانیم بستگی دارد. در pH‌های پایین (حدود ۲ تا ۳) یون‌های UO_2^{2+} یون غالب در محیط می‌باشد. این یون دو ظرفیتی است و نیاز



شکل ۱- تأثیر pH اولیه بر میزان جذب اورانیم توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده ($S=1$ g/l, $C_i=350$ mg/l, $T=30^\circ C$).

تأثیر یون ثانویه بر میزان جذب اورانیم، کلریدریک اسید و سود ۰/۱ نرمال برای تنظیم pH استفاده شده است.

۳-۲- مطالعات جذب

ساده‌ترین سیستم جذب زیستی، سیستمی با یک یون فلزی است. رابطه‌ی موازنه‌ی جرم برای فلز موجود بین محلول و سطح جاذب به صورت زیر است [۱۳].

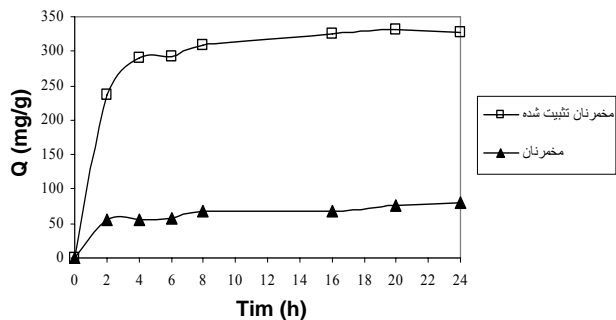
$$SQ + C_f = C_i \quad (1)$$

که در آن، C_f و C_i به ترتیب، غلظت اولیه و نهایی یا تعادلی فلز در محلول بر حسب میلی گرم فلز بر لیتر، S غلظت زیست توده بر حسب گرم بر لیتر و Q میزان جذب بر حسب میلی گرم فلز بر گرم زیست توده می‌باشد. تمام آزمایش‌ها با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول فلزات مورد نظر با غلظت مشخص و ۰/۱ گرم زیست توده، در دستگاه شیکر-انکوباتور^(۴) و در دمای ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و با تندى ۱۵۰ دور در دقیقه انجام شدند. جداسازی مخمرنان از نمونه‌ها در دستگاه سانتریفیوژ با تندى ۴۵۰۰ دور در دقیقه و طی ۱۵ دقیقه انجام شد. در طول آزمایش‌ها تنظیم pH محیط با استفاده از محلول‌های کلریدریک اسید و سود ۰/۱ نرمال و pH متر رقمی انجام شد. برای تجزیه‌ی عنصری اورانیم از تکنیک‌های پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی-طیف‌سنجی نشری اتمی^(۵) استفاده شد. نتایج تجربی برای هر دو زیست توده‌ی مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده، با سه ایزوترم جذب تعادلی مختلف، که در ادامه به تفصیل به آن‌ها پرداخته شده است، مدل‌سازی شدند.

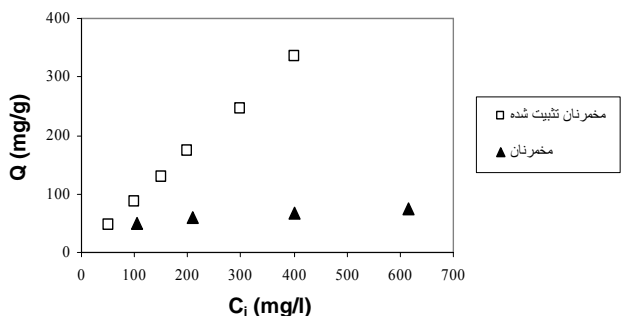
۳-۲-۴- تحلیل رگرسیون غیرخطی

برای هر کدام از مدل‌ها، پارامترها از طریق رگرسیون غیرخطی با بهره‌گیری از نرم‌افزار LABFIT به دست می‌آیند. توابع خطا نشان می‌دهد تا چه اندازه نتایج تجربی با نمودارهای برازش مطابقت دارد [۸]. برای برآورد میزان کارآیی برازش از ضریب هم‌بستگی (R^2)، خطای ریشه‌ی میانگین مربعی (RMSE)^(۶) و آزمون مجذور کی^(۷) استفاده شده است. خطای ریشه‌ی میانگین مربعی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{m-2} \sum_{i=1}^m (Q_i - q_i)^2 \right)} \quad (2)$$



شکل ۲- نمایش تغییرات میزان جذب اورانیم توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده بر حسب زمان تعادل ($S=1 \text{ g/l}$, $C_i=350 \text{ mg/l}$, $T=30^\circ\text{C}$).



شکل ۳- نمودار تغییرات میزان جذب اورانیم توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده بر حسب غلظت اولیه ی اورانیم، در pH بهینه ی به دست آمده از شکل ۱ ($S=1 \text{ g/l}$, $T=30^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$).

پایه ی کلسیم آلزینات میزان جذب به شدت بهبود می یابد. در غلظت های پایین (کم تر از ۱۰۰ ppm) میزان جذب افزایش و به حدود ۴۰ درصد می رسد. میزان جذب در غلظت های متوسط (حدود ۲۰۰ ppm) به ۶۵ درصد و در غلظت های بالا (بیش از ۴۰۰ ppm) به ۸۰ درصد می رسد.

بنابراین تثبیت مخمر علاوه بر افزایش پایداری مکانیکی زیست توده و دیگر مزایای ذکر شده، بر نحوه ی عملکرد زیست توده نیز تأثیر به سزایی دارد. زمانی که مخمرنان بر روی پایه ی کلسیم آلزینات تثبیت می شود، ساز و کار تبادل یونی در کنار ساز و کارهای دیگر سهم مؤثری در میزان جذب دارد و این مسئله میزان جذب را به شدت بهبود می بخشد.

۳-۴- تأثیر حضور یون های کروم (VI) بر میزان جذب اورانیم

کروم (VI) در پساب های صنایع مختلف، غلظتی در حدود ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر دارد [۱۷ و ۱۸]. بررسی اثر حضور کروم (VI) بر میزان جذب اورانیم، در سه حد غلظت پایین، متوسط و بالا انجام شد. این مقادیر به ترتیب ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰

دارد جایگزین با یک یون دو ظرفیتی یا دو یون تک ظرفیتی در دو مکان مجاور هم شود. در pH های پایین، برخی مکان های پیوندی در دسترس یون های UO_2^{2+} نیستند [۲]. از طرفی در pH های پایین خود یون های H^+ (هیدرونیوم) موجود در محیط رقیبی برای کاتیون های موجود در محلول برای اشغال مکان های پیوندی به حساب می آیند [۲ و ۱۵]. در مورد یون های اورانیم باید گفت که در pH های نزدیک خنثی (۴ تا ۵) درصد یون های تک ظرفیتی هیدرولیز شده ی UO_2OH^+ و $(\text{OH})_2\text{UO}_2$ بیش تر از pH های پایین است [۲]. یون های تک ظرفیتی تمایل بیش تری برای جذب شدن دارند زیرا می توانند جایگزین یک یون تک ظرفیتی شوند و یک یون تک ظرفیتی چون H^+ یا Na^+ یا K^+ به وسیله ی یک یون تک ظرفیتی هیدرولیز شده ی اورانیم تعویض می شود. در نهایت در pH های بالاتر از ۵ به دلیل تشکیل ترکیب بلوری نامحلول $4\text{UO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ میزان انحلال پذیری یون های اورانیم و در نتیجه میزان جذب آن کاهش می یابد [۱].

۳-۲- زمان تعادل

شکل ۲ منحنی تغییرات میزان جذب اورانیم با مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده را به صورت تابعی از زمان تعادل برای غلظت اولیه 350 mg/l نشان می دهد. با توجه به این شکل می توان دریافت که در شروع آزمایش، تغییرات میزان جذب بالاترین مقدار را دارد سپس به ازای زمان معادل دو و چهار ساعت به ترتیب برای مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده میزان غلظت اورانیم در محلول تقریباً به یک مقدار ثابت، و میزان جذب به ۹۰ درصد کل جذب رسیده است. هنگامی که زیست توده تثبیت می شود مقاومت انتقال جرم افزایش می یابد و در نتیجه زمان رسیدن به تعادل زیاد می شود [۱۵]. در آزمایش های بعدی برای هر دو زیست توده زمان تعادلی معادل ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد تا از هر گونه خطای احتمالی جلوگیری شود [۱۶].

۳-۳- تأثیر غلظت اولیه ی اورانیم

در شکل ۳ تغییرات میزان جذب بر حسب غلظت اولیه ی اورانیم نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه، میزان جذب افزایش می یابد و این افزایش برای مخمرنان تثبیت شده شدیدتر است. با تثبیت مخمرنان بر روی



صورت تک لایه‌ای انجام می‌شود و فرض بر این است که میل کششی همه‌ی جای‌گاه‌ها برای جذب شونده یکسان است. این ایزوترم به طور وسیعی برای توصیف رفتار تعادلی بین فاز مایع و یک فاز جامد استفاده می‌شود [۱۹]. این مدل به خوبی با مقادیر وسیعی از اطلاعات آزمایشگاهی مطابقت دارد. این ایزوترم به شکل سهمی است و به صورت زیر بیان می‌شود

$$q = \frac{q_{\max} b_L C_f}{1 + b_L C_f} \quad (4)$$

که در آن q_{\max} بیشینه جذب فلز با یکای میلی‌گرم بر گرم و b_L ثابت تعادلی لانگمویر و دارای یکای لیتر بر میلی‌گرم می‌باشد. مدل لانگمویر برای تخمین حداکثر میزان جذب به کار می‌رود. این مقدار را از طریق آزمایش نمی‌توان به دست آورد. ثابت b_L میزان وابستگی بین جای‌گاه‌های فعال و فلز را نشان می‌دهد [۳] و تابعی از انرژی جذب می‌باشد. مقدار بالای b_L نشان‌گر شیب تند در ابتدای منحنی ایزوترم جذب می‌باشد که نماینده‌ی میزان بالای کشش بین جاذب و جذب‌شونده است [۱۹].

بنابراین برای یک جاذب، به طور کلی بالا بودن q_{\max} و شیب تند در ابتدای منحنی مطلوب به نظر می‌رسد. در جدول ۱ مقادیر ثابت‌های محاسبه شده برای معادلات جذب تعادلی دوپارامتری و سه پارامتری داده شده‌اند. با مقایسه‌ی مقادیر پارامترهای به دست جدول ۱- ثابت‌های ایزوترم‌های مدل‌های دوپارامتری و سه پارامتری جذب اورانیم توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده.

زیست توده		مدل	
مخمرنان	مخمرنان تثبیت شده		
۷۳	۵۹۲۸۵۰	$q_{\max}(\text{mg/g})$	لانگمویر
۰٫۰۳۸	۰٫۰۱۵	$b_L(\text{l/mg})$	
۰٫۹۳۰	۰٫۹۷۳	R^2	
۴٫۰۰۰	۲۲٫۶۳۰	RMSE	
۰٫۴۸۰	۱۲٫۰۹۰	χ^2	
۱۶٫۵۰۰	۲۵٫۵۲۶	$K_F(\text{l/g})$	فروندلیش
۴٫۱۲۰	۱٫۷۴۴	n_F	
۰٫۹۹۰	۰٫۹۵۲	R^2	
۱٫۱۹۰	۳۰٫۳۰۰	RMSE	
۰٫۰۴۰	۱۹٫۹۶۰	χ^2	
۲۰٫۹۰۰	۹٫۱۹۷	$K_{RP}(\text{l/g})$	ردلیش-پترسون
۰٫۷۴۶	۰٫۰۱۷	$a_{RP}(\text{l/mg})$	
۰٫۸۴۷	۰٫۹۸۶	β_{RP}	
۰٫۹۹۰	۰٫۹۷۲	R^2	
۱٫۱۸۰	۲۲٫۷۲۰	RMSE	
۰٫۰۴۰	۱۲٫۰۷۰	χ^2	

میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. غلظت اورانیم در محیط متغیر و شامل مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH محیط همان pH بهینه‌ی جذب اورانیم یعنی، pH = ۵ بود. نتایج این بررسی در شکل ۴ ارائه شده است. برای هر سه غلظت اولیه‌ی کروم (VI)، با افزایش غلظت اولیه‌ی اورانیم در محیط میزان کاهش درصد جذب اورانیم افزایش می‌یابد و در بالاترین غلظت اولیه‌ی اورانیم به حداکثر کاهش جذب می‌رسیم. در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم (VI)، وقتی غلظت اورانیم کمینه (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) است، تقریباً جذبی صورت نمی‌گیرد. متوسط کاهش جذب اورانیم در حضور یون‌های کروم (VI) زمانی که غلظت کروم ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود، ۲۰ درصد و وقتی غلظت یون‌های کروم سه برابر شد متوسط کاهش جذب ۳۳ درصد شد. در حضور یون‌های کروم (VI) زمانی که غلظت کروم ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود، ۵۴ درصد کاهش در میزان جذب داشتیم. در مجموع حضور یون‌های کروم (VI) تأثیر کاهشی در حدود ۳۵ درصد بر میزان جذب اورانیم داشت.

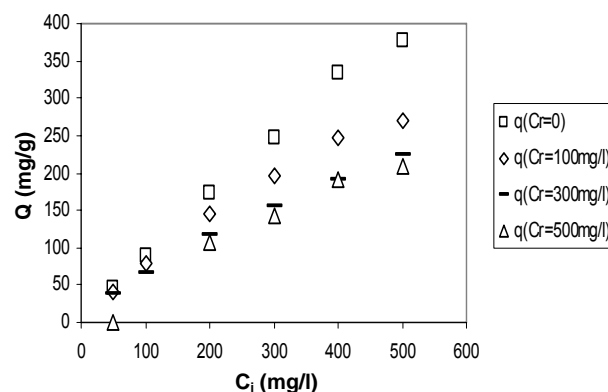
۴- مدل‌سازی جذب اورانیم در سیستم‌های تک‌جزیی و دو‌جزیی

۴-۱ مدل‌های ایزوترم جذب تعادلی دو و سه پارامتری اورانیم در

سیستم تک‌جزیی

۴-۱-۱ ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر معمولاً برای تعیین پتانسیل جذب تعادلی و سنجش کارآیی زیست توده‌های مختلف استفاده می‌شود. در ابتدا این مدل برای توصیف عملکرد کربن فعال در جذب گاز به کار گرفته شد. در ایزوترم لانگمویر، پیوندهای سطحی ناشی از نیروهای فیزیکی در نظر گرفته می‌شوند. لذا جذب فقط به



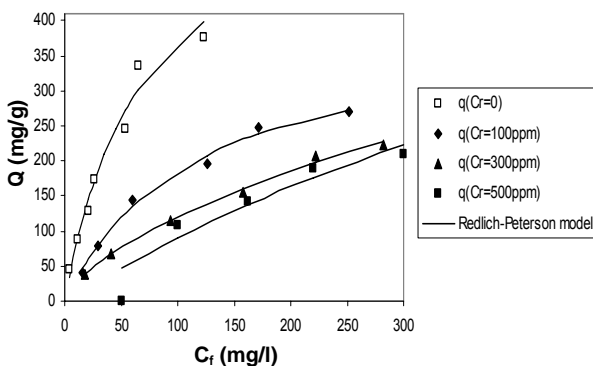
شکل ۴- نمایش تغییرات میزان جذب اورانیم در سیستم دو‌جزیی اورانیم- کروم (VI) توسط مخمرنان تثبیت شده، برحسب غلظت اولیه‌ی اورانیم و برای غلظت‌های مختلف کروم (S=۱ g/l, T=۳۰°C, pH=۵).



$$q = \frac{K_{RP} C_f}{1 + a_{RP} C_f^{\beta_{RP}}} \quad (6)$$

که در آن، K_{RP} و a_{RP} ثابت‌های مدل ردلیش-پترسون می‌باشند و به ترتیب با یکاهای لیتر بر گرم و لیتر بر میلی گرم بیان می‌شوند، و β_{RP} توان ایزوترم ردلیش-پترسون می‌باشد. β_{RP} بین صفر و یک تغییر می‌کند. مقدار β_{RP} تعیین کننده‌ی محدوده‌ی عملکرد معادله‌ی ردلیش-پترسون 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 فروندلیش نزدیک می‌شود [5]. در جدول ۱ مشاهده می‌شود که مقدار β برای مخمرنان تثبیت شده بیش تر از مخمرنان است. لذا میزان مطابقت نتایج تجربی مخمرنان تثبیت شده، با ایزوترم لانگمویر بیش تر از مخمرنان است.

۴-۲ مدل سازی جذب اورانیم در سیستم دوجزیبی اورانیم- کروم (VI)
 برای مدل سازی تأثیر حضور یون کروم (VI) بر میزان جذب اورانیم از ایزوترم سه پارامتری ردلیش-پترسون استفاده شد زیرا این ایزوترم نسبت به ایزوترم‌های دو پارامتری جواب‌های بهتری ارائه می‌دهد. برای مدل سازی سیستم‌های جذب دوجزیبی اورانیم- کروم (VI)، ابتدا منحنی تغییرات میزان جذب اورانیم در هر غلظت نهایی اورانیم برای غلظت‌های ثابت یون کروم (VI) رسم شد. سپس داده‌های تجربی توسط نرم افزار LABFIT به طور غیرخطی با ایزوترم ردلیش-پترسون برازش شدند. نتایج حاصل از این برازش در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- برازش داده‌های تجربی جذب در سیستم دوجزیبی اورانیم- کروم (VI) با ایزوترم ردلیش-پترسون ($S=1$ g/l, $T=30^\circ$ C, $pH=5$).

آمده برای مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده مشخص می‌شود که مخمرنان تثبیت شده از توانایی بسیار بالایی نسبت به مخمرنان برای جذب یون‌های اورانیم در شرایط بهینه‌ی مربوط به هر زیست توده برخوردار است. این نکته از مقایسه‌ی q_{max} ‌های مربوط به هر زیست توده استنباط می‌شود. این توانایی مربوط به خواص تبادل یونی پایه‌ی کلسیم آلزینات است. از طرف دیگر، مقدار بالای b_L در مورد مخمرنان حاکی از آن است این زیست توده پیوند محکم تری در مقایسه با زیست توده‌ی تثبیت شده با یون‌های اورانیم تشکیل می‌دهد و تمایل بیش تری برای جذب آن از خود نشان می‌دهد.

۴-۱-۲ ایزوترم فروندلیش

این مدل در سال ۱۹۰۷ به عنوان یک رابطه‌ی تجربی توسط فروندلیش ارائه شد [۳]. اما بعدها برای مدل سازی جذب چند لایه‌ای روی سطوح ناهمگن یا سطوحی با جای گاه‌های فعال متفاوت از نظر کنش و میل ترکیبی با جذب شونده به کار گرفته شد. در این مدل فرض می‌شود که ابتدا جای گاه‌های قوی تر پر می‌شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان پرشدگی جای گاه، کاهش می‌یابد [۳]. این ایزوترم به شکل نمایی است و به شکل زیر ارائه می‌شود

$$q = K_F C_f^{1/n_F} \quad (5)$$

که در آن، K_F و n_F ثابت‌های فروندلیش می‌باشند. در ایزوترم فروندلیش K_F و n_F ، به ترتیب، میزان و شدت جذب را نشان می‌دهند. مقدار n_F بین یک تا ده نشان دهنده‌ی جذب مناسب می‌باشد [۲۰]. مقدار n_F برای هر دو زیست توده در محدوده‌ی مقادیر مطلوب قرار دارد. در جدول ۱ مقادیر ثابت‌های ایزوترم‌های مدل‌های دو و سه پارامتری جذب توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود از میان دو مدل دو پارامتری، ایزوترم فروندلیش بالاترین میزان ضریب همبستگی و کم‌ترین خطای ریشه‌ی میانگین مربعی و مجذور کی را برای مخمرنان تثبیت شده و مخمرنان دارد.

۴-۱-۳ ایزوترم ردلیش-پترسون

در سال ۱۹۵۹، ردلیش و پترسون [۲۱] طرحی ساده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیش را به این صورت ارائه دادند



۵- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که میزان جذب اورانیم توسط مخمرنان تثبیت شده، به شدت به pH وابسته بوده و pH بهینه‌ی جذب اورانیم برای مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده، به ترتیب، برابر ۵، ۵/۵ می‌باشد. نتایج حاکی از آن است که زمان تعادل لازم برای حصول در هر دو زیست توده حدود چهار ساعت می‌باشد.

بررسی تأثیر غلظت اولیه‌ی اورانیم بر میزان جذب نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، میزان جذب افزایش می‌یابد و این افزایش در غلظت‌های پایین‌تر برای مخمرنان تثبیت شده شدیدتر می‌باشد و به تدریج به یک مقدار ثابت می‌رسد. وقتی که مخمرنان بر پایه‌ی کلسیم آلزینات تثبیت می‌شود، ساز و کار تبادل یونی نسبت به سایر ساز و کارها سهم مؤثرتری در جذب دارد و این مسئله میزان جذب را به شدت بهبود می‌بخشد.

در مدل‌سازی تک‌جزیی جذب اورانیم توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده نتایج تجربی با مدل سه‌پارامتری بهتر از مدل‌های دوپارامتری برازش می‌شوند. بیشینه مقدار جذب اورانیم توسط مخمرنان و مخمرنان تثبیت شده، براساس مدل لانگمویر به ترتیب ۵۹۲/۸۵ و ۷۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب خشک به دست آمد.

این کار پژوهشی نشان داد که در مدل‌سازی جذب در سیستم دوجزیی اورانیم-کروم (VI) توسط معادله‌ی ردلیش-پترسون کم‌ترین میزان خطا در غلظت میانی کروم (۳۰۰ ppm) به دست می‌آید.

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- Langmuir
- ۲- Freundlich
- ۳- Redlich-Peterson
- ۴- Shaker-Incubator
- ۵- Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometry
- ۶- Residual Root Mean Square Error
- ۷- Chi-Square

در جدول ۲ مقادیر پارامترهای ایزوترم ردلیش-پترسون برای جذب در سیستم دوجزیی اورانیم-کروم (VI) توسط مخمرنان تثبیت شده، و ضریب همبستگی مربوط به برازش ارائه شده‌اند. در مدل ردلیش-پترسون برای جذب در سیستم دوجزیی اورانیم-کروم (VI) بیش‌ترین خطا در غلظت‌های پایین و بالای کروم (VI) (۵۰۰ ppm و ۰) میانگین این خطا برای غلظت پایین و بالای کروم (VI)، به ترتیب، برابر ۶/۴ و ۶/۸ درصد می‌باشد. اما در غلظت‌های میانی یون کروم (VI) خطا کم‌ترین مقدار خود (۲/۱٪) را دارد. در ادامه به منظور پیش‌بینی تغییرات مربوط به پارامترهای مدل ردلیش-پترسون با افزایش غلظت یون کروم معادله‌هایی به شرح زیر ارائه شد

$$K_{RP} = -543.31C_i(\text{Cr})^3 + 429.39C_i(\text{Cr})^2 - 95.234C_i(\text{Cr}) + 9.195 \quad (\text{V})$$

$$\alpha_{RP} = -24.532C_i(\text{Cr})^3 + 14.833C_i(\text{Cr})^2 - 1.3144C_i(\text{Cr}) + 0.0167 \quad (\text{A})$$

$$\beta = 41.958C_i(\text{Cr})^3 - 25.255C_i(\text{Cr})^2 + 2.1459C_i(\text{Cr}) + 0.986 \quad (\text{B})$$

در این معادلات، غلظت اولیه‌ی یون کروم (VI) برحسب میلی‌گرم بر میلی‌لیتر است.

به این ترتیب، مقدار پارامترهای مدل ردلیش-پترسون برای جذب در سیستم دوجزیی اورانیم-کروم (VI) به عنوان تابعی از غلظت اولیه‌ی یون رقیب (کروم) قابل پیش‌بینی و محاسبه می‌باشد. در برازش غیرخطی این نقاط با معادله‌ی درجه‌ی ۳ مقدار ضریب همبستگی برابر ۱ به دست آمد.

جدول ۲- پارامترها و ضرایب همبستگی مدل ردلیش-پترسون برای جذب اورانیم توسط مخمرنان تثبیت شده در سیستم دوجزیی اورانیم-کروم (VI).

ردلیش-پترسون				غلظت اولیه (ppm)	یون رقیب
R ^۲	β	a _{RP}	K _{RP}		
۰٫۹۷۲	۰٫۹۸۶	۰٫۰۱۷	۹٫۱۹۷	۰	کروم
۰٫۹۹۰	۰٫۹۹۰	۰٫۰۰۹	۳٫۴۲۰	۱۰۰	
۰٫۹۹۰	۰٫۴۹۰	۰٫۲۹۵	۴٫۶۰۰	۳۰۰	
۰٫۹۱۰	۰٫۹۹۰	۰٫۰۰۱	۱٫۰۱۰	۵۰۰	



References:

1. J. Chen, L. Yang, "Chemical modification of *Sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption," *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 9931-9942 (2005).
2. P. Sar, S.K. Kazy, S.F. D'Souza, "Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent," *International Biodeterioration & Biodegradation*, **54**, 193-202 (2004).
3. J. Yang, B. Volesky, "Modeling uranium-proton ion exchange in biosorption," *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4079-4085 (1999).
4. V. Diniza, M.E. Webera, B. Volesky, Gh. Najab, "Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*," *Water Research*, **42**, 363-371 (2008).
5. B. Volesky, "Biosorption process simulation tools," *Hydrometallurgy*, **71**, 179-190 (2003).
6. G. Bayramoglu, G. Celik, M. Yakup Arica, "Studies on accumulation of uranium by fungus *Lentinus sajor-caju*," *Journal of Hazardous Materials*, B136, 345-353 (2006).
7. R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad, "Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures," *J. Colloid Interface Sci.* **194**, 154-165 (1997).
8. Y. Ho, W. Chiu, C. Wang, "Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust," *Bioresource Technology*, **96**, 1285-1291 (2005).
9. م. علی‌محمدی، "بررسی تأثیر فلزات سنگین بر میزان جذب بیولوژیکی اورانیم توسط زیست توده،" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران (۱۳۸۳).
10. G. Ozdemir, N. Ceyhan, E. Manav, "Utilization of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* TEM05 in alginate beads for adsorption of cadmium and cobalt ions," *Bioresource Technology*, **96**, 1677-1682 (2005).
11. H. Park, M. Chae, "Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal," *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 1080-1083 (2004).
12. م. عبداللہی خلیج، "بررسی شرایط بهینه و مدل‌سازی جذب بیولوژیکی اورانیم توسط مخمران،" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران (۱۳۸۴).
13. P.R. Puranik, K.M. Paknikar, "Biosorption of lead, cadmium, and zinc by *Citrobacter* strain MCM B-181: characterization studies," *Biotechnol. Prog.* **15**, 228-237 (1999).
14. S.C. Tsai, K.W. Juang, "Comparison of linear and non-linear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite," *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **243**, 741-746 (2000).
15. Y. Ting, G. Sun, "Use of Polyvinyl Alcohol as a Cell Immobilization Matrix for Copper Biosorption by Yeast Cells," *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **75**, 541-546 (2000).
16. M. Yakup, Y. Kacar, O. Genc, "Entrapment of White-rot Fungus *Trametes versicolor* in Calcium Alginate Beads," *Chryseomonas luteola* TEM05 in Alginate Beads, *Bioresource Technology*, **80**, 121-129 (2001).
17. A. Bingol, H. Uzun, Y.K. Bayhan, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, "Removal chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast," *Bioresource Technology*, **94**, 245-249 (2004).
18. N. Goyal, S.C. Jain, U.C. Banerjee, "Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals," *Advances in Environmental Research*, **7**, 311-319 (2003).
19. T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae," *Water Res.* **37**, 4311-4330 (2003).
20. M. Kalin, W.N. Wheeler, G. Meinrath, "The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass," *J. Environ. Radioactiv.* **78**, 151-177 (2005).
21. O. Redlich, D.L. Peterson, "A useful adsorption isotherm," *J. Phys. Chem.* **63**, 1024 (1959).