

فصل پنجم

مروری بر روش ها و آزمایشات

صورت گرفته

این قسمت برگرفته از آزمایشات انجام شده توسط جناب آقای حسنی و نتایج آن می باشد. آزمایشات و روش های صورت گرفته توسط جناب آقای حسنی به شرح ذیل می باشد.

۵-۱-۱- مواد و روش انجام آزمایش ها

با توجه به آنچه در فصل قبل در رابطه با ظرفیت بالاتر جذب جلبک ها نسبت به سایر جاذب های زیستی نظیر باکتری ها و قارچ ها براساس جدول ارائه شده و نیز توانایی بالاتر جلبک قهوه ای نسبت به گونه های دیگر با توجه به جدول (۴-۶) ، جلبک قهوه ای برای انجام آزمایش های جذب انتخاب شد. همچنین از روی جداول (۴-۳) تا (۴-۷) می بینیم که حجم مطالعات در مورد حذف توریوم از محلول های آبی و پساب ها در مقایسه با سایر فلزات بسیار ناچیز است. با این توضیحات و با توجه به وفور دو نوع جلبک قهوه ای *Cystoseira indica* و *Sargassum glaucescens* در سواحل خلیج فارس (قابل دسترس و ارزان قیمت که از مهمترین عوامل انتخاب جاذب ها هستند). در این پژوهش به بررسی جذب توریوم روی این دونوع جلبک می پردازیم.

۵-۱-۱- نحوه ی آماده سازی جاذب

همانطور که گفته شد دو نوع جلبک قهوه ای مورد استفاده در این پژوهش از سواحل خلیج فارس جمع آوری شده است. ابتدا جلبک توسط محلول آبی حاوی یون کلسیم شسته، و در نور آفتاب کاملاً خشک شد سپس در هاون آزمایشگاهی خرد، و با استفاده از الک های استاندارد مش بندی شد (۱-۲mm). در ادامه زیست توده توسط آب بدون یون جهت حذف ماسه ها و دیگر ناخالصی ها شسته، و جهت خشک شدن به مدت ۸ ساعت در یک آون در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و پس از خشک شدن دوباره مش بندی (۱-۲mm) شد.

۵-۱-۲- مواد شیمیایی

محلول های حاوی یون توریوم (IV)، با استفاده از آب مقطر و نمک نیترات توریوم ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) با جرم مولکولی ۵۷۰/۰۳۸ و خلوص ۴۲-۴۰ درصد توریوم محصول شرکت مرک آلمان ساخته شده است. برای آماده سازی محلول های مورد نیاز ابتدا محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ ppm توریوم ساخته شد. برای این کار ۲/۴۵۷ گرم از نمک نیترات توریوم را در آب مقطر حل می کنیم و در بالن یک لیتری به حجم می رسانیم.

۵-۱-۳- سیستم های آزمایشگاهی مورد استفاده برای انجام آزمایش ها

آزمایش ها در حالت ناپیوسته و در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت مشخص، در شیکر- انکوباتور با دور rpm ۲۰۰ و در دماهای متفاوت انجام شد.

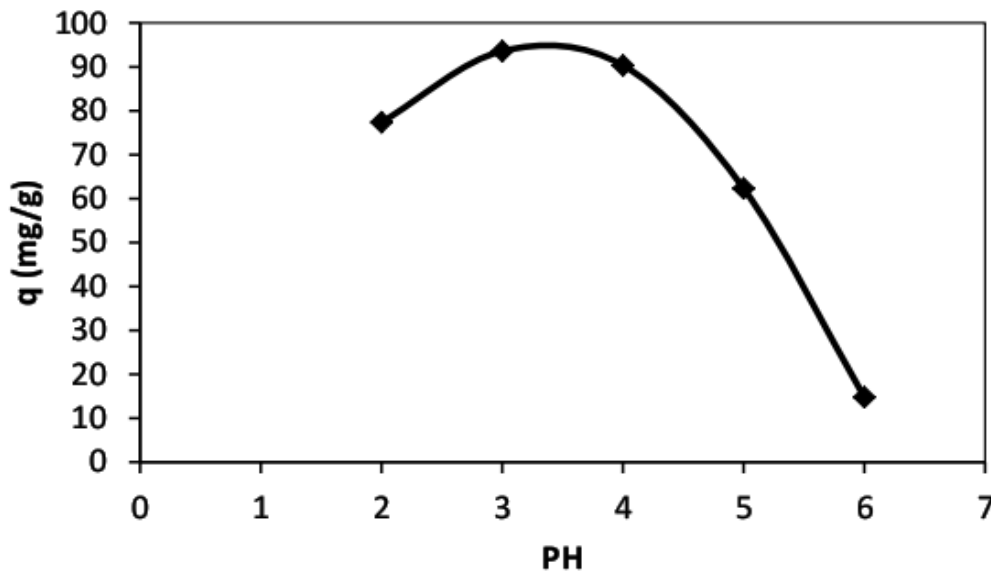
۵-۲- نتایج آزمایش روی جلبک *Cystoseira indica*

در این بخش نتایج آزمایش ها روی جلبک قهوه ای *C.indica* بررسی می شود. ابتدا تاثیر pH روی جذب توریوم اندازه گیری شد. سپس آزمایش های سینتیک برای رسیدن به زمان تعادل و مدل سینتیکی مناسب سه غلظت اولیه ی متفاوت و آزمایش های ایزوترم برای رسیدن به ماکزیمم میزان جذب در سه دمای مختلف انجام گرفت. در نهایت تاثیر غلظت جاذب در میزان جذب، اثر یون مزاحم و میزان توانایی جاذب در جذب های متوالی بررسی شد.

۵-۲-۱- بررسی اثر pH

pH محلول نقش مهمی در تعیین یون فلزی و حالت سایت های پیوندی موجود روی بیومس دارد. تاثیر pH روی جذب توریوم در محدوده ی ۲-۶، در دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد، در غلظت اولیه ی ۱۰۰ mg Th/L محلول و میزان غلظت جاذب ۱ g/L بررسی شده است. میزان توریوم جذب شده بعد از ۲۴ ساعت قرار دادن محلول و جاذب در شیکر در دور ۲۰۰ rpm اندازه گرفته شده است. تغییر pH تاثیر چشم گیری روی میزان جذب نشان می دهد (شکل ۵-۱). ماکزیمم جذب در pH برابر ۳ دیده می شود که برابر ۹۳/۵۸ mg/g می باشد. همچنین می بینیم که با دور شدن از pH برابر ۳ میزان جذب کاهش قابل توجهی خواهد داشت، به طوری که در pH برابر ۶ کمترین میزان جذب (۸۱ mg/g / ۱۴) دیده می شود. همچنین در pH کمینه برابر ۲ میزان جذب برابر ۷۷/۳۷ mg/g دیده می شود و در pH برابر ۴ میزان جذب نزدیک میزان بهینه و برابر ۹۰/۳۳ mg/g می باشد.

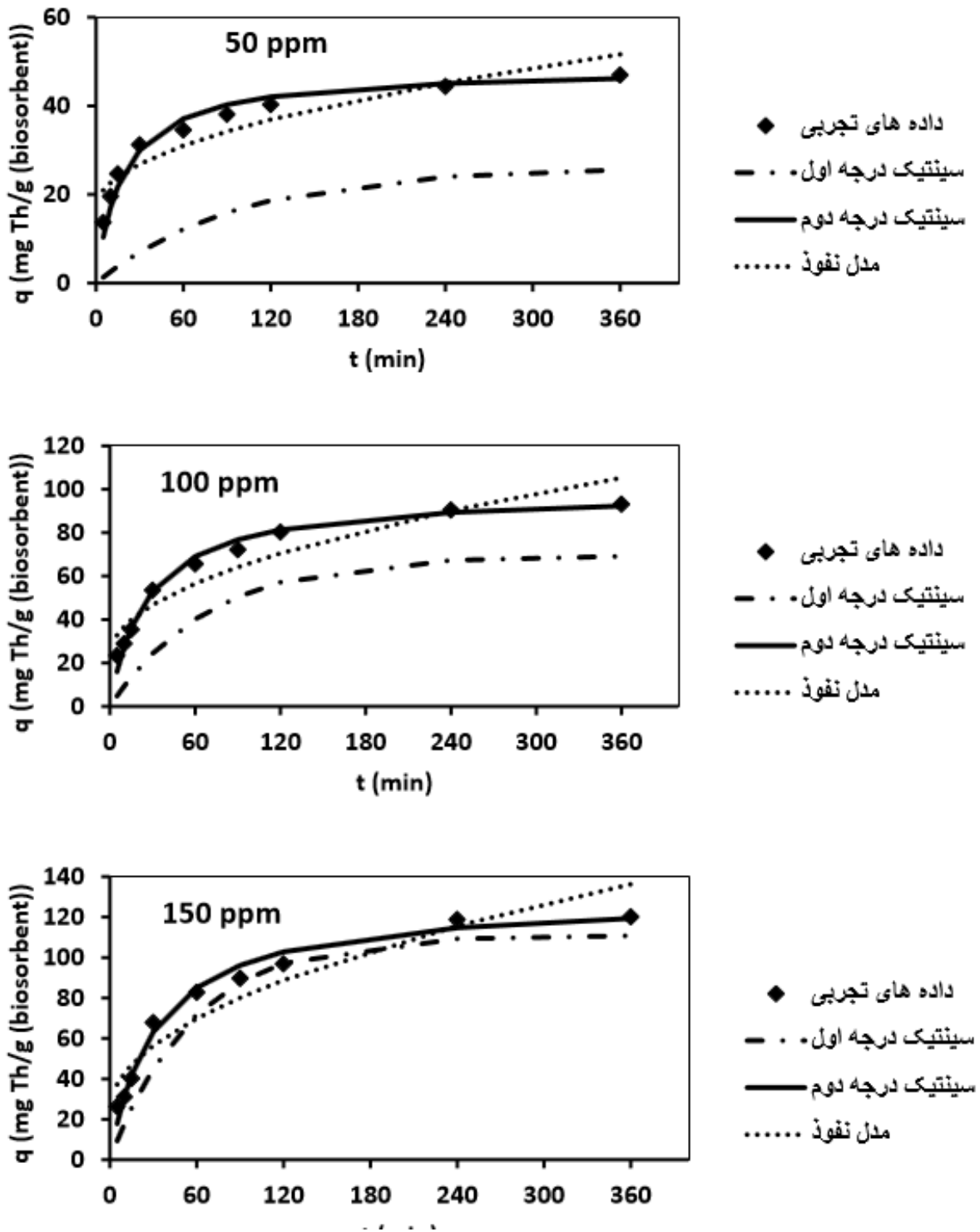
pH محلول و در واقع غلظت یون هیدروژن نقش بسیار مهمی در تعیین یون فلزی و حالت سایت های فعال حاضر روی بیومس دارد. تعیین تابعی برای بیان رابطه ی بین ظرفیت جذب و pH اولیه به دلیل افزایش تمایل به هیدرولیز فلز با کاهش مقدار یون هیدروژن به خصوص در مورد توریوم پیچیده است. در pH برابر ۲ توریوم در فرم Th^{4+} دارای حلالیت بسیار بالایی می باشد. با افزایش pH واکنش های هیدرولیز توریوم به سمت تولید کمپلکس های یونی پیشرفته و ترکیبات یونی از قبیل $Th(OH)^{3+}$ ، $Th(OH)_2^{2+}$ ، $Th_2(OH)_6^{6+}$ ، $Th_6(OH)_{15}^{9+}$ افزایش یافته و در مقابل Th^{4+} کاهش می یابد. بنابراین جذب کمتر در pH برابر ۲ در مقایسه با pH برابر ۳ ناشی از تمایل کمتر سایت های فعال بیومس به جذب Th^{4+} که یون غالب در pH برابر ۲ است، می باشد. این در حالی است که سایر ترکیبات هیدرولیز شده ی توریوم از قبیل $Th(OH)_2^{2+}$ و $Th_2(OH)_6^{6+}$ که یون های غالب در pH برابر ۴ می باشند، تمایل بیشتری برای نشستن روی سایت های فعال جاذب نسبت به فرم کاتیونی Th^{4+} دارند. با توجه به مقدار pH بهینه ی جذب سایر آزمایشات بعدی در pH بهینه برابر ۳ انجام گرفت.



شکل ۵-۱- تاثیر pH روی میزان جذب توریوم توسط جلبک *C.indica* (غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، غلظت جذب: ۱g/L، دما: ۲۵ °C، دور هم زدن: ۲۰۰rpm، زمان تماس: ۲۴hr)

۵-۲-۲- بررسی مدل سینتیکی جذب توریوم

برای تعیین مدل سینتیکی مناسب آزمایش ها را در غلظت های اولیه متفاوت ۵۰ ، ۱۰۰ و ۱۵۰ ، دمای ۲۵ °C ، غلظت جذب ۱g/L و در pH برابر ۳ انجام می دهیم. مراحل انتقال جرم شامل (۱) انتقال جذب شونده (یون فلزی) از توده ی سیال به فیلم مایع اطراف دانه های جذب (نفوذ بیرونی) ؛ (۲) انتقال جذب شونده از سطح دانه به سایت های پیوندی فعال داخلی (نفوذ درون ذره ای) ؛ (۳) برهم کنش جذب شونده با سایت های فعال پیوندی. به طور کلی، مرحله ی اول (نفوذ بیرونی) معمولاً سریع است و محدودکننده ی سینتیک جذب نمی باشد. سرعت این مرحله متناسب با ایجاد یک اختلاط مناسب که از ایجاد گرادیان غلظت در محلول جلوگیری می کند ، افزایش می یابد. بنابراین معمولاً یکی از مراحل دوم و سوم و یا هر دو تعیین کننده ی مکانیسم و سینتیک جذب می باشد.



شکل ۵-۲- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب توریوم توسط جلبک *C.indica* (pH:۳، غلظت جاذب: ۱g/L، دما: ۲۵°C، دور هم زدن: ۲۰۰rpm)

نتایج با مدل های سینتیکی درجه ی اول و دوم و مدل نفوذ درون ذره ای که به ترتیب با معادلات (۵-۱)، (۵-۲)، (۵-۳) مطابق با آنچه در فصل قبل گفته شد، مقایسه شد.

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (۱-۵)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (۲-۵)$$

$$q_t = K_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (۳-۵)$$

شکل (۵-۲) داده های سینتیکی و نتایج حاصل از سینتیک درجه اول و درجه دوم و سینتیک حاصل از مدل نفوذ درون ذره ای جذب توریوم را در زمان های مختلف از ۵ دقیقه تا ۶ ساعت در غلظت های اولیه متفاوت نشان می دهد. از روی نمودار مشخص است که در ابتدای تماس محلول با جاذب نرخ جذب زیاد است و با گذشت زمان سرعت جذب کاهش می یابد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت سرعت جذب نیز افزایش می یابد، به طوری که در ۳۰ دقیقه ی اول حدود ۶۰ درصد، بعد از ۹۰ دقیقه حدود ۸۰ درصد، بعد از ۴ ساعت حدود ۹۷ درصد جذب تعادلی و تقریباً در همه ی غلظت ها پس از گذشت ۶ ساعت جذب به تعادل می رسد. در دقایق ابتدایی به دلیل خالی بودن اکثر سایت های فعال، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین جاذب و محلول زیاد بوده، لذا نیروی محرکه ی انتقال جرم و سرعت جذب نیز زیاد می باشد. اما با گذشت زمان و پرشدن تدریجی سایت های جاذب، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین جاذب و محلول کاهش یافته و به همین دلیل کاهش نیروی محرکه انتقال جرم و سرعت جذب را در پی دارد. سرعت جذب بالا امکان طراحی راکتور با حجم کمتر و بازدهی اقتصادی بالاتر را فراهم می کند. همچنین از روی نمودار می بینیم که مدل سینتیکی درجه دوم به خوبی داده های تجربی را تایید می کنند. علاوه بر این مدل نفوذ بین ذره ای انطباق بهتری با داده های تجربی نسبت به مدل سینتیک درجه اول دارد. همچنین جدول (۵-۱) ثوابت معادلات سینتیکی مذکور را نشان می دهد. همچنین مقادیر تجربی و تئوری میزان جذب تعادلی مقایسه شده است. می بینیم که با افزایش غلظت اولیه ثابت سرعت سینتیک درجه اول و نفوذ درون ذره ای افزایش می یابد، اما ثابت سرعت درجه دوم کاهش می یابد. در واقع می توان گفت تابع سرعت جذب متناسب با $(q_e - q_t)^X$ با نمای بین ۱ و ۲ است، به طوری که با افزایش غلظت اولیه که موجب افزایش $(q_e - q_t)$ می باشد، ثابت سرعت در سیستم درجه اول افزایش و در سیستم درجه دو کاهش می یابد.

جدول ۵-۱- ثوابت معادلات مربوط به سینتیک جذب روی جلبک *C.indica* (pH:۳، غلظت جاذب: ۱g/L، دما: ۲۵°C، دور هم زدن: ۲۰۰rpm)

مدل سینتیکی	(مقادیر تجربی)		(مقادیر تئوری)	
غلظت اولیه ۵۰ ppm				
سینتیک شبه درجه اول	۴۷/۰۹	۰/۰۱۰۴	۲۶/۲۰	۰/۹۵۴۹
سینتیک شبه درجه دوم	۴۷/۰۹	۰/۰۰۱۱۱۵	۴۸/۵۴	۰/۹۹۸۱
مدل نفوذ درون ذره ای	۴۷/۰۹	۰/۸۳۳۸	۵۱/۶۴	۰/۸۲۶
غلظت اولیه ۱۰۰ ppm				
سینتیک شبه درجه اول	۹۳/۵۸	۰/۰۱۴۴	۶۹/۵۶	۰/۹۹۴۹
سینتیک شبه درجه دوم	۹۳/۵۸	۰/۰۰۰۳۸۹	۹۹/۰۱	۰/۹۹۸۳
مدل نفوذ درون ذره ای	۹۳/۵۸	۴/۳۳۵۷	۱۰۵/۳۳	۰/۸۲۹
غلظت اولیه ۱۵۰ ppm				
سینتیک شبه درجه اول	۱۲۰/۳۱	۰/۰۱۷۴	۱۱۱/۰۴	۰/۹۶۳۲
سینتیک شبه درجه دوم	۱۲۰/۳۱	۰/۰۰۰۲۴۴	۱۲۹/۸۷	۰/۹۹۶۵
مدل نفوذ درون ذره ای	۱۲۰/۳۱	۵/۹۱۸۷	۱۳۶/۳۲	۰/۹۰۰۱

۵-۲-۳- بررسی تاثیر دما بر تعادل و مدل سازی ایزوترم های جذب

نمودار تعادلی جذب توریوم توسط جلبک قهوه ای با ایزوترم های جذب لانگمویر، فرنرندلیچ و ردلیش-پترسون مدل شد. در مدل لانگمویر جذب فقط به صورت تک لایه ای انجام می شود و فرض بر این است که میل کششی همه جایگاه ها برای جذب شونده یکسان است. این ایزوترم به شکل سهمی است و به صورت زیر بیان می شود:

$$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$$

که در آن q_{max} بیشینه جذب فلز با واحد mg Th/g و b_L ثابت تعادل لانگمویر و دارای یکای لیتر بر میلی گرم می باشد. با رسم $\frac{1}{q_e}$ در مقابل $\frac{1}{C_e}$ مقادیر q_{max} و b_L از شیب و عرض از مبدا نمودار حاصل می شوند. در مدل فرنرندلیچ فرض می شود. ابتدا جایگاه های قوی تر پر می شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان پرشدگی جایگاه ها، کاهش می یابد. این ایزوترم به شکل نمایی زیر ارائه می شود.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

با رسم $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ مقادیر K_F و n_F از شیب و عرض از مبدا نمودار حاصل می شوند. که در آن K_F و n_F ثابت های فرنرندلیچ می باشند. در ایزوترم فرنرندلیچ، K_F و n_F ، به ترتیب میزان و شدت جذب را نشان می دهند.

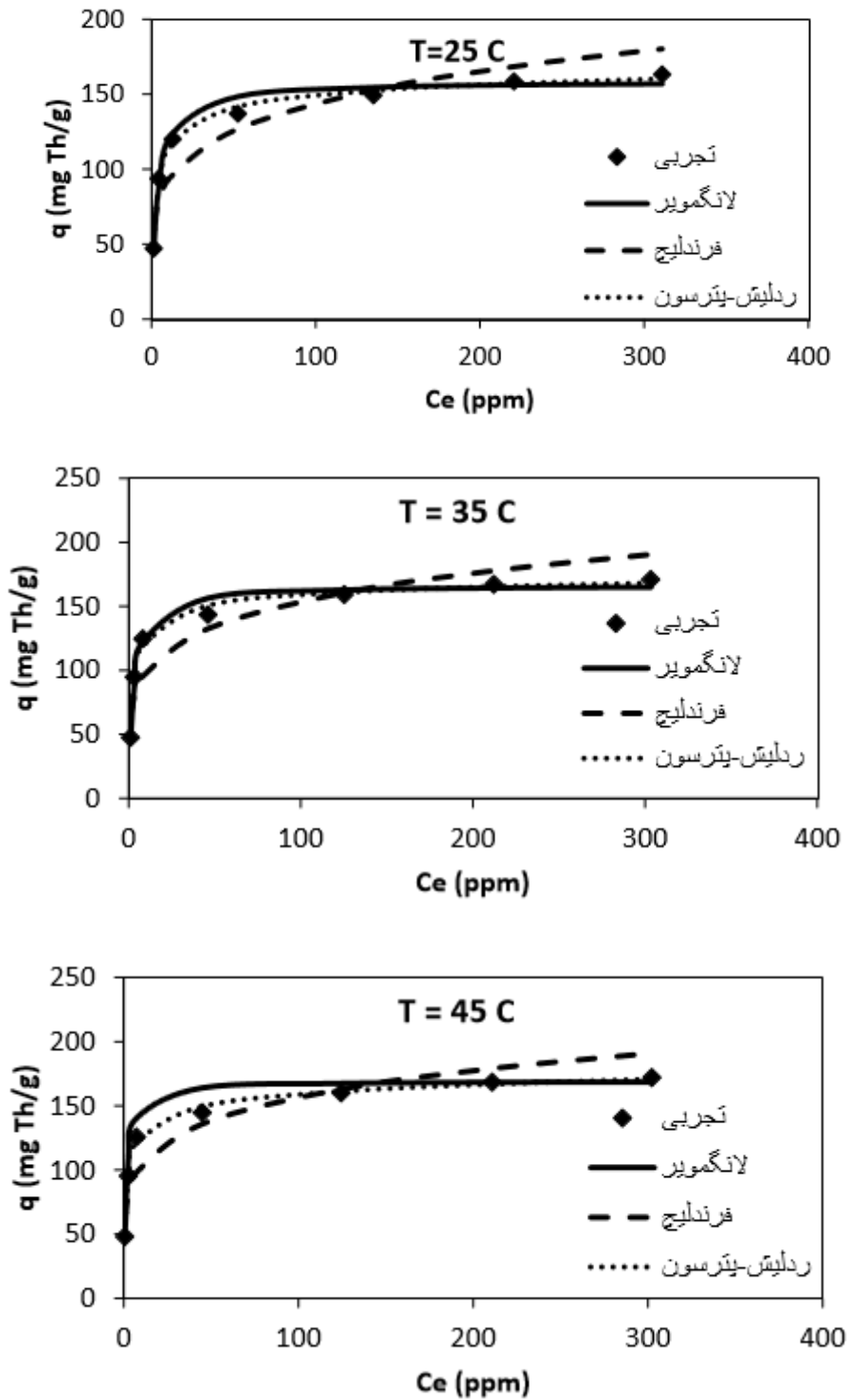
در سال ۱۹۵۹، ردلیش و پترسون طراحی ساده ای از ایزوترم های لانگمویر و فرنرلیچ به این صورت ارائه دادند:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_E}{1 + a_{RP} C_E^{\beta_{RP}}}$$

که در آن K_{RP} و a_{RP} ثابت های مدل ردلیش- پترسون می باشند و به ترتیب با یکاهای لیتر بر گرم و لیتر بر میلی گرم بیان می شوند و β_{RP} بین صفر و یک تغییر می کند. مقدار β_{RP} تعیین کننده محدوده عملکرد معادله است که به ازای $\beta_{RP} = 1$ به شکل معادله لانگمویر و به ازای $\beta_{RP} = 0$ به شکل قانون هنری در می آید. این معادله در غلظت های بالا به معادله فرنرلیچ نزدیک می شود. در جدول (۲-۵) پارامتر های ایزوترم های جذب لانگمویر، فرنرلیچ و ردلیش- پترسون نشان داده شده است. مقادیر R^2 از فرمول زیر محاسبه شده اند:

$$R^2 = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}$$

همانطور که از جدول (۳-۵) مشاهده می شود با مقایسه ضریب رگرسیون می توان در یافت که ایزوترم جذب تعادلی ردلیش- پترسون انطباق بهتری با داده های تجربی دارد. همچنین در شکل (۳-۵) داده های تجربی جذب تعادلی توریوم روی جلبک سیتوسیرا همراه با ایزوترم های جذب لانگمویر، فرنرلیچ و ردلیش- پترسون نشان داده شده است. این شکل نتایج حاصل از جدول (۲-۵) را تایید می کند. می بینیم که با افزایش دما میزان جذب نیز افزایش می یابد که نشان دهنده گرماگیر بودن جذب توریوم روی جلبک سیتوسیرا می باشد. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت توریوم، میزان جذب نیز افزایش می یابد. غلظت اولیه یک نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت در برابر انتقال جرم ایجاد می کند و با افزایش میزان غلظت اولیه، نیروی محرکه ی انتقال جرم افزایش پیدا می کند و به تبع آن میزان جذب افزایش می یابد. اما غلظت تعادلی با افزایش غلظت اولیه افزایش یافته که نشان دهنده حدی بودن سایت های فعال بیوجاذب است. در واقع با پر شدن سایت های فعال ظرفیت جاذب به یک مقدار ثابت میل می کند، مطابق شکل بیشینه ظرفیت جذب توریوم توسط این جاذب بر اساس ایزوترم لانگمویر معادل $169/49 \text{ mgTh/g}$ در دمای 45°C می باشد که نشان دهنده توانایی بالای این جاذب برای جداسازی توریوم از محلول های آبی است.



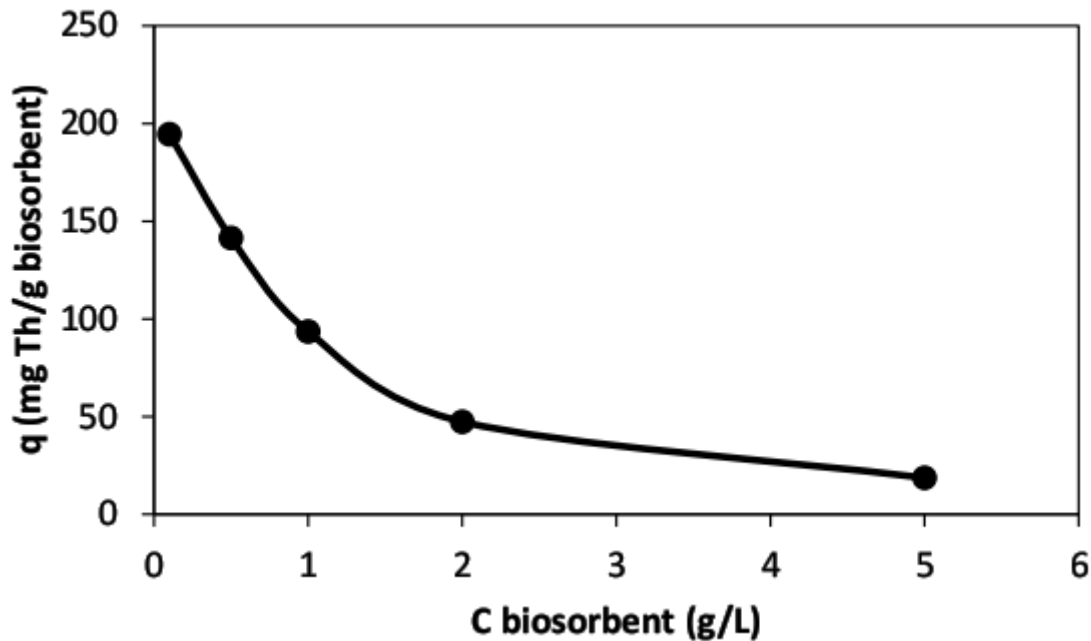
شکل ۵-۳- مقایسه نتایج تجربی جذب توریوم روی جلبک *C.indica* با ایزوترم های جذب مختلف (pH: ۳، غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱g/L، دور هم زدن: ۲۰۰rpm، زمان تماس: ۶hr)

۵-۲-۴- اثر غلظت جاذب

آزمایشات متعددی در غلظت های مختلف انجام شده است. غلظت ها $g (adsorbent)/L$ ۰/۵، ۱، ۲، ۵ می باشند. آزمایش ها در pH بهینه برابر ۳، دمای $25^{\circ}C$ و غلظت اولیه توریوم برابر 100ppm انجام شد. در شکل (۴-۴) میزان جذب برحسب غلظت جاذب نشان داده شده است. می بینیم با افزایش غلظت جاذب در غلظت اولیه ی ثابت توریوم ظرفیت جذب کاهش یافته است. به عبارت دیگر بیشترین میزان جذب در غلظت جاذب $g (adsorbent)/L$ ۰/۱ دیده می شود، که برابر ۱۹۴/۷ $mg Th/g$ biosorbent می باشد و با افزایش غلظت جاذب کاهش می یابد، به طوری که در غلظت $g(biosorbent)/L$ ۱۸/۶۷ به $mg Th/g$ biosorbent می رسد. در واقع به نظر می رسد با افزایش غلظت جاذب سایت های فعال روی جاذب به طور کامل پر نمی شود. این موضوع می تواند به دلیل افزایش تجمع ذرات جاذب با افزایش غلظت جاذب و در نتیجه کاهش سطح تماس فاز جامد و مایع می باشد.

جدول ۲-۵- پارامترهای ایزوترم های جذب در دماهای متفاوت (3: pH، غلظت اولیه: 100 mg/L، غلظت جاذب: 1g/L، دور هم زدن: 200 rpm، زمان تماس: 6 hr)

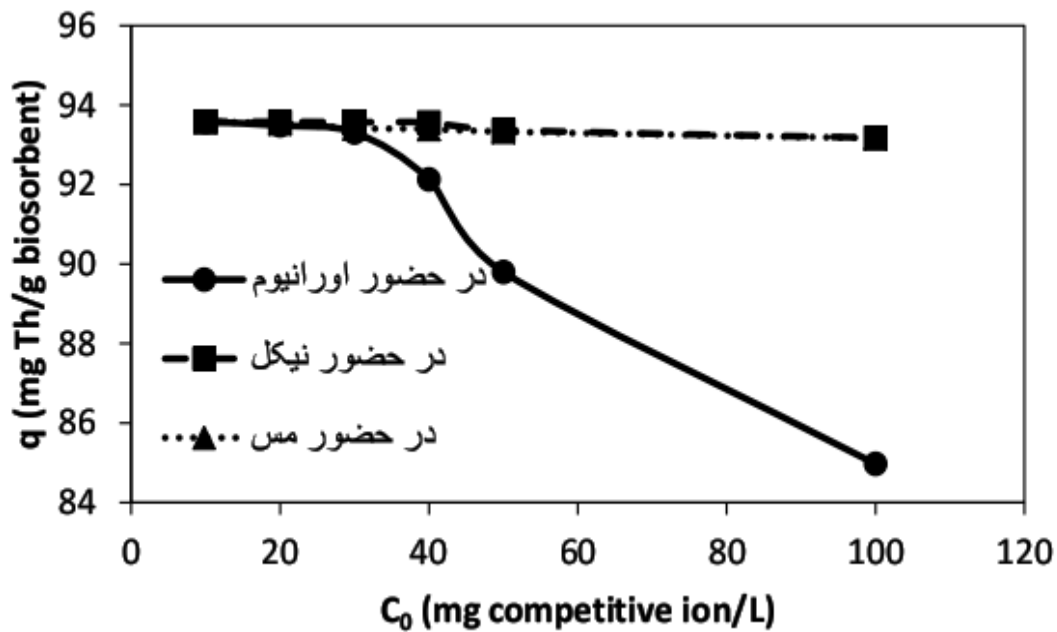
دمای $25^{\circ}C$			
$R^2 = 0.977$	$b_L = 0.274$	$q_{max} = 158/730$	ایزوترم لانگمویر
$R^2 = 0.876$	$n_F = 5/0.58$	$K_F = 75/934$	ایزوترم فرنرندلیچ
$R^2 = 0.989$	$\beta_{RP} = 0.953$	$a_{RP} = 0.472$	$K_{RP} = 58/165$ ایزوترم ردلیش- پترسون
دمای $35^{\circ}C$			
$R^2 = 0.979$	$b_L = 0.331$	$q_{max} = 166/667$	ایزوترم لانگمویر
$R^2 = 0.863$	$n_F = 5/1.95$	$K_F = 63/409$	ایزوترم فرنرندلیچ
$R^2 = 0.988$	$\beta_{RP} = 0.963$	$a_{RP} = 0.530$	$K_{RP} = 72/542$ ایزوترم ردلیش- پترسون
دمای $45^{\circ}C$			
$R^2 = 0.964$	$b_L = 0.663$	$q_{max} = 169/492$	ایزوترم لانگمویر
$R^2 = 0.888$	$n_F = 5/6.05$	$K_F = 68/937$	ایزوترم فرنرندلیچ
$R^2 = 0.996$	$\beta_{RP} = 0.941$	$a_{RP} = 1/116$	$K_{RP} = 136/897$ ایزوترم ردلیش- پترسون



شکل ۵-۴- تاثیر غلظت جاذب بر میزان جذب توریوم توسط جلبک *C.indica* (pH: ۳، غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، دما: ۲۵°C، دور هم زدن: ۲۰۰ rpm، زمان تماس: ۶hr)

۵-۲-۵- اثر یون مزاحم

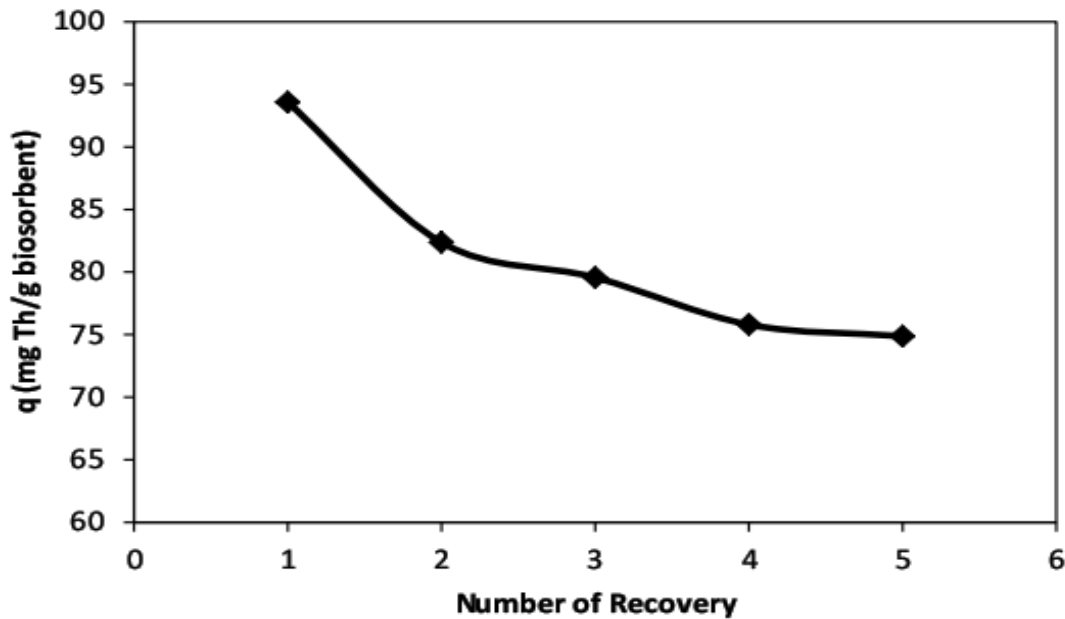
تعداد یون های زیادی علاوه بر توریوم در پساب صنعتی وجود دارد، که می تواند در میزان جذب توریوم تاثیر داشته باشند. در این قسمت به عنوان نمونه تاثیر یون های مزاحم اورانیوم، مس و نیکل روی جذب توریوم مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از شکل (۴-۵) می بینیم یون های مس و نیکل تاثیری در میزان جذب توریوم روی جلبک قهوه ای ندارند، اما اورانیوم می تواند در غلظت برابر با توریوم (۱۰۰ ppm) میزان جذب توریوم را از ۹۳/۵۸ mg Th/g biosorbent به ۸۴/۹۷ mg Th/g biosorbent کاهش دهد. بنابراین می توان نتیجه گرفت حضور کاتیون های مذکور تاثیر چندانی در میزان جذب توریوم ندارد. در واقع این مشاهده می تواند ناشی از این نکته باشد که فرایند جذب در حالت بهینه ی جذب توریوم انجام می شود، به خصوص pH محلول که تاثیر چشمگیری بر روی شیمی یون های حاضر در محلول روی جاذب و نوع سایت های پیوندی جاذب دارد. این در حالی است که pH بهینه جذب نیکل و مس روی جلبک قهوه ای بر اساس کار های انجام گرفته در حدود ۵/۵-۴/۵ می باشند. همچنین pH بهینه اورانیوم برابر ۵/۴-۵ گزارش شده است.



شکل ۵-۵- میزان جذب توریوم توسط جلبک *C.indica* با افزایش غلظت یون مزاحم (pH:۳، غلظت اولیه توریوم: ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱g/L، دما: ۲۵°C، دور هم زد: ۲۰۰ rpm، زمان تماس: ۶hr)

۵-۲-۶- بازیابی و احیاء جاذب

دفع پیوند های یون فلزی در فرایندهای جذب زیستی یکی از مهمترین مراحل است. برای این منظور از محلول کلسیم کلرید ۰/۱ مولار در محیط اسیدی برای احیاء استفاده شد. شکل (۵-۶) میزان جذب تعادلی توریوم بعد از پنج مرحله بازیابی جاذب را نشان می دهد. در هر مرحله جذب، غلظت اولیه توریوم در محلول ۱۰۰ ppm می باشد. همانطور که از شکل (۵-۶) مشاهده می شود میزان جذب توریوم روی جلبک از ۸۵/۹۳mg Th/g biosorbent در اولین مرحله ی جذب به ۷۸/۷۴mg Th/g biosorbent در پنجمین مرحله جذب کاهش می یابد. کاهش نسبتا کم میزان جذب توریوم توسط جاذب پس از گذشت پنج مرحله استفاده مجدد از آن، نشان دهنده این موضوع است که جلبک قهوه ای *C.indica* گزینه مناسبی برای استفاده در کاربردهای صنعتی به دلیل استفاده مکرر از آن می باشد.



شکل ۵-۶- مقادیر جذب تعادلی توریوم در پنج مرحله جذب-دفع روی جلبک *C.indica* (pH: ۳، غلظت اولیه توریوم: ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱ g/L، دما: ۲۵°C، دور هم زدن: ۲۰۰ rpm، زمان تماس: ۶ hr)

۵-۳- نتایج آزمایش روی جلبک *Sargassum glaucescens*

در این بخش جلبک پیش تصفیه شده را برای انجام آزمایشات استفاده می کنیم. تاثیر پیش تصفیه های مختلف را در میزان جذب توریوم روی جلبک *Sargassum glaucescens* بررسی می کنیم. بعد از انتخاب پیش تصفیه مناسب، آزمایش های تاثیر pH، تاثیر زمان و بررسی سینتیک جذب، ایزوترم تعادلی، بررسی غلظت جاذب و بررسی غلظت جاذب مطابق آنچه در مورد جلبک *C.indica* بررسی شد، انجام می گیرد.

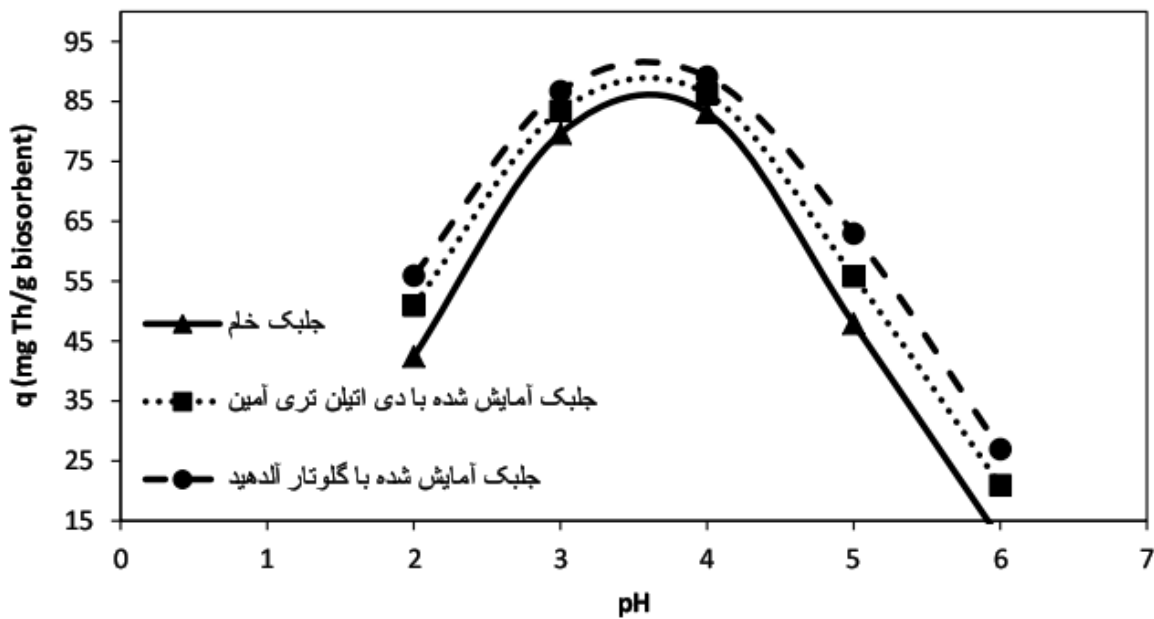
۵-۳-۱- بررسی اثر پیش تصفیه

در این بخش به بررسی تاثیر پیش تصفیه در میزان جذب روی جلبک *S.glaucescens* می پردازیم. برای این منظور میزان جذب روی جلبک خام با میزان جذب روی جلبک تصفیه شده با گلو تار آلدهید و دی اتیل تری آمین مقایسه شد. نتیجه حاصل از این مقایسه در شکل (۵-۷) نشان داده شده است. همانطور که گفته شد انتقال جزء حل شده از سطح جاذب به جایگاه های فعال داخلی و پیوند بین جزء حل شده و جایگاه های فعال محدود کننده ی جذب زیستی می باشد که فرآیندی نسبتا کند است. همچنین پلیمر های دیواره سلولی شامل تعداد زیادی از گروه های شیمیایی نظیر هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل، سولفیدریل، تیواتر، سولفانات، آمین، ایمین، آمید، ایمیدازول، فسفو دی استر می باشد (جدول (۴-۲)).

این گروه های شیمیایی بیوپلیمرها را در جایگاه های پیوندی قرار میدهند و اتم های لیگاندی را برای تشکیل کمپلکسهایی با یون های فلزی فراهم می کنند. میزان جذب به دست آمده با استفاده از جاذب های زیستی وابسته به فاکتورهای مختلفی نظیر تعداد جایگاه های فعال در جاذب زیستی، حالت شیمیایی جایگاه ها، دسترسی جایگاه ها، جاذبه بین جایگاه و فلز می باشد. در واقع اثر پیش آمایش روی میزان جذب نیز حاکی از همین واقعیت است. بنابراین پیش آمایش جلبک با گلوآرالدهید و دی اتیلن تری آمین که به ترتیب حاوی گروه های عاملی کربونیل و آمین هستند، موجب افزایش جایگاه های فعال پیوندی می شوند. ماکزیمم ظرفیت جذب توسط جلبک خام، جلبک آمایش شده با دی اتیلن تری آمین و جلبک آمایش شده با گلوآرالدهید به ترتیب برابر است با $86/25$ ، $89/15$ mg Th/g biosorben ، $83/15$ می باشند. همانطور که می بینیم تفاوت قابل توجهی بین این مقادیر وجود ندارد، با این حال پیش آمایش جلبک با گلوآرالدهید میزان جذب را حدود 7% نسبت به جلبک خام افزایش داده است. با توجه به اینکه هدف رسیدن به حداکثر ظرفیت جذب می باشد، از جلبک آمایش شده با گلوآرالدهید استفاده می شود.

۵-۳-۲- بررسی اثر pH

تاثیر pH روی جذب توریوم در محدوده ۲-۶ و در غلظت اولیه 100 mg Th/L محلول، در دمای 25°C و میزان غلظت جاذب 1 g/L برای سه نوع جاذب خام، جلبک آمایش شده با دی اتیلن تری آمین و جلبک آمایش شده با گلوآرالدهید بررسی شد. میزان توریوم جذب شده پس از ۲۴ ساعت قرار دادن محلول و جاذب در دور 200 rpm اندازه گرفته شد. شکل (۵-۷) میزان جذب توریوم روی جلبک *S.glaucescens* را نشان می دهد. ماکزیمم جذب در $5/3$ pH دیده می شود. علت این مشاهده همان هایی است که در مورد جلبک *C.indica* بیان شد بنابراین سایر آزمایشات جذب روی جلبک *S.glaucescens* در $3/5$ pH برابر $3/5$ مانند آنچه در مورد جلبک *C. indica* بیان شد، صورت گرفت.



شکل ۵-۷- تاثیر pH اولیه روی میزان جذب توریوم توسط جلبک *S. glaucescens* (غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱g/L، دما: ۲۵ °C، دور هم زدن: ۲۰۰rpm، زمان تماس: ۲۴hr)

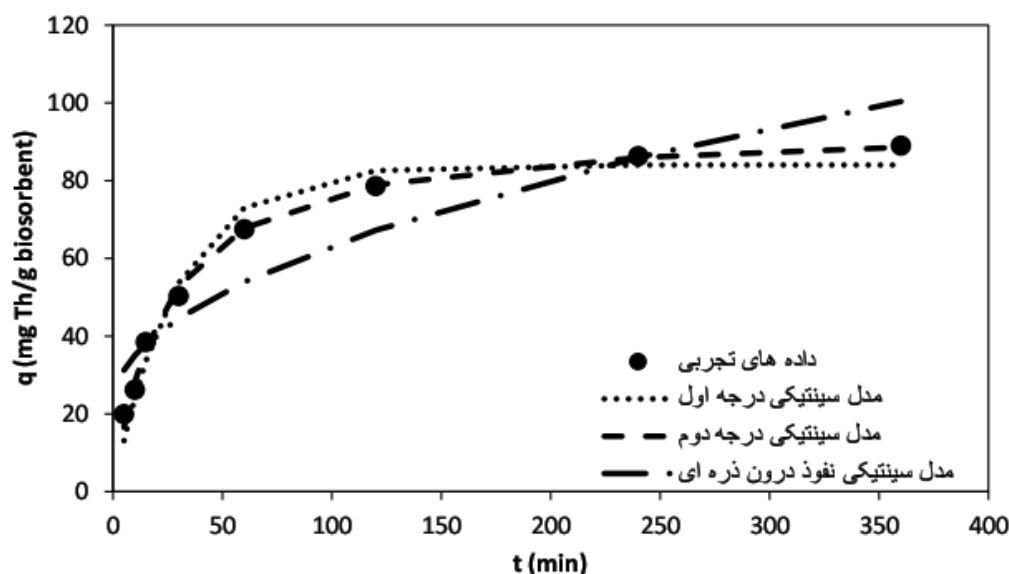
۵-۳-۳- بررسی سینتیکی جذب توریوم

برای تعیین مدل سینتیکی مناسب آزمایش ها در غلظت اولیه ۱۰۰mg Th/L و غلظت جاذب ۱g/L و در pH برابر ۳/۵ انجام گرفت. نتایج با مدل های سینتیک درجه اول و دوم و مدل نفوذ مطابق آنچه در بخش قبل دیدیم، انجام گرفت. شکل (۵-۸) داده های سینتیکی و نتایج حاصل از سینتیک درجه اول و درجه دوم و سینتیک حاصل از مدل نفوذ درون ذره ای جذب توریوم را در زمان های مختلف از ۵ دقیقه تا ۶ ساعت نشان می دهد. از روی نمودار مشخص است که در ابتدای تماس محلول با جاذب نرخ جذب زیاد است و با گذشت زمان سرعت جذب کاهش می یابد. به طوری که در ۳۰ دقیقه اول حدود ۵۰ درصد، بعد از ۱۲۰ دقیقه حدود ۸۶ درصد و بعد از ۴ ساعت ۹۷ درصد جذب تعادلی کامل می شود و پس از گذشت ۶ ساعت تقریباً به جذب تعادلی می رسد. همچنین از روی نمودار و جدول (۵-۳) می بینیم که مدل سینتیکی درجه دوم به خوبی داده های تجربی را تایید می کند. علاوه بر این مدل سنتیک درجه اول انطباق بهتری با داده های تجربی نسبت به مدل نفوذ بین ذره ای دارد. جدول (۵-۳) همچنین ثوابت معادلات سینتیکی مذکور را نشان می دهد. مقادیر تجربی و تئوری میزان جذب تعادلی نیز مقایسه شده است.

جدول (۳-۵) ثوابت معادلات سینتیکی جذب تورיום روی جلبک *S.glaucescens* (pH: ۳/۵).

غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L و غلظت جاذب ۱ g/L، دما ۲۵ °C، دور همزدن: ۲۰۰ rpm)

مدل سینتیکی	(مقادیر تجربی)		(مقادیر تئوری)	
سینتیک شبه درجه اول	۸۹/۱۵	۰/۰۱۶۹	۸۳/۳۵	۰/۹۷۷۸
سینتیک شبه درجه دوم	۸۹/۱۵	۰/۰۰۰۳۲۷	۹۷/۰۸	۰/۹۹۷۶
مدل نفوذ درون ذره ای	۸۹/۱۵	۴/۳۸۹۷	۹۹/۴۴	۰/۹۲۵۶



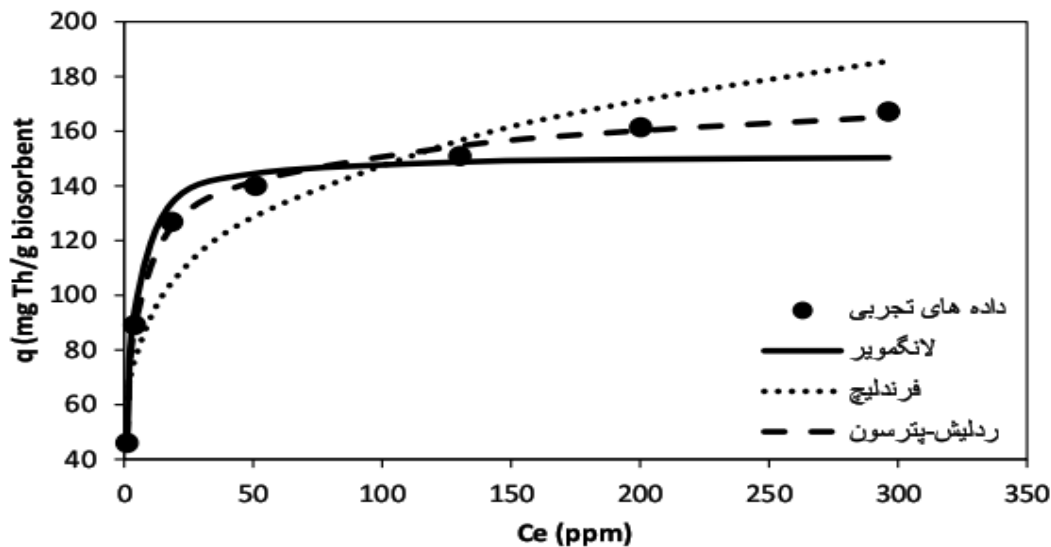
شکل ۵-۸- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب تورיום توسط جلبک *S.glaucescens* (pH: ۳/۵). غلظت جاذب: ۱ g/L، دما: ۲۵ °C، دور هم زد: ۲۰۰ rpm)

۵-۳-۴- بررسی تاثیر غلظت اولیه بر تعادل و مدل سازی ایزوترم های جذب

نمودار تعادلی جذب تورיום روی جلبک قهوه ای *S.glaucescens* در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با ایزوترم های لانگمویر، فرنلیچ و ردلیش-پترسون مدل شد. در جدول (۳-۵) پارامترهای ایزوترم جذب لانگمویر، فرنلیچ و ردلیش-پترسون نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با مقایسه ضرایب رگرسیون می توان دریافت که ایزوترم جذب تعادلی ردلیش-پترسون انطباق بهتری با داده های تجربی دارد. همچنین در شکل (۳-۴) داده های تجربی جذب تعادلی تورיום روی جلبک *S.glaucescens* همراه با ایزوترم های جذب لانگمویر، فرنلیچ و ردلیش-پترسون نشان داده شده است. این شکل نتایج حاصل از جدول (۳-۵) را تایید می کند. همانطور که مشاهده می شود بیشینه ظرفیت جذب تورיום توسط این جاذب بر اساس ایزوترم لانگمویر معادل ۱۵۱/۵۲ mg Th/g در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد می باشد.

جدول ۵-۴- پارامترهای ایزوترم های جذب روی جلبک *S.glaucescens* (pH: ۳/۵، غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب ۱g/L، دما ۲۵ °C، دورهمزدن: ۲۰۰ rpm، زمان تماس: ۶hr)

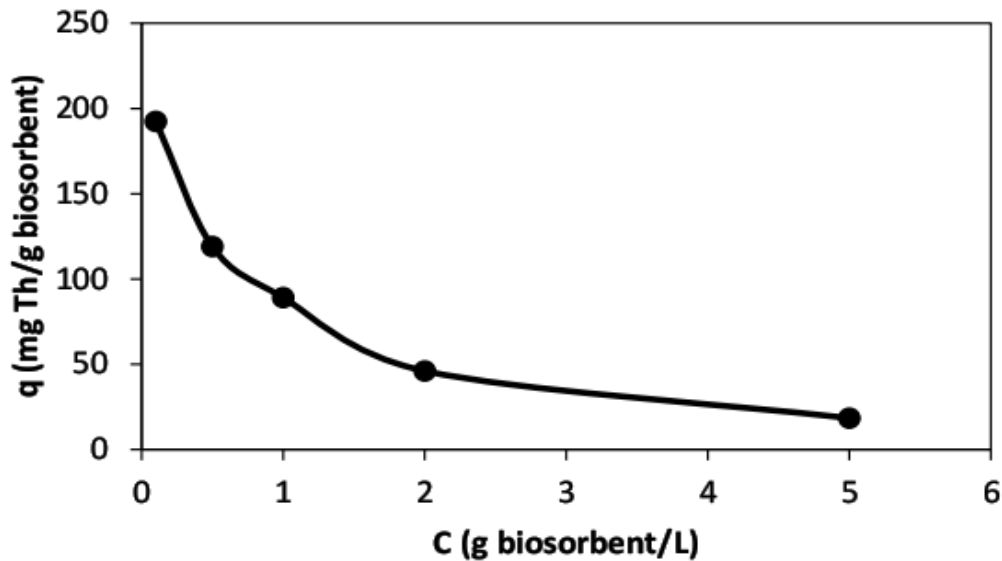
$R^2 = ۰/۹۶۳$	$b_L = ۰/۴۰۷$		ایزوترم لانگمویر
$R^2 = ۰/۹۰۳$	$n_F = ۵/۸۴۰$	$K_F = ۵۷/۲۷۱$	ایزوترم فرندلیش
$R^2 = ۰/۹۹۷$	$\beta_{RP} = ۰/۹۲۹$	$a_{RP} = ۰/۶۹۹$	ایزوترم ردلیش-پترسون



شکل ۵-۹- مقایسه نتایج تجربی جذب توریوم روی جلبک *S.glaucescens* با ایزوترم های جذب مختلف (pH: ۳/۵، غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، دما: ۲۵ °C، غلظت جاذب: ۱g/L، دور هم زد: ۲۰۰ rpm، زمان تماس: ۶hr)

۵-۳-۵- اثر غلظت جاذب

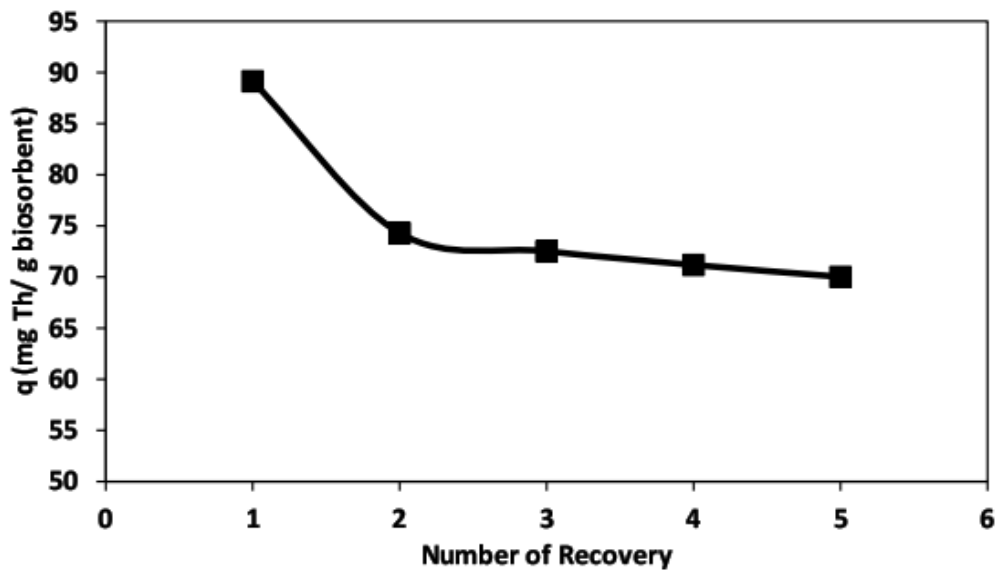
در این بخش آزمایش ها با غلظت های مختلف جاذب انجام می شود. غلظت ها ۵ g (adsorbent)/L، ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۰/۵، ۰/۱ می باشند. در شکل (۵-۱۰) میزان جذب بر حسب غلظت جاذب نشان داده شده است. می بینیم با افزایش غلظت جاذب در غلظت اولیه ی ثابت توریوم ظرفیت جذب کاهش یافته است. به عبارت دیگر، بیشترین میزان جذب روی جلبک در غلظت جاذب دیده می شود، که برابر ۱۹۲/۴۴ می باشد و تا ۱۸/۴۴ در غلظت جاذب ۵ کاهش می یابد. در واقع به نظر می رسد با افزایش غلظت جاذب سایت های فعال روی جاذب به طور کامل پر نمی شود. این موضوع می تواند به دلیل افزایش تجمع ذرات جاذب با افزایش غلظت جاذب و در نتیجه کاهش سطح تماس فاز جامد و مایع باشد.



شکل ۵-۱۰- تاثیر غلظت جاذب بر میزان جذب توریوم توسط جلبک *S.glaucescens* (pH: ۳/۵، غلظت اولیه: mg/L) در دما: ۲۵°C، دور هم زدن: ۲۰۰ rpm، زمان تماس: ۶hr)

۵-۳-۶- بازیابی و احیاء جاذب

همانطور که گفته شد، دفع پیوندهای یون فلزی در فرآیند بیوجذب یکی از مهم ترین مراحل است. در این قسمت از محلول ۱M اسید کلریک برای جذب توریوم استفاده می شود. بعد از جذب توریوم روی بیومس، ۱۰۰ میلی گرم جاذب را در تماس با ۱۰۰ میلی گرم محلول ۱M(HCl) قرار داده و به مدت ۳ ساعت در شیکر با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و دور ۲۰۰ rpm قرار می دهیم. بعد از هر مرحله دفع به همان روش مذکور جاذب را آمیخ کرده و عملیات جذب را انجام می دهیم. شکل (۵-۱۱) میزان جذب تعادلی توریوم پس از ۵ مرحله بازیابی جاذب را نشان می دهد. در هر مرحله جذب، غلظت اولیه توریوم در محلول ۱۰۰ ppm می باشد. همانطور که از شکل (۵-۱۱) مشاهده می شود، میزان جذب توریوم روی جلبک از ۸۹/۱۵ در اولین مرحله جذب به ۷۰/۰۲ در پنجمین مرحله جذب کاهش می یابد. کاهش نسبتاً کم میزان جذب توریوم توسط جاذب پس از گذشت پنج مرحله استفاده مجدد از آن، نشان دهنده این موضوع است که جلبک قهوه ای *S.glaucescens*، گزینه مناسبی برای استفاده در کاربردهای صنعتی به دلیل استفاده مکرر از آن می باشد.



شکل ۵-۱۱- مقادیر جذب تعادلی توریوم در پنج مرحله جذب-دفع روی جلبک *S. glaucescens* (pH: ۳/۵، غلظت اولیه: ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب: ۱g/L، دما: ۲۵°C، دور هم زدن: ۲۰۰rpm، زمان تماس: ۶hr)

۴-۵- مقایسه میزان جذب جلبک های قهوه ای با سایر جاذب ها

با توجه به جدول ارائه شده در بخش های قبل و نیز نتایج حاصل از آزمایش میزان جذب توریوم روی جلبک *Cystoseira indica* و جلبک *Sargassum glaucescens* با سایر جاذب ها در جدول (۵-۵) مقایسه می شود.

جدول ۵-۵- ظرفیت جذب توریوم روی جاذب های زیستی مختلف

ظرفیت جذب (mg Th/g biosorbent)	نوع جاذب
حدود ۷۵	باکتری ها
حدود ۶۵	مخمر <i>S. cerevisiae</i>
حدود ۱۵۰	قارچ رشته ای نوع <i>Penicillium</i>
حدود ۱۶۰	جلبک قهوه ای <i>C. indica</i>
حدود ۱۵۰	جلبک قهوه ای <i>S. glaucescens</i>

همانطور که از جدول بالا می بینیم هر دو گونه جلبک قهوه ای در مقایسه با سایر جاذب های زیستی به خصوص باکتری ها و مخمر ها برتری نسبی دارند.