

## جذب‌زیستی $\text{Th(IV)}$ ، $\text{V(V)}$ و $\text{Fe(III)}$ از پساب واقعی فرایند ترسیب شیمیایی توریم توسط جلبک قهوه‌ای سیستوسریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم: مدل‌سازی نمودارهای شکست در ستون بستر ثابت و مطالعه مکانیسم جذب

مهدی امیری<sup>۱</sup>، علیرضا کشتکار<sup>۲\*</sup>، سیدمحمدعلی موسویان<sup>۱</sup>

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

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

**چکیده:** در این کار پژوهشی توانایی درشت جلبک قهوه‌ای سیستوسریا ایندیکا از خانواده فائوفیتا و آمایش شده با کلسیم برای جذب توریم (IV)، و انادیم (V) و آهن (III) از پساب واقعی فرایند ترسیب شیمیایی توریم در یک ستون بستر ثابت با ارتفاع ۵۲۵ cm و قطر ۱۰۵ cm مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان داد که در جذب توریم (IV) از محلول خوراک‌های دوجزئی توریم - وانادیم و توریم - آهن، رقابت بین یون‌های توریم (IV) و وانادیم (V) قابل توجه‌تر از رقابت بین یون‌های توریم (IV) و آهن (III) است. همچنین در جذب توریم، وانادیم، آهن به طور هم‌زمان از پساب واقعی ظرفیت جذب زیستی توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) به ترتیب برابر با ۱۰۴/۶۰، ۲۴/۱۵ و ۱۷/۳۹ mg/g به دست آمد که نشان می‌دهد میل ترکیبی یون‌های توریم (IV) به جلبک سیستوسریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم بیشتر از یون‌های آهن (III) و وانادیم (V) است. نمودارهای شکست جذب با استفاده از مدل‌های بوهارت - آدامز، توماس، یون - نلسون، بلتر، دز - رسپانس اصلاح شده، گمپرتز و گمپرتز اصلاح شده مدل‌سازی شد. نتایج نشان داد که مدل گمپرتز اصلاح شده تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. همچنین، آزمایش تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و اندازه‌گیری غلظت کلسیم در پساب واقعی نشان داد که گروه‌های عاملی هیدروکسیل، آمین، آمید، متیلن، کربوکسیل و سولفات بیشترین سهم را در سازوکار تبادل یونی با یون‌های توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) دارند.

**واژه‌های کلیدی:** جذب زیستی چند جزئی، جلبک قهوه‌ای، ستون بستر ثابت، نمودار شکست، مدل تجربی

## Th(IV), V(V), and Fe(III) biosorption from real wastewater of thorium chemical precepitation process by Ca-pretreated Cystoseria indica alga: breakthrough curves modeling in a fixed bed column and biosorption mechanism study

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

\*email: akeshkar@aeoi.org.ir

**Abstract:** In this research work, the ability of *Cystoseria indica* brown macro-alga from *Phaeophyta* family and pre-treated with calcium for  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{V(V)}$ , and  $\text{Fe(III)}$  biosorption from real wastewater of thorium chemical precepitation process was investigated in a fixed bed column with 5.25 cm bed height and 1.5 cm diameter. The experimental results showed that in  $\text{Th(IV)}$  biosorption from two-component feed solutions of  $\text{Th(IV)}$  -  $\text{V(V)}$  and  $\text{Th(IV)}$  -  $\text{Fe(III)}$ , the competition between  $\text{Th(IV)}$  and  $\text{V(V)}$  ions is more significant than the competition between  $\text{Th(IV)}$  and  $\text{Fe(III)}$  ions. Also, in the  $\text{Th(IV)}$  biosorption from real wastewater, the biosorption capacity of  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{V(V)}$ , and  $\text{Fe(III)}$  was obtained as 104.60, 24.15, and 17.39 mg/g, respectively. It shows the affinity of  $\text{Th(IV)}$  ions to Ca-pretreated *Cystoseria indica* algae is higher than that of  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{V(V)}$  ions. The biosorption breakthrough curves were modeled using Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson, Belter, modified dose-response, Gompertz, and modified Gompertz models. The results showed that the modified Gompertz model better agrees with the experimental data. Also, the Fourier transform infrared (FTIR) analysis and the measurement of calcium concentration in real wastewater showed that functional groups of hydroxyl, amine, amide, methylene, carboxyl, and sulfate had the most participation in the ion exchange mechanism with  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{V(V)}$  and  $\text{Fe(III)}$  ions.

**Keywords:** multi-component biosorption, Brown alga, Fixed-bed column, Breakthrough curve, Empirical model

## ۱. مقدمه

توریم یک عنصر پرتوزای طبیعی است و از آن جایی که چندین برابر بیشتر از اورانیوم در دسترس است، به عنوان یک سوخت هسته‌ای ارزشمند به حساب می‌آید. همچنین، به دلیل پرتوزایی و سمی بودن حتی در مقادیر کم، تهدیدی جدی برای زیست بوم و سلامت انسان به حساب می‌آید. بنابراین، حذف توریم از پساب‌ها ضروری است [۱]. در فرایند تولید کنسانتره توریم از محلول فروشویی سنگ معدن ساغند پس از عملیات استخراج حلالی و عریان‌سازی فاز آلی، محلول آبی باردار مطابق مشخصات جدول ۱ ایجاد می‌شود که حاوی درصد بالایی توریم به همراه سایر عناصر می‌باشد. فرایند ترسیب شیمیایی این محلول آبی باردار توسط محلول آمونیاک منجر به تولید محصول رسوب کنسانتره توریم و محلول باقی‌مانده‌ای به عنوان پساب می‌گردد که آنالیز این پساب واقعی نشان داد که شامل  $68/68$ ،  $36/22$  و  $20/15$  mg/L به ترتیب برای توریم، وانادیم و آهن است. علاوه بر این، جداسازی توریم از این پساب واقعی از نظر ارزش اقتصادی و اثر زیست محیطی حائز اهمیت است. جذب زیستی روشی شناخته شده برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های آبی است که از زیست توده‌هایی غیر زنده چون جلبک‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها و ضایعات کشاورزی استفاده می‌کند [۲]. به طور کلی از مزایای این روش می‌توان به هزینه کم، فرایند آسان، بازده بالا حتی در غلظت‌های کم فلزات و در دسترس بودن جاذب‌های فراوان اشاره کرد [۳]. اکثر کارهای پژوهشی هنوز بر جذب زیستی تک جزئی متمرکز هستند و کارهای پژوهشی کمی در مورد جذب زیستی از محلول‌های چند جزئی یا واقعی در منابع علمی یافت می‌شوند [۴]. در میان بسیاری از جاذب‌های زیستی مورد استفاده برای جذب، زیست توده جلبکی به دلیل هزینه کم، تجدید پذیری، فراوانی، قابلیت استفاده مجدد، عدم تولید زباله‌های سمی و ظرفیت جذب بالا، یکی از امیدوارکننده‌ترین‌ها در نظر گرفته می‌شود [۵]. سیستم فرآیند جذب زیستی را می‌توان به دو گروه ناپیوسته و پیوسته تقسیم کرد. از نقطه نظر عملی، فرآیندهای جذب زیستی در مقیاس بزرگ، پیوسته هستند و به طور کلی در ستون‌های بستر ثابت انجام می‌شود. ستون بستر ثابت گرادپان غلظت بالایی را تضمین می‌کند و به راحتی می‌توان آن را از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاسی بزرگتر افزایش داد [۶، ۷]. ستون بستر ثابت و عملکرد آن با استفاده از نمودار شکست (نمودار غلظت-زمان) توصیف می‌شود [۲]. مدل‌های مختلفی برای تجزیه و تحلیل و توضیح منحنی شکست تجربی استفاده شده است. دسته‌ای از این مدل‌های مختلف، مدل‌های تجربی با معادلات صریح هستند که به

طور گسترده برای توصیف رفتار منحنی شکست مورد استفاده قرار گرفته‌اند و دسته دیگری از این مدل‌ها بر پایه حل معادلات انتقال جرم استوار هستند و عمدتاً برای تعیین مرحله کنترل‌کننده سرعت به کار می‌روند [۸]. مدل‌های تجربی مزایایی از جمله شکل‌های ریاضی ساده، تعداد محدود پارامترها و عملکرد برآزش خوب به جای حل‌های عددی پیچیده دارند [۹]؛ به همین دلیل در این کار پژوهشی از مدل‌های تجربی برای مدل‌سازی نمودارهای شکست استفاده شد.

اکثر کارهای پژوهشی هنوز بر جذب زیستی تک جزئی متمرکز هستند و کارهای پژوهشی کمی در مورد جذب زیستی توریم از محلول‌های چند جزئی یا واقعی در منابع علمی یافت می‌شوند. در کار پژوهشی حسنی و همکاران در سال ۲۰۱۴ جذب زیستی توریم تک‌جزئی توسط جلبک قهوه‌ای سیستم ناپیوسته مورد مطالعه ایندیکای آمایش شده با کلسیم در سیستم پیوسته مورد مطالعه قرار گرفت [۱۰]. در کار پژوهشی ریاضی و همکاران جذب زیستی توریم تک‌جزئی توسط جلبک قهوه‌ای سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت و تاثیر دبی و ارتفاع ستون بستر ثابت بررسی شد [۲]. در کار پژوهشی امیری و همکاران، نمودارهای شکست جذب زیستی توریم از یک محلول سنتز شده حاوی توریم، وانادیم و آهن توسط جلبک قهوه‌ای سیستم ناپیوسته در ارتفاع و غلظت‌های متفاوت ارائه گردید. علاوه بر ارائه یک مدل تجربی جدید برای مدل‌سازی نمودارهای شکست توریم، مرحله کنترل‌کننده انتقال جرم با استفاده از مدل‌های انتقال جرم داخلی، خارجی و واکنش سطحی تعیین گردید [۸]. این کار پژوهشی در ادامه و در راستای کارهای پژوهشی پیشین است و در این کار پژوهشی، برای اولین بار تاثیر حضور عناصر وانادیم و آهن بر جذب زیستی توریم از پساب واقعی فرایند ترسیب شیمیایی توریم در حالت پیوسته مورد مطالعه قرار گرفت و نمودارهای شکست توریم، وانادیم و آهن به طور همزمان ارائه گردید. جلبک سیستم ناپیوسته ایندیکا<sup>۱</sup> یک درشت‌جلبک<sup>۲</sup> قهوه‌ای دریایی از خانواده فائوفیتا<sup>۳</sup> است. مطالعات تجربی نشان داده‌اند که آمایش شیمیایی جلبک‌ها منجر به بهبود عملکرد جذب زیستی می‌شود [۱۱]. یکی از روش‌های متداول آمایش جلبک‌های قهوه‌ای، آمایش شیمیایی با محلول کلسیم کلرید است. مقایسه عملکرد جذب زیستی فلزات مختلف توسط جلبک‌های قهوه‌ای از جمله جلبک سیستم ناپیوسته ایندیکای خام و آمایش شده با کلسیم، عملکرد بهتر جاذب آمایش شده با کلسیم را نشان می‌دهد. در کار پژوهشی خانی و همکاران در سال ۲۰۰۶، نتایج نشان داد

جایگاه‌های پیوندی جاذب و حذف ناخالصی‌های سطحی، ۱۰ g جلبک با ۱ L محلول ۰/۱ M  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  به منظور آمایش (پیش تصفیه)، به مدت ۳ h در یک همزن مغناطیسی با دور ۱۵۰ rpm و دمای محیط قرار داده شد. سپس جلبک آمایش شده با کلسیم چندین بار با آب مقطر شسته شد تا یون‌های کلسیم اضافی حذف شوند و pH محلول شست‌وشو به مقدار ثابتی برسد. سپس در آون با دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ h خشک شد. در نهایت برای اطمینان از اندازه ذرات دوباره دانه‌بندی گردید [۱۶، ۲].

## ۲.۲. آزمایش‌های ستون بستر ثابت

آزمایش‌های جذب زیستی توریم (IV) در ستون بستر ثابت بر اساس کارهای پژوهشی پیشین [۲، ۵، ۸، ۱۶] در ستون‌های شیشه‌ای به طول ۱۲ cm و قطر داخلی ۱/۵ cm انجام شد. ستون‌های با بستر ثابت ۳/۵ cm با ۰/۶ g جاذب و ستون با بستر ثابت ۵/۲۵ cm با ۰/۹ g جاذب پر شد. دو عدد نگه‌دارنده شامل یک توری فلزی با حفرات ۰/۵ mm متصل به یک استوانه پلاستیکی به قطر خارجی ۱/۵، قطر داخلی ۱/۳ و ارتفاع ۱ cm برای ثابت نگهداشتن بستر در پایین و بالای ستون نصب شد. محلول تک جزئی توریم (IV) با غلظت ۵۰ mg/L و دو محلول دو جزئی توریم (IV) - وانادیم (V) با غلظت ۵۰ mg/L و ۴۰ mg/L و توریم (IV) - آهن (III) با غلظت ۵۰ mg/L و ۲۰ mg/L با استفاده از آب مقطر و نمک‌های نترات توریم  $(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، آمونیوم وانادات  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  و نترات آهن  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  محصول شرکت مرک آلمان تهیه شد. این محلول‌ها در دبی ثابت ۱ mL/min با استفاده از یک پمپ غلتکی<sup>۴</sup> (مدل ۲۰۵U ساخت شرکت Watson Marlow Pumps) به صورت بالارونده در ستون‌ها پمپ شدند. تمامی آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام شد. pH محلول‌ها با استفاده از یک pH متر (مدل ۷۸۰ ساخت شرکت Metrohm) اندازه گیری و با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار  $\text{HNO}_3$  و ۰/۱ مولار NaOH بر روی pH بهینه ۳/۵ مطابق پژوهش ریاضی و همکاران [۵] تنظیم شد. ابتدا اثر یون‌های مزاحم وانادیم (V) و آهن (III) بر جذب زیستی توریم (IV) توسط جلبک سیستوریا ایندیقای آمایش شده با کلسیم و سپس جذب توریم (IV) از یک پساب واقعی شامل یون‌های توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) مورد بررسی قرار گرفت. در هر آزمایش، نمونه‌هایی از محلول خروجی ستون در فواصل زمانی مختلف تا زمان اشباع بستر جمع‌آوری شد و غلظت آن‌ها برای رسم نمودار شکست با استفاده از دستگاه ICP<sup>۵</sup> (مدل Liberty 150 AX Turbo ساخت شرکت Varian) اندازه‌گیری شد.

که آمایش جلبک قهوه‌ای سیستوسریا ایندیقا با کلسیم، ظرفیت جذب اورانیوم از محلول‌های آبی را بیش از ۲ برابر نسبت به جلبک خام افزایش می‌دهد [۱۳]. کار پژوهشی قاسمی و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان داد که استفاده از جلبک قهوه‌ای آمایش‌شده با کلسیم، ظرفیت جذب اورانیوم در ستون بستر ثابت را بیش از ۳۰ درصد افزایش می‌دهد [۱۴]. در کار پژوهشی اکبری و همکاران در سال ۲۰۱۴، جذب زیستی مس و نیکل توسط جلبک قهوه‌ای سیستوسریا ایندیقای خام و آمایش‌شده با کلسیم در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که جلبک قهوه‌ای سیستوسریا ایندیقای آمایش‌شده با کلسیم، ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جلبک خام دارد [۱۵]. به همین دلیل هدف این پژوهش بررسی توانایی جلبک قهوه‌ای سیستوسریا ایندیقای آمایش شده با کلسیم برای جذب زیستی توریم از یک پساب واقعی حاوی توریم، وانادیم و آهن در یک ستون بستر ثابت می‌باشد. همچنین تاثیر حضور عناصر وانادیم و آهن بر جذب زیستی توریم در سیستم‌های دو جزئی مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای تجربی شکست توریم، وانادیم و آهن توسط مدل‌های تجربی مختلف مدلسازی و با یکدیگر مقایسه شدند. همچنین بررسی مکانیسم جذب و تعیین گروه‌های عاملی موثر در فرایند جذب زیستی توریم از دیگر اهداف این پژوهش می‌باشد.

جدول ۱. مشخصات محلول آبی باردار مورداستفاده قرارگرفته به عنوان خوراک فرایند ترسیب شیمیایی توریم با محلول آمونیاک

عنصر	غلظت (mg/L)
آهن	۶۱/۴
منیزیم	۱
آلومینیوم	۰/۹۲
وانادیم	۱۳۳/۶
توریم	۳۷۶/۴
کلسیم	۰/۰۴
کیالت	۰/۰۴
سیلیسیم	۰/۰۲
تیتانیوم	۰/۰۲
نیکل	۰/۰۶
اورانیوم	۲/۰۸
مولیبدن	۰/۰۸

## روش‌ها

### سازي جاذب

جلبک سیستوسریا ایندیقای جمع‌آوری‌شده از سواحل قشم خلیج فارس، ابتدا با آب مقطر به منظور حذف ماسه و سایر ناخالصی‌ها شسته شد. سپس در آون با دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ h خشک شد. سپس با استفاده از هاون خرد شد و با استفاده از الک در اندازه ۱-۲ mm دانه‌بندی گردید. برای فعال‌تر کردن

## ۲. مواد و ۱.۲ آماده-

## ۱.۲.۲. پارامترهای ستون بستر ثابت

ظرفیت جذب ستون (مقدار جرم جذب شده (mg) به واحد جرم جاذب خشک (g)) در زمان عملکرد ستون ( $t_{total}$ ) با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$q = \frac{m_{ad}}{m} \quad (1)$$

$q$  (mg/g) ظرفیت جذب جاذب،  $m$  (g) جرم جاذب خشک و  $m_{ad}$  (mg) جرم املاح جذب شده توسط جاذب است که با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$m_{ad} = \frac{QC_0}{1000} \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2)$$

$Q$  (mL/min) دبی،  $t_{total}$  (min) زمان عملکرد ستون،  $C_0$  (mg/L) غلظت املاح در محلول ورودی و  $C$  (mg/L) غلظت املاح در محلول خروجی است.

حجم محلول تصفیه شده با رابطه زیر قابل توصیف است:

$$V_e = Q t_{total} \quad (3)$$

$V_e$  (mL) حجم محلول تصفیه شده است.

درصد بازده حذف املاح در ستون بستر ثابت با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{درصد بازده حذف} = \frac{m_{ad}}{m_{pass}} \times 100 \quad (4)$$

$m_{pass}$  (mg) جرم عبوری املاح از ستون بستر ثابت در زمان عملکرد ستون است و با رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$m_{pass} = \frac{Q C_0 t_{total}}{1000} \quad (5)$$

منطقه انتقال جرم بستر (MTZ) یک پارامتر ضروری برای طراحی یک ستون جذب زیستی است؛ زیرا نشان‌دهنده بخشی از بستر است که به طور مؤثر جرم را منتقل نمی‌کند. هرچه MTZ کوچک‌تر باشد، شرایط سیستم بهتر و بازده حذف بالاتر است [۱۷]. منطقه انتقال جرم بستر (MTZ) با رابطه زیر قابل توصیف است:

$$MTZ = \left(1 - \frac{t_b}{t_e}\right) H \quad (6)$$

$H$  (cm) ارتفاع بستر و  $t_b$  (min) و  $t_e$  (min) به ترتیب زمان‌های شکست و اشباع هستند. زمان شکست و اشباع معادل مدت زمانی است که  $C/C_0$  به ترتیب به ۰/۰۵ و ۰/۹۵ می‌رسد.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{BA}C_0t)}{\exp\left(\frac{k_{BA}N_0H}{V}\right) + \exp(k_{BA}C_0t) - 1} \quad (7)$$

## ۲.۲.۲. مدل‌های تجربی

### ۱.۲.۲.۲. مدل بوهارت - آدامز<sup>۶</sup>

این مدل بر اساس نظریه سرعت واکنش سطحی است و به طور مؤثر بخش اولیه نمودار شکست را توصیف می‌کند [۱۸]. رابطه اصلی بوهارت-آدامز به صورت زیر می‌باشد [۱۹]:

$k_{BA}$  (L/mg min) ثابت سرعت بوهارت - آدامز،  $N_0$  (mg/L) ظرفیت جذب جاذب به واحد حجم بستر و  $V$  (cm/min) سرعت ظاهری می‌باشد.

### ۲.۲.۲.۲. مدل توماس<sup>۷</sup>

در این مدل فرض بر این است که پراکندگی محوری وجود ندارد [۲]، و بر اساس مدل تعادلی لانگمویر و مدل سرعت واکنش برگشت پذیر مرتبه دوم پایه‌گذاری شده است [۲]. عبارت زیر مدل توماس را نشان می‌دهد:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}mq_{Th}}{1000Q} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (8)$$

در این معادله،  $k_{Th}$  (L/mg min) ضریب سرعت مدل توماس و  $q_{Th}$  (mg/g) ظرفیت جذب مدل توماس است.

### ۳.۲.۲.۲. مدل یون - نلسون<sup>۸</sup>

مدل یون - نلسون یک مدل ساده است که می‌تواند به طور مستقیم بدون نیاز به اطلاعات در مورد سیستم جذب زیستی مورد استفاده قرار گیرد. این مدل فرض می‌کند که سرعت کاهش احتمال جذب برای هر مولکول جذب‌شونده مستقیماً با احتمال دفع و احتمال جذب آن متناسب است [۲۰]. رابطه زیر توضیحی از این مدل است:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\tau k_{YN} - k_{YN}t)} \quad (9)$$

$k_{YN}$  (1/min) ثابت سرعت مدل یون-نلسون و  $\tau$  (min) زمان موردنیاز برای اشباع ۵۰ درصدی جاذب یا زمان موردنیاز برای دفع ۵۰ درصدی جذب‌شونده است.

## ۴.۲.۲.۲. مدل دز - رسپانس اصلاح شده<sup>۹</sup>

شماره رابطه	مدلها	رابطه	پارامترها
(۱۲)	گمپرتز	$\frac{C}{C_0} = \exp(-\exp(\alpha - \beta t))$	$\alpha, \beta$
(۱۳)	گمپرتز اصلاح شده	$\frac{C}{C_0} = \exp(-\exp(\alpha - \beta t^n))$	$\alpha, \beta, n$

هر یک از مدل‌های تجربی دارای چند پارامتر تنظیم‌کننده هستند که برای پیش‌بینی آن‌ها از برازش داده‌های تجربی با روش حداقل کردن تابع هدف با استفاده از الگوریتم بهینه‌ساز گرگ خاکستری (GWO) و نرم‌افزار متلب استفاده شد. تابع هدف در این کار پژوهشی به صورت زیر است:

$$\text{تابع هدف} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{C_i^{exp}}{C_0} - \frac{C_i^{mod}}{C_0} \right)^2 \quad (14)$$

همچنین، ضریب تعیین ( $R^2$ ) و مجموع مربع خطا (SSE) برای اندازه‌گیری دقت برازش مدل‌ها استفاده شد. مجموع مربع خطا به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$SSE = \sum_{i=1}^N \left( \frac{C_i^{exp}}{C_0} - \frac{C_i^{mod}}{C_0} \right)^2 \quad (15)$$

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. تأثیر حضور یون‌های وانادیم (V) و آهن (III) بر

##### جذب زیستی توریم (IV)

نمودارهای تجربی شکست جذب زیستی توریم (IV) از سیستم تک جزئی و سیستم‌های دو جزئی توریم (IV)-وانادیم (V) و توریم (IV)-آهن (III) در شکل ۱ مشاهده می‌شود. پارامترهای به دست آمده از نمودارهای شکست در جدول ۲ جمع آوری شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود تأثیر یون‌های وانادیم (V) بر جذب توریم (IV) بیشتر از تأثیر یون‌های آهن (III) بوده است. یا به عبارت دیگر رقابت بین یون‌های توریم (IV) و وانادیم (V) قابل توجه‌تر از رقابت بین یون‌های توریم (IV) و آهن (III) است [۲۲]. همچنین، در جدول ۲ نیز مشاهده می‌شود که جذب توریم (IV) در سیستم دو جزئی توریم (IV)-وانادیم (V) به طور قابل توجه‌تری نسبت به سیستم تک جزئی و سیستم دو جزئی توریم (IV)-آهن (III) کاهش یافته است. همان‌طور که از جدول ۳ مشاهده می‌شود ظرفیت جذب توریم در سیستم تک جزئی توریم از مقدار mg/g ۱۶۴/۷ به مقدار mg/g ۱۴۶/۶ در سیستم دو جزئی توریم (IV)-آهن (III) و به مقدار mg/g ۱۰۳/۸ در سیستم دو جزئی

این مدل در ابتدا برای مطالعات دارویی توسعه داده شد و می‌تواند خطا را در ابتدا و انتهای منحنی شکست در هنگام استفاده از مدل‌های توماس، بوهارت - آدامز و یون - نلسون به حداقل برساند. رابطه ۱۰ این مدل را ارائه می‌کند که در آن  $q_0$  (mg/g) ظرفیت جذب زیستی پیش‌بینی شده ستون بستر ثابت و  $a_{mdr}$  ثابت مدل دز-رسپانس اصلاح شده است [۲].

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_0 Q t}{1000 q_0 m} \right)^a} \quad (10)$$

#### ۵.۲.۲.۲. مدل بلتر<sup>۱۰</sup>

مدل بلتر یک مدل تجربی دو پارامتری برای توصیف منحنی شکست یک ستون جذب زیستی با بستر ثابت است. رابطه زیر توضیحی برای این مدل است:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{t - t_{.5}}{\sqrt{2} \sigma t_{.5}} \right) \right) \quad (11)$$

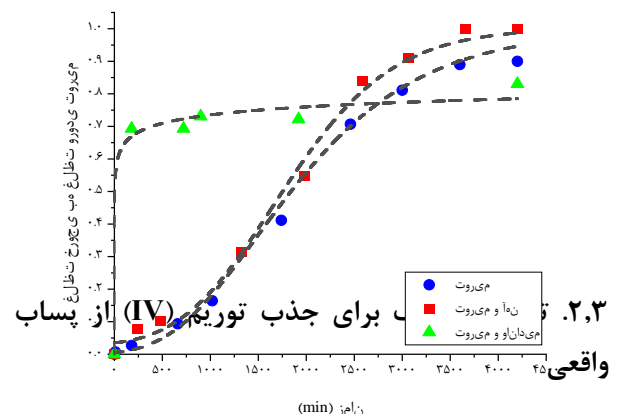
$\operatorname{erf}(x)$  تابع خطای  $x$ ،  $t_{.5}$  زمانی است که در آن  $C/C_0$  برابر با ۰/۵ است و  $\sigma$  انحراف استاندارد بخش خطی نمودار شکست است [۲، ۱۶].

#### ۶.۲.۲.۲. مدل گمپرتز و گمپرتز اصلاح شده<sup>۱۱</sup>

ریاضیدان انگلیسی، بنجامین گمپرتز، مدلی را در سال ۱۸۲۵ برای توضیح منحنی‌های مرگ و میر انسان ارائه داد. مطالعات مدرن با موفقیت از مدل گمپرتز برای توصیف منحنی‌های رشد در طیف گسترده‌ای از رشته‌ها مانند زیست‌شناسی، علوم زراعی، علوم پزشکی، مهندسی و اقتصاد استفاده کرده است [۲۱]. شباهتی بین الگوی رشد زیستی و افزایش غلظت خروجی ستون بستر ثابت وجود دارد. هر دو پدیده منجر به منحنی‌هایی S شکل بر حسب زمان می‌شوند. همچنین، افزایش غلظت خروجی پساب به یک مقدار حدی محدود می‌شود. به دلایل فوق، از مدل گمپرتز می‌توان برای پیش‌بینی نمودارهای شکست متقارن و نامتقارن در جذب زیستی بستر ثابت استفاده کرد. جدول ۲ مدل گمپرتز و مدل توسعه یافته مربوط به آن را برای بهبود عملکرد نمودارهای شکست نمایش می‌دهد [۲۱].

جدول ۲. مدل‌های گمپرتز و گمپرتز اصلاح شده

توریم (IV)-وانادیم (V) کاهش یافته است. توزیع گونه‌های عمده توریم، وانادیم و آهن برای سیستم‌های دو جزئی بررسی شده با استفاده از نرم افزار MINTEQA2 به دست آمد. این گونه‌ها برای توریم به صورت  $Th^{4+}$ ,  $Th(OH)^{3+}$ ,  $Th(OH)_2^{2+}$  و  $Th_2(OH)_4^{4+}$ ، برای آهن به صورت  $Fe^{3+}$ ,  $FeOH^{2+}$  و  $Fe(OH)_2^{+}$  و برای وانادیم به صورت  $HV_1O_8^{5-}$ ,  $H_2V_1O_7^{4-}$  و  $H_3V_1O_6^{3-}$  است. علت کاهش قابل توجه جذب گونه‌های توریم در حضور گونه‌های وانادیم می‌تواند به دلیل ایجاد ممانعت فضایی آنیون‌های درشت وانادیم بعد از جذب بر جایگاه‌های فعال با بار مثبت (گروه عاملی آمین) و جلوگیری از نفوذ گونه‌های توریم به داخل جایگاه‌های فعال آزاد باشد [22-24]. با توجه به جدول 3 زمان شکست برای جذب توریم (IV) در سیستم تک جزئی توریم (IV) و سیستم‌های دو جزئی توریم (IV)-آهن (III) و توریم (IV)-وانادیم (V) به ترتیب 346، 153 و 13 min و زمان اشباع به ترتیب 2985 و 5668 min است. همچنین، در جدول 3 مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب توریم (IV) در سیستم‌های دو جزئی نسبت به سیستم تک جزئی توریم کاهش یافته است که علت آن می‌تواند رقابت یون‌های فلزی برای جذب بر جایگاه‌های فعال جذب باشد [25]. علاوه بر آن، ظرفیت جذب توریم (IV) و بازده حذف توریم (IV) در سیستم دو جزئی توریم (IV)-آهن (III) بیشتر از سیستم دو جزئی توریم (IV)-وانادیم (V) و کمتر از سیستم تک جزئی توریم است. همان طور که در بخش 1,2,2 توضیح داده شد، هر چه پارامتر MTZ کوچکتر شرایط سیستم بهتر و بازده حذف بیشتر است و این توضیح در جدول 3 نیز قابل مشاهده است.



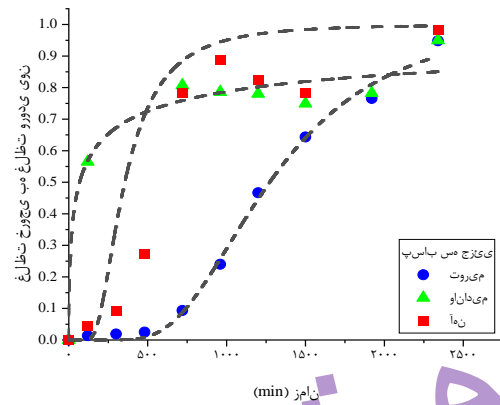
شکل 1. نمودارهای شکست جذب توریم (IV) از سیستم‌های تک جزئی، دو جزئی توریم (IV)-وانادیم (V) و دو جزئی توریم (IV)-آهن (III) با استفاده از جلبک سیستوسیریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم در ستون بستر ثابت با ارتفاع 3/5 cm و دبی 1 mL/min و pH خوراک

توانایی جلبک قهوه‌ای سیستوسیریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم برای جذب توریم (IV)، وانادیم (V)، آهن (III) از پساب واقعی فرایند ترسیب شیمیایی توریم با غلظت 68/68، 22/36 و 15/20 mg/L، به ترتیب برای توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) با pH برابر با 2 در یک ستون بستر ثابت با ارتفاع بستر 25/5 cm و دبی 1 mL/min مورد بررسی قرار گرفت. شکل 2 نمودارهای تجربی شکست جذب زیستی توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) را نمایش می‌دهد. پارامترهای مربوط به نمودارهای شکست در جدول 3 جمع‌آوری شده است. همان طور که در جدول 3 مشاهده می‌شود، زمان شکست برای توریم (IV)، آهن (III) و وانادیم (V) به ترتیب 2340، 11 min و زمان اشباع به ترتیب 2288، 2340 و 2340 min است. همچنین، ظرفیت جذب توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) به ترتیب معادل 104/60، 24/15 و 17/39 mg/g است که نشان می‌دهد میل ترکیبی یون‌های توریم (IV) به جلبک سیستوسیریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم بیشتر از یون‌های آهن (III) و وانادیم (V) است. روند ظرفیت جذب یون‌ها از مرتبه توریم (IV) < وانادیم (V) < آهن (III) است که این توالی مشابه توالی غلظت این یون‌هاست که موجب ایجاد چنین توالی در گرادیان غلظت یون‌ها در محلول و جذب (نیروی محرکه جذب) می‌شود [20, 26, 27]. اما با توجه به جدول 3، بازده حذف برای توریم (IV) بیشتر از آهن (III) و آهن (III) بیشتر از وانادیم (V) است که منجر به ایجاد روندی معکوس برای ناحیه انتقال جرم (MTZ) شده است. همان طور که مشاهده می‌شود نمودارهای شکست شکل 2 با شکل 1 کاملاً متفاوت است؛ باید توجه داشت که ظرفیت جذب فلزات و در نتیجه نمودارهای به دست آمده در جریان پیوسته به شدت تحت تاثیر نوع، غلظت و بار کمپلکس‌های فلزی موجود در محلول است [28] و همان طور که در بخش 2,3 توضیح داده شد، مشخصات کمپلکس‌های فلزی تشکیل شده در محلول به شدت تحت تاثیر نوع، غلظت یون‌های فلزی موجود در محلول و شرایط فرایندی محلول نظیر pH قرار دارد.

مدل‌های بوهارت-آدامز، توماس و یون-نلسون از نظر ریاضی معادل یکدیگر هستند، به همین دلیل رفتار جداگانه‌ای از یکدیگر ندارند و این بحث در کار پژوهشی ما نیز قابل مشاهده است. با مقایسه دو مدل دز-رسپانس و گمپرتز اصلاح شده مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب پیشگویی شده توسط مدل گمپرتز اصلاح شده توافقی خوبی با ظرفیت جذب آزمایشگاهی ( $q_{exp}$ ) نسبت به مدل دز-رسپانس اصلاح شده دارد و همچنین مقادیر  $R^2$  و SSE مدل گمپرتز اصلاح شده بهتر از مدل دز-رسپانس اصلاح شده است. بنابراین می‌توان مدل گمپرتز اصلاح شده را بهترین مدل برای پیشگویی نمودارهای شکست توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) توسط جلبک سیستوسیریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم معرفی نمود.

### ۴.۳. مقایسه مدل‌های دو پارامتری و سه پارامتری

رویکردی که اغلب برای کاهش خطای برازش یک مدل استفاده می‌شود، افزایش تعداد پارامترهای آزاد آن مدل است. بنابراین، افزودن یک پارامتر قابل تنظیم به یک مدل تقریباً همیشه برازش را تا حدی بهبود می‌بخشد [۲۱]. بر این اساس، مدل گمپرتز اصلاح شده شکل توسعه یافته مدل گمپرتز است که با اضافه کردن یک پارامتر بدون بعد ( $n$ ) به آن ایجاد شده است. مدل گمپرتز یک مدل دو پارامتری با پارامترهای  $\alpha$  و  $\beta$  و مدل گمپرتز اصلاح شده یک مدل سه پارامتری با پارامترهای  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $n$  است. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، مدل سه پارامتری گمپرتز اصلاح شده عملکردی بهتری در تمامی شرایط نسبت به مدل دو پارامتری گمپرتز دارد. همچنین، در کار پژوهشی چو که نمودار شکست جذب متیلن بلو<sup>۱۳</sup> با استفاده از کربن فعال با مدل‌های گمپرتز و گمپرتز اصلاح شده مدلسازی شده است، مشاهده شد که مدل گمپرتز اصلاح شده تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی نسبت به مدل گمپرتز دارد [۲۱].



شکل ۲. نمودارهای شکست جذب توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) از پساب واقعی با استفاده از جلبک سیستوسیریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم در ستون بستر ثابت با ارتفاع ۵/۲۵ cm و دی‌امی ۱ mL/min و pH خوراک ۲

### ۳.۳. مدل‌سازی نمودارهای تجربی شکست

در این کار پژوهشی، مدل‌های مختلفی مانند بوهارت-آدامز، توماس، یون-نلسون، بلتر، دز-رسپانس اصلاح شده، گمپرتز و گمپرتز اصلاح شده برای برازش نمودارهای تجربی شکست استفاده شد. پارامترهای تمامی مدل‌ها و نتایج مربوطه به آن‌ها در جدول ۴ جمع‌آوری شد. مطابق جدول ۴، مدل‌های دز-رسپانس اصلاح شده و گمپرتز اصلاح شده عملکرد مطلوب‌تری از نظر  $R^2$  و SSE نسبت به مدل‌های دیگر دارند و در تمامی شرایط دارای  $R^2$  بزرگتر از ۰/۹۶ هستند، در حالی که در مدل‌های دیگر  $R^2$  کوچکتر از ۰/۷ نیز مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، مقدار  $R^2$  به دست آمده از مدل‌هایی مانند مدل دز-رسپانس اصلاح شده و گمپرتز اصلاح شده که نمودار شکست نامتقارن نیز ارائه می‌دهند، بزرگتر از مقدار  $R^2$  به دست آمده از مدل‌هایی مانند بوهارت-آدامز، توماس و یون-نلسون است که نمودار شکست متقارن ارائه می‌دهند [۲۹]. شکل ۱ و ۲ نمودارهای شکست آزمایشگاهی و به دست آمده از مدل گمپرتز اصلاح شده را نمایش می‌دهد. بر اساس کار پژوهشی چو [۲۱]

جدول ۳. پارامترهای به دست آمده از نمودارهای شکست جذب توریم (IV) از سیستم‌های تک جزئی، دو جزئی توریم (IV)-وانادیم (V) و دو جزئی توریم (IV)-آهن (III) و پساب واقعی با استفاده از جلبک سیستوسیریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم در ستون بستر ثابت

خوراک	عنصر	زمان شکست (min)	زمان اشباع (min)	زمان عملکرد (min)	حجم محلول تصفیه‌شده (L)	ظرفیت جذب (mg/g)	درصد بازده حذف	MTZ (cm)
توریم (IV)	توریم (IV)	۳۴۶	۳۶۰۰	۴۲۰۰	۴/۲	۱۶۴/۷۱	۴۸/۹۲	۳/۱۶
توریم (IV)-وانادیم (V)	توریم (IV)	۱۳	۵۶۶۸	۴۲۰۰	۴/۲	۱۰۲/۸۳	۲۶/۷۷	۳/۴۹
توریم (IV)-آهن (III)	توریم (IV)	۱۵۳	۲۹۸۵	۴۲۰۰	۴/۲	۱۴۶/۶	۴۱/۸۹	۳/۳۲
توریم (IV)-وانادیم (V)-آهن (III)	توریم (IV)	۵۶۷	۲۳۴۰	۲۳۴۰	۲/۳	۱۰۴/۶۰	۵۸/۵۸	۳/۹۸
وانادیم (V)	وانادیم (V)	۱۱	۲۳۴۰	۲۳۴۰	۲/۳	۲۴/۱۵	۲۵/۶۴	۵/۲۳
آهن (III)	آهن (III)	۱۴۲	۲۲۸۸	۲۳۴۰	۲/۳	۱۷/۳۹	۳۳/۱۹	۴/۹۲

جدول ۴. مدلسازی نمودارهای شکست جذب زیستی توریم، وانادیم و آهن توسط مدل‌های تجربی مختلف از خوراکی‌های تک‌جزئی، دوجزئی و سه جزئی در ستون‌های بیستر ثابت با ارتفاع ۳/۵ و ۵/۲۵ cm و دبی ۱ mL/min و pH خوراک ۳/۵ و ۲

مدل بوهارت - آدامز							
SSE	R <sup>2</sup>	Q <sub>mod</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	N <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>BA</sub> (L/mg min)	عنصر	خوراک
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۱/۸۲	۱۶۴/۷۱	۱۵۸۴۱	۰/۰۰۰۰۳	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۲۷	۰/۴۱	۱۵/۴۱۹	۱۰۳/۸۳	۱۴۹۳/۷	۰/۰۰۱۱۰	توریم (ID)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۴۸/۹۱	۱۴۶/۶۰	۱۴۶۰۰۱	۰/۰۰۰۰۴	توریم (ID)	توریم (ID) - آهن (III)
۰/۰۴	۰/۹۹	۱۰۱/۱۴	۱۰۴/۶۰	۹۹۳۶/۵	۰/۰۰۰۰۴	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۰۲	۰/۶۰	۴/۶۸	۲۴/۱۵	۴۵۴/۳	۰/۰۰۲۰۰	وانادیم (V)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۱۰	۰/۹۴	۱۳/۳۳	۱۷/۳۹	۱۲۸۸/۷	۰/۰۰۰۳۷	آهن (III)	آهن (III)
مدل توماس							
SSE	R <sup>2</sup>	Q <sub>mod</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	Q <sub>Th</sub> (mg/g)	k <sub>Th</sub> (L/mg min)	عنصر	خوراک
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۱/۶۷	۱۶۴/۷۱	۱۳۶/۳۶	۰/۰۰۰۰۳	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۲۷	۰/۴۱	۱۶/۴۵	۱۰۳/۸۳	۱۶/۴۵	۰/۰۰۸۲۰	توریم (ID)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۴۹/۱۵	۱۴۶/۶۰	۱۴۸/۷۲	۰/۰۰۰۰۴	توریم (ID)	توریم (ID) - آهن (III)
۰/۰۴	۰/۹۹	۱۰۰/۸۶	۱۰۴/۶۰	۱۰۱/۹۷	۰/۰۰۰۰۴	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۱۸	۰/۵۹	۴/۷۳	۲۴/۱۵	۴/۷۵	۰/۰۰۳۸۰	وانادیم (V)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۱۰	۰/۹۴	۱۳/۳۴	۱۷/۳۹	۱۳/۲۵	۰/۰۰۰۳۷	آهن (III)	آهن (III)
مدل یون-تلسون							
SSE	R <sup>2</sup>	Q <sub>mod</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	τ (min)	K <sub>YN</sub> (L/min)	عنصر	خوراک
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۲/۳۵	۱۶۴/۷۱	۲۰۱۲/۹	۰/۰۰۰۱۶	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۲۷	۰/۴۱	۱۵/۶۵	۱۰۳/۸۳	۱۶۹/۵	۰/۰۰۷۷۶	توریم (ID)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۴۹/۹۷	۱۴۶/۶۰	۱۷۸۴/۷	۰/۰۰۰۱۸	توریم (ID)	توریم (ID) - آهن (III)
۰/۰۴	۰/۹۹	۱۰۱/۲۱	۱۰۴/۶۰	۱۳۳۶/۲	۰/۰۰۰۰۳	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۱۸	۰/۶۰	۴/۷۲	۲۴/۱۵	۱۱۷/۳	۰/۰۰۹۷	وانادیم (V)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۱۰	۰/۹۴	۱۳/۳۸	۱۷/۳۹	۵۹/۱۸	۰/۰۰۰۰۸	آهن (III)	آهن (III)
مدل بلتر							
SSE	R <sup>2</sup>	Q <sub>mod</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	a	t <sub>۰.۵</sub> (min)	عنصر	خوراک
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۲/۲۷	۱۶۴/۷۱	۰/۵۲۸۵	۲۰۱۷/۰	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۲۸	۰/۴۰	۵۷/۶۴	۱۰۳/۸۳	۲/۳۸۱۹	۴۰۷/۴	توریم (ID)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۴۸/۴۱	۱۴۶/۶۰	۰/۵۲۴۲	۱۷۷۶/۹	توریم (ID)	توریم (ID) - آهن (III)
۰/۰۴	۰/۹۹	۱۰۱/۸۰	۱۰۴/۶۰	۰/۴۲۴۹	۱۳۴۳/۵	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۱۷	۰/۶۳	۲۴/۸۷	۲۴/۱۵	۲/۲۰۸۲	۴۲۵/۲	وانادیم (V)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۱۰	۰/۹۳	۱۳/۲۱	۱۷/۳۹	۰/۳۶۶۸	۵۹۸/۵	آهن (III)	آهن (III)
مدل گمپرتز							
SSE	R <sup>2</sup>	Q <sub>mod</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	β	α	عنصر	خوراک
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۳/۹۵	۱۶۴/۷۱	۰/۰۰۱۰	۱/۶۴	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۲۵	۰/۴۶	۵۳/۰۸	۱۰۳/۸۳	۰/۰۰۱۵	۰/۱۹	توریم (ID)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۸	۰/۹۵	۱۲۵/۶۰	۱۴۶/۶۰	۰/۰۰۱۳	۱/۷۴	توریم (ID)	توریم (ID) - آهن (III)
۰/۰۲	۰/۹۹	۱۰۳/۷۳	۱۰۴/۶۰	۰/۰۰۰۲	۲/۲۵	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۱۶	۰/۶۸	۲۴/۴۸	۲۴/۱۵	۰/۰۰۰۲	۰/۲۴	وانادیم (V)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۹	۰/۹۴	۱۳/۹۶	۱۷/۳۹	۰/۰۰۰۴	۲/۱۹	آهن (III)	آهن (III)
مدل دز - رسپانس اصلاح شده							
SSE	R <sup>2</sup>	Q <sub>mod</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	a	q <sub>0</sub> (mg/g)	عنصر	خوراک
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۶/۹۱	۱۶۴/۷۱	۲/۸۸	۱۴۸/۹۵	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۰۱	۰/۹۹	۹۷/۴۲	۱۰۳/۸۳	۰/۱۹	۰/۳۷	توریم (ID)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۳	۰/۹۸	۱۵۵/۱۰	۱۴۶/۶۰	۳/۶۸	۱۴۳/۳۰	توریم (ID)	توریم (ID) - آهن (III)
۰/۰۳	۰/۹۹	۱۰۴/۰۵	۱۰۴/۶۰	۳/۷۲	۹۷/۸۸	توریم (ID)	توریم (ID)
۰/۰۵	۰/۹۷	۲۲	۲۴/۱۵	۰/۴۹	۲/۷۶	وانادیم (V)	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۸	۰/۹۵	۱۴/۹۸	۱۷/۳۹	۳/۳۳	۱۳/۰۳	آهن (III)	آهن (III)
مدل گمپرتز اصلاح شده							
SSE	R <sup>2</sup>	Q <sub>mod</sub> (mg/g)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	n	β	α	عنصر
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۴/۷۳	۱۶۴/۷۱	۰/۹۸	۰/۰۰۱۳۰	۱/۶۷	توریم (ID)
۰/۰۱	۰/۹۹	۹۶/۵۶	۱۰۳/۸۳	۰/۰۶	۲/۰۲۰۶۰	۱/۷۸	توریم (ID) - وانادیم (V)
۰/۰۱	۰/۹۹	۱۵۰/۲۱	۱۴۶/۶۰	۱/۴۴	۰/۰۰۰۰۳	۱/۲۰	توریم (ID) - آهن (III)
۰/۰۳	۰/۹۹	۱۰۶/۵۳	۱۰۴/۶۰	۰/۵۷	۰/۰۰۸	۴/۱۹	توریم (ID)
۰/۰۵	۰/۹۷	۲۱/۴۲	۲۴/۱۵	۰/۰۸	۳/۱۹	۴/۱۰	وانادیم (V)
۰/۰۸	۰/۹۶	۱۵/۱۴	۱۷/۳۹	۰/۱۷	۴/۶۰	۱۳/۱۸	آهن (III)



### ۵.۳. شناسایی گروه‌های عاملی و مکانیسم جذب

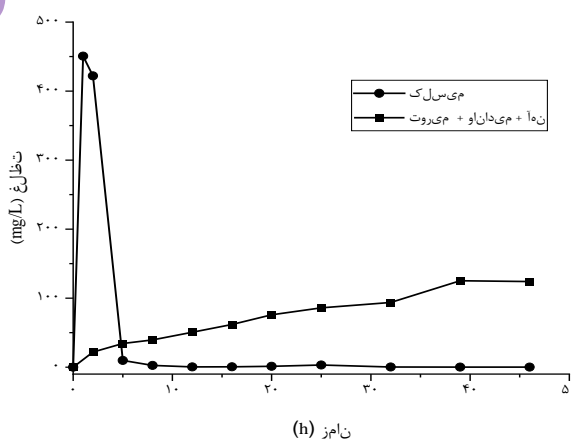
آزمایش تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) اطلاعات مهمی در مورد گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب زیستی ارائه می‌دهد. بنابراین، از آنجایی که مکانیسم جذب زیستی وابسته به ترکیب دیواره سلولی جلبک است، این آزمایش اغلب برای کشف مکانیسم‌های جذب زیستی در درشت جلبک‌های دریایی استفاده می‌شود. همچنین، میزان تغییر قله<sup>۱۴</sup>ها در طیف تبدیل فوریه فروسرخ می‌تواند نشانه‌ای از میزان برهمکنش گروه‌های عاملی با گونه‌های مختلف فلزی باشد [۲۸]. طیف تبدیل فوریه فروسرخ جلبک آمایش شده با کلسیم، قبل از فرایند جذب و بعد از فرایند جذب در شکل ۳ مشاهده می‌شود.

با توجه به طیف تبدیل فوریه فروسرخ قبل از جذب، قله<sup>۱</sup> از  $3391/43 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H از گروه هیدروکسیل<sup>۱۵</sup> و آمین<sup>۱۶</sup> و آمید<sup>۱۷</sup> از آمینو اسید است [۲۸، ۳۰]. قله مشاهده شده در عدد موج  $2926/99 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H از گروه‌های متیلن ( $\text{CH}_2$ ) است [۲۸، ۲]. قله ضعیف ایجاد شده در  $\text{cm}^{-1}$   $2362/84$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های  $\text{NH}_2$ ،  $\text{NH}^+$  و  $\text{NH}_2^+$  است [۲]. قله‌های مشاهده شده در  $1647/37 \text{ cm}^{-1}$  و  $1423/53 \text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن C=O از گروه کربوکسیل<sup>۱۸</sup> است [۲]. به عبارت دیگر، این قله‌ها مربوط به نمک‌های کربوکسیلات ( $\text{COO}^-M$ ) هستند که M می‌تواند یکی از  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{K}^+$ ،  $\text{Na}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$  باشد که به طور طبیعی در جلبک وجود دارند و با آمایش جلبک، یون‌های کلسیم بیشتر روی این گروه عاملی می‌نشینند [۲]. قله موجود در عدد موج  $1254/25 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی S=O از گروه‌های سولفات<sup>۱۹</sup> مربوط می‌شود [۲۸].

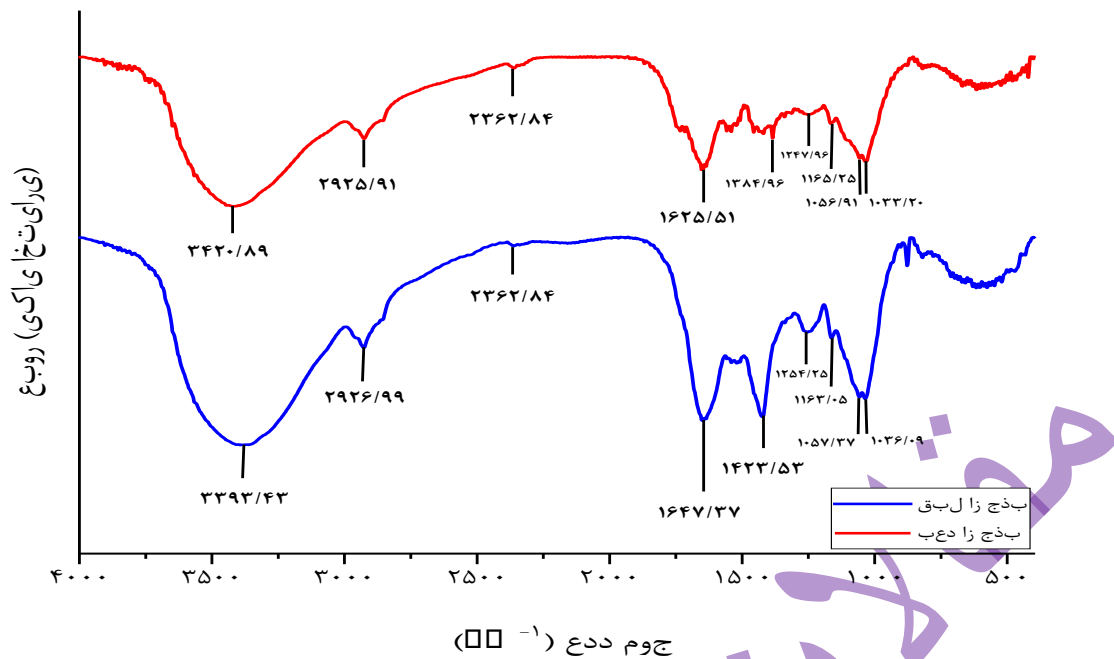
قله‌های ایجاد شده در  $1163/05$ ،  $1057/37$  و  $1036/09 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی C-O از گروه کربوکسیل اختصاص داده می‌شود [۳۱].

با مقایسه طیف تبدیل فوریه فروسرخ قبل از فرایند جذب و بعد از فرایند جذب مشاهده می‌شود که نوار مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل، آمین، آمید، متیلن، کربوکسیل و سولفات جابجا شده است. این تغییر موقعیت قله‌ها نشان می‌دهد که این گروه‌های عاملی بیشترین سهم را در سازوکار جذب فلزات توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) دارا هستند [۳۲]. همچنین، به نظر می‌رسد این گروه‌ها از طریق سازوکار تبادل یونی با یون‌های توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) اتصال برقرار می‌کنند [۲].

شکل ۴ تغییرات غلظت کلسیم و مجموع غلظت‌های توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) در نمونه‌های گرفته شده از خروجی ستون بستر ثابت، در فرایند جذب از پساب واقعی (بخش ۲،۳) را بر حسب زمان نمایش می‌دهد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در زمان‌های ابتدایی سرعت جذب زیاد است، به همین دلیل مقدار عناصر (توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III)) جذب شده و جایگزین شده با یون‌های کلسیم بیشتر و به تبع آن میزان عناصر در پساب خروجی کمتر و میزان یون‌های کلسیم آزاد شده بیشتر است. با گذشت زمان سرعت جذب کاهش یافته و به دنبال آن غلظت عناصر در پساب خروجی افزایش و غلظت کلسیم کاهش می‌یابد و در نهایت غلظت عناصر به مجموع غلظت اولیه آن‌ها رسیده و غلظت کلسیم به صفر می‌رسد. بنابراین با توجه به آزمایش فوق، می‌توان دوباره نتیجه گرفت که مکانیسم غالب در این فرایند تبادل یونی است [۲].



شکل ۳. غلظت کلسیم و مجموع غلظت‌های توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) در محلول خروجی ستون بستر ثابت، در فرایند جذب زیستی از پساب واقعی فرایند ترسیب شیمیایی توریم



شکل ۴. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) جلبک سیستوسریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم، قبل و بعد از جذب زیستی توریم از پساب واقعی فرایند ترسیب شیمیایی توریم

#### ۴.۴. نتیجه گیری

پارامتری و گمپرتز اصلاح شده سه پارامتری نشان داد که مدل‌های سه پارامتری عملکرد بهتری نسبت به مدل‌های دو پارامتری دارند. آزمایش تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نشان داد که گروه‌های عاملی هیدروکسیل، آمین، آمید، متیلن، کربوکسیل و سولفات بیشترین سهم را در سازوکار جذب فلزات توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) دارا هستند. همچنین، اندازه گیری غلظت کلسیم آزاد شده از روی جاذب در پساب واقعی نشان داد که مکانیسم غالب در این فرایند تبادل یونی است.

#### پی‌نوشت‌ها

- |                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| ۱. Cystoseria indica               | ۲. Macro-alga       |
| ۳. Phaophyta                       | ۴. Peristaltic pump |
| ۵. Inductively Coupled Plasma      | ۶. Bohart-Adams     |
| ۷. Thomas                          | ۸. Yoon-Nelson      |
| ۹. Modified dose-response          | ۱۰. Belter          |
| ۱۱. Gompertz and Modified Gompertz | ۱۲. Chu             |
| ۱۳. Methylene blue                 | ۱۴. Peak            |
| ۱۵. Hydroxyl                       | ۱۶. Amine           |
| ۱۷. Amide                          | ۱۸. Carboxyl        |
| ۱۹. Sulphate                       |                     |

جذب توریم (IV) در حالت تک جزئی، دو جزئی و سه جزئی در حضور عناصر وانادیم (V) و آهن (III) توسط جلبک سیستوسریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم در ستون بستر ثابت بررسی شد. مهم‌ترین نتایج این کار پژوهشی به این صورت است: در جذب توریم (IV) در حالت دو جزئی، تاثیر یون‌های وانادیم (V) بر جذب توریم (IV) بیشتر از تاثیر یون‌های آهن (III) است. به عبارت دیگر، رقابت بین یون‌های توریم (IV) و وانادیم (V) قابل توجه‌تر از رقابت بین یون‌های توریم (IV) و آهن (III) است. در جذب زیستی از پساب واقعی فرایند ترسیب شیمیایی توریم ظرفیت جذب برای توریم (IV)، وانادیم (V) و آهن (III) به ترتیب ۱۰۴/۶۰، ۲۴/۱۵ و ۱۷/۳۹ mg/g به دست آمد که نشان دهنده تمایل بیشتر جلبک سیستوسریا ایندیکای آمایش شده با کلسیم به جذب یون‌های توریم (IV) نسبت به یون‌های آهن (III) و وانادیم (V) است. مدل‌سازی نمودارهای شکست با مدل‌های تجربی شامل بوهارت-آدامز، توماس، یون-نلسون، بلتر، دز-رسانس اصلاح شده، گمپرتز و گمپرتز اصلاح شده نشان داد که مدل‌های بوهارت-آدامز، توماس و یون-نلسون رفتار جداگانه‌ای از یکدیگر ندارند و مدل‌های دز-رسانس اصلاح شده و گمپرتز اصلاح شده تطابق مطلوب‌تری با نمودارهای شکست نامتقارن نسبت به سایر مدل‌ها دارند. همچنین، مدل گمپرتز اصلاح شده به عنوان مدل برتر در میان مدل‌های تجربی مشخص شد. مقایسه بین دو مدل گمپرتز دو

- Chemical Engineering, 2022. **10**(6): p. 108579.
- Q. Hu, Y. Xie, C. Feng, and Z. Zhang, *Prediction of breakthrough behaviors using logistic, hyperbolic tangent and double exponential models in the fixed-bed column*. Separation and Purification Technology, 2019. **212**: p. 572-579.
- A.R. Keshtkar and M.A. Hassani, *Biosorption of thorium from aqueous pretreated brown algae -solution by Ca Cystoseira indica*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014. **2**(31): p. 289-295.
- I. Anastopoulos and G.Z. Kyzas, *Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **209**: p. 77-86.
- J. He and J.P. Chen, *A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools*. Bioresource technology, 2014. **160**: p. 67-78.
- M. Hassan Khani, A. Reza Keshtkar, B. Meysami, M. Firouz Zarea, and R. Jalali, *Biosorption of uranium from aqueous solutions by nonliving biomass of marinealgae Cystoseira indica*. Electronic Journal of Biotechnology, 2006. **9**(2): p. 0-0.
- M. Ghasemi, A. Keshtkar, R. Dabbagh, and S.J. Safdari, *Biosorption of uranium in a continuous flow packed bed column using Cystoseira indica biomass*. Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2011. **8**(1): p. 65-74.
- M. Akbari, A. Hallajisani, A.R. Keshtkar, H. Shahbeig, and S.A. Ghorbanian, *Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu (II) and Co (II) synergistic biosorption from Cu (II)-Co (II) single and binary mixtures on brown algae C. indica*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(1): p. 140-149.
- M. Ghasemi, A.R. Keshtkar, R. Dabbagh, and S.J. Safdari, *Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated Cystoseira indica alga: breakthrough curves studies and modeling*. Journal of hazardous materials, 2011. **189**(1-2): p. 141-149.
- Da'ana, .M.A. Al-Ghouti and D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **9**
- B.R. Broujeni, A. Nilchi, and F. Azadi, *Adsorption modeling and optimization of thorium (IV) ion from aqueous solution using chitosan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Application of artificial neural network and genetic algorithm*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021. **15**: p. 100400. **10**
- M. Riazi, A.R. Keshtkar, and M.A. Moosavian, *Biosorption of Th (IV) in a fixed-bed column by Ca-pretreated Cystoseira indica*. Journal of environmental chemical engineering, 2016. **4**(2): p. 1890-1898. **11**
- A.J. Muñoz, F. Espínola, and E. Ruiz, *Removal of Pb (II) in a packed-bed column by a Klebsiella sp. 3S1 biofilm supported on porous ceramic Raschig rings*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2016. **40**: p. 118-127. **12**
- A.H. Sulaymon, S.A. Yousif, and M.M. Al-Faize, *Single-multicomponent biosorption of lead mercury chromium and arsenic onto activated sludge in batch and fixed-bed adsorber*. Desalination and Water Treatment, 2015. **53**(13): p. 3499-3512. **13**
- M. Riazi, A.R. Keshtkar, and M.A. Moosavian, *Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions: equilibrium and dynamic modeling*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014. **301**(2): p. 493-503. **14**
- M. Vera, D.M. Juela, C. Cruzat, and E. Vanegas, *Modeling and computational fluid dynamic simulation of acetaminophen adsorption using sugarcane bagasse*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(2): p. 105056. **15**
- C.E. Barquilha, E.S. Cossich, C.R. Tavares, and E.A. da Silva, *Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae*. Journal of Water Process Engineering, 2019. **32**: p. 100904. **16**
- M. Amiri, A.R. Keshtkar, and M.A. Moosavian, *Th (IV) biosorption from a three-component feed solution by Ca-pretreated Cystoseria indica alga in a fixed-bed column: Experimental tests and modeling*. Journal of Environmental **17**

- S.M. Yakout, M.R. Hassan, and H.A. Omar, *Fixed-bed column study for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions via pyrolysis of the rice husk*. *Desalin. Water Treat*, 2019. **170**: p. 128-137. .۲۷
- L.P. Mazur, M.A. Cechinel, S.M.G.U. de Souza, R.A. Boaventura, and V.J. Vilar, *Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review*. *Journal of environmental management*, 2018. **223**: p. 215-253. .۲۸
- D. Juella, M. Vera, C. Cruzat, X. Alvarez, and E. Vanegas, *Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column*. *Chemosphere*, 2021. **280**: p. 130687. .۲۹
- R.C. Oliveira, P. Hammer, E. Guibal, J.-M. Taulemesse, and O. Garcia Jr, *Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum (III) biosorption on Sargassum sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: preliminary studies*. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **239**: p. 381-391. .۳۰
- V. Jayakumar, S. Govindaradjane, N. Rajamohan, and M. Rajasimman, *Biosorption potential of brown algae, Sargassum polycystum, for the removal of toxic metals, cadmium and zinc*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022. **29**(28): p. 41909-41922. .۳۱
- علیرضا کشتکار، فاطمه کفشگری. ۱۳۹۳. کاربرد جلبک قهوه‌ای پیش تصفیه با کلسیم کلرید برای حذف فلزهای سنگین از پس آب تانسبات فرآوری شیمیایی اورانیوم اصفهان. علوم و فنون هسته‌ای ۶۷. (In persian). ۲۲-۳۰. .۳۲
- Journal of hazardous materials, 2020. **393**: p. 122383. .۱۸
- A.A. Prabhu, S. Chityala, D. Jayachandran, N.N. Deshavath, and V.D. Veeranki, *A two step optimization approach for maximizing biosorption of hexavalent chromium ions (Cr (VI)) using alginate immobilized Sargassum sp in a packed bed column*. *Separation Science and Technology*, 2021. **56**(1): p. 90-106. .۱۹
- Q. Hu and Z. Zhang, *Comment on functions: The "Exponential and logistic two faces of the Bohart-Adams model"*. *Journal of hazardous materials*, 2020. **394**: p. 122508. .۲۰
- K. Nithya, A. Sathish, and P.S. Kumar, *Packed bed column optimization and modeling studies for removal of chromium ions using chemically modified Lantana camara adsorbent*. *Journal of Water Process Engineering*, 2020. **33**: p. 101069. .۲۱
- K.H. Chu, *Fitting the Gompertz equation to asymmetric breakthrough curves*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. **8**(3): p. 103713. .۲۲
- Totti, and F. Beolchini, C. Pennesi, C. *Removal of vanadium (III) and molybdenum (V) from wastewater using Posidonia oceanica (Tracheophyta) biomass*. *PLoS One*, 2013. **8**(10): p. e76870. .۲۳
- D.I. Fertu, L. Bulgariu, and M. Gavrilesu, *Modeling and Optimization of Heavy Metals Biosorption by Low-Cost Sorbents Using Response Surface Methodology*. *Processes*, 2022. **10**(3): p. 523. .۲۴
- C. Crisostomo, F. Lima, R. Dias, V. Cardoso, and M. De Resende, *Joint assessment of bioreduction of chromium (VI) and of removals of both total chromium and total organic carbon (TOC) in sequential hybrid bioreactors*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016. **227**(2): p. 1-14. .۲۵
- A.N. Kamarudzaman, T.C. Chay, A. Amir, S.A. Talib, R.A. Aziz, and M.F.A. Jalil. *Competitive biosorption study of Fe Mn (II) from aqueous solution by (II) and Pleurotus spent mushroom compost in a fixed-bed column*. in *AIP Conference Proceedings*. 2019. AIP Publishing LLC. .۲۶
- A. Chatterjee and S. Schiewer, *Effect of competing cations (Pb, Cd, Zn, and Ca) in fixed-bed column biosorption and desorption from citrus peels*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014. **225**(2): p. 1-13.