



## بررسی و مقایسه‌ی سینتیک و هم‌دمای جذب زیستی توریم به وسیله‌ی پوست پرتقال و سلولز حاصل از آن

علی اصغر قربانپور خمسه\*<sup>۱</sup>، احمد موفق پور<sup>۲</sup>، سیده‌محمدعلی موسویان<sup>۲</sup>

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

**چکیده:** در این پژوهش جذب زیستی توریم از محلول‌های آبی به وسیله‌ی پوست پرتقال و سلولز استحصال شده از آن مطالعه و با یکدیگر مقایسه شد. مطالعه‌های سینتیک نشان داد که برای جذب توریم به وسیله‌ی پوست پرتقال مدل‌های سینتیک الویچ و شبه مرتبه‌ی دوم و به وسیله‌ی سلولز مدل سینتیک مرتبه‌ی دوم به خوبی با نتیجه‌های تجربی مطابقت دارد. هم‌دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ، دوبینین-رادشکوویچ، تمکین و ردلیش-پترسون بررسی و برای یافتن بهترین هم‌دما، سه روش تحلیل خطا شامل ضریب همبستگی ( $R^2$ )، جذر متوسط مربع خطاها (RMSE) و آزمون مجذور کی ( $\chi^2$ ) مورد استفاده قرار گرفت. تحلیل خطاها برای پوست پرتقال نشان داد که از میان مدل‌های هم‌دما به ترتیب، مدل ردلیش-پترسون، تمکین، دوبینین-رادشکوویچ و فروندلیچ دارای کم‌ترین خطا هستند. در مورد سلولز هم‌دمای فروندلیچ دارای کم‌ترین خطا بود. یافته‌ها نشان داد که زمان لازم برای به تعادل رسیدن فرایند جذب توریم به وسیله‌ی پوست پرتقال ۴ ساعت و به وسیله‌ی سلولز حدود ۱ ساعت است. استفاده از سلولز پوست پرتقال به عنوان جاذب باعث افزایش سرعت جذب و کاهش زمان تعادل شده است.

**کلیدواژه‌ها:** جذب زیستی، توریم، پوست پرتقال، سلولز، سینتیک

## Investigation and comparison of the kinetics and isotherms of thorium biosorption on orange peel and orange peel cellulose

A.A. Gh. Khamseh<sup>1</sup>, A. Movafaghpour<sup>2</sup>, S.M.A. Mousavian<sup>2</sup>

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, 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 research work, the biosorption of thorium from aqueous solutions by orange peel (OP) and orange peel cellulose (OPC) was studied and compared with each other. The kinetic studies showed that the Elovich and pseudo-second order kinetic models are well matched with the experimental results for the OP. For the case of OPC, the pseudo-second order kinetic models are well matched with the experiment. The Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin and Redlich-Peterson isotherm models were also investigated. In order to find the best isotherm, three error analysis methods, i.e., correlation coefficient ( $R^2$ ), root mean square error (RMSE) and Chi square ( $\chi^2$ ) were used. The error analysis showed that Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin–Radushkevich and Freundlich models had minor errors, while the OPC Freundlich model had the smallest. Experimental results showed that the time required to reach the equilibrium is 4 h in the case of using OP as a biosorbent. In the case of using OPC as a biosorbent, the needed time to reach the equilibrium was about 1 h. Using OPC increases the adsorption rate and reduces the needed equilibrium time.

**Keywords:** Biosorption, Thorium, Orange peel, Cellulose, Kinetic



## ۱. مقدمه

استفاده از آن به عنوان جاذب در ایران کاملاً به‌صرفه و توجیه‌پذیر است. در این پژوهش علاوه بر ارزیابی توان و ظرفیت پوست پرتقال (تامسون شمال ایران) برای جذب زیستی توریم و بررسی اثر عامل‌هایی چون pH، غلظت اولیه‌ی محلول حاوی توریم، مقدار جاذب و زمان تماس بر میزان جذب توریم، سینتیک جذب توریم به وسیله‌ی پوست پرتقال و سلولز آن هم‌دمای جذب نیز بررسی و داده‌ها با هم مقایسه شده‌اند.

## ۲. مبانی نظری

در فرایند جذب سطحی فاز جامد (جاذب) با فاز مایع (محلول حاوی یون‌های فلزی) در تماس قرار گرفته، یون‌ها و مولکول‌ها در سطح جامد (جاذب) نفوذ کرده و با آن پیوند برقرار می‌کنند یا به وسیله‌ی نیروهای ضعیف بین مولکولی در آن جا نگه‌داشته می‌شوند. یون‌های فلزی موجود در فاز مایع به دلیل میل ترکیبی بالا، با جاذب پیوند داده و از محلول خارج می‌شوند. این فرایند تا زمانی که تعادل ایجاد شود ادامه می‌یابد. میزان (ظرفیت) جذب،  $q$ ، به صورت میلی گرم فلز جذب شده در یکای جرم جاذب خشک ( $\text{mg g}^{-1}$ ) بیان می‌شود. مقدار فلز جذب شده از تفاضل مقدار فلز باقی‌مانده در محلول بعد از عمل جذب و مقدار اولیه‌ی آن در قبل از جذب به دست می‌آید [۲۵]

$$q = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

که در آن،  $V$  حجم محلول حاوی فلز برحسب لیتر،  $C_i$  و  $C_e$  غلظت‌های به ترتیب، اولیه و نهایی یا تعادلی فلز در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر، و  $m$  جرم جاذب زیستی برحسب گرم است. درصد جذب فلز چنین محاسبه شد [۲۵]

$$\text{Biosorption \%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

## ۳. مواد و روش‌ها

### ۱.۳ مواد

نمک توریم نترات  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، استیک اسید، نیتریک اسید، اتیل اتر و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک خریداری شدند. پوست پرتقال فرآوری شده‌ی شمال ایران به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

توریم به عنوان سوخت هسته‌ای با آلاینده‌گی کم‌تر نسبت به اورانیم شناخته شده است. از این رو چرخه‌ی توریم و فرآوری آن مورد توجه است. از طرف دیگر وجود توریم در پس‌آب‌های صنایع مختلف امکان ایجاد آلودگی زیست محیطی را ایجاد می‌کند [۱، ۲، ۳]. بنابراین ضرورت حذف و بازیابی این عنصر با روشی مقرون به‌صرفه احساس می‌شود. در دو دهه‌ی اخیر بر روی جذب فلزات سنگین به وسیله‌ی زیست‌توده‌ها پژوهش‌هایی انجام و از این پدیده برای جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است [۴-۸]. در این روش از زیست‌توده‌هایی که به وفور در دسترس‌اند، مانند جلبک‌های دریایی، ضایعات محصول‌های کشاورزی (پس‌ماند غلات، تفاله‌ی میوه‌ها، چغندر قند و نیشکر) و یا مواد آلی موجود در پس‌آب صنایع تخمیری استفاده می‌شود [۹، ۱۰، ۱۱]. یکی از این گزینه‌ها استفاده از پوست پرتقال به عنوان جاذب برای جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی است. ترکیب‌های پوست پرتقال شامل پکتین، سلولز، همی سلولز، رنگ‌دانه‌های کلروفیلی و دیگر ترکیب‌های با جرم مولکولی پایین مانند لیمونن است. این مواد شامل گروه‌های عاملی مختلف مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و ... هستند که میل ترکیبی بالایی برای فلزها دارند. پکتین نوع غالب پلی ساکاریدها است که در دیواره‌ی سلولی پوست پرتقال مشاهده می‌شود. با توجه به این که پکتین از هتروپلی ساکاریدهای حاوی گالاکترونیك اسید تشکیل شده و گالاکترونیك اسید حاوی گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل است، می‌توان انتظار داشت که به علت حضور گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل پکتین بتواند موجبات جذب فلزات را فراهم کند. سلولز و همی سلولز موجود در پوست پرتقال با داشتن گروه‌های هیدروکسیل باعث جذب فلزها می‌شوند [۱۲]. در دهه‌ی اخیر مطالعه‌هایی بر روی جذب فلزهای سنگین با استفاده از پوست پرتقال انجام شده است [۱۲-۲۲]. در این پژوهش‌ها جذب اکثر فلزهای سنگین به وسیله‌ی پوست پرتقال مورد بررسی قرار گرفته است. یوسانا و همکاران [۲۳] روی جذب توریم البته با استفاده از جاذب متفاوت کار کرده‌اند. اما تاکنون هیچ‌گونه پژوهشی بر روی جذب توریم با استفاده از پوست پرتقال و هم‌چنین سلولز آن انجام نشده است. از آنجایی که ایران هفتمین تولیدکننده‌ی پرتقال در دنیا است [۲۴]، استفاده از این جاذب و صنعتی نمودن

**۲.۳ آماده‌سازی جاذب**

پرتقال با آب معمولی شسته شد تا مواد زاید و آلودگی‌های روی پوست آن از بین رود. پوست آن پس از سه بار با آب مقطر شسته شدن، جدا شده و به تکه‌های کوچک تقسیم شد. در ادامه، تکه‌های پوست پرتقال به مدت ۲۴ ساعت در درون آون در دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس قرار داده شد تا کاملاً خشک شوند. پوست پرتقال خشک شده، پس از خرد شدن با آسیاب گلوله‌ای با استفاده از الک توری در اندازه‌های ۴۰۰ تا ۸۰۰ میکرومتر دانه‌بندی شد.

**۳.۳ استحصال سلولز از پوست پرتقال**

برای استحصال محتوی سلولز پوست پرتقال از روش هیدرولیز اسیدی استفاده شد [۲۶]. برای انجام این مهم، یک گرم پوست پرتقال پیش از این آماده‌سازی شده با مخلوطی از نیتریک اسید و استیک اسید ۸۰ درصد به نسبت حجمی ۴/۵ میلی‌لیتر - به - ۴۵ میلی‌لیتر تحت عمل هیدرولیز قرار گرفته و به مدت ۲۵ دقیقه جوشانیده شد. جامد حاصل یک بار با آب یون‌زدایی شده‌ی داغ و اتیل‌اتر از طریق عبور از صافی تحت خلاء و چهار بار دیگر با آب یون‌زدایی شده‌ی داغ (برای زدودن کامل اسید استیک) شسته شده و در آون با دمای ۱۰۵ درجه‌ی سلسیوس خشک شد. جامد به دست آمده پس از خردایش با آسیاب، با استفاده از الک‌های توری استاندارد در اندازه‌های ۴۰۰ تا ۸۰۰ میکرومتر دانه‌بندی شد.

**۴.۳ آزمایش‌های جذب**

آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته در یک ظرف پلی‌اتیلن ۱۰۰ میلی‌لیتری، با ۲۰ میلی‌لیتر محلول حاوی توریم (IV) به غلظت ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، با pH برابر با ۲/۵، ۳/۵ و ۳/۸ و با مقدار جاذب ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۵ گرم بر لیتر در دمای محیط (۲۵ درجه‌ی سلسیوس) و در مدت زمان ۲۴ ساعت انجام شدند. ظرف‌های پلی‌اتیلنی در تکاننده - گرم‌کننده با تندی ۱۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شدند. آزمایش‌های بررسی سینتیک جذب توریم (IV) با محلول‌های حاوی توریم (IV) به غلظت ۷۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس و در زمان‌های مشخص ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۶۰، ۲۴۰، ۳۶۰ دقیقه و ۲۴ ساعت به انجام رسید. غلظت توریم (IV) در

محلول هر آزمایش، قبل و بعد از آزمایش با استفاده دستگاه طیف‌سنج نشری نوری - پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان اندازه‌گیری شد. برای بالا بردن دقت، آزمایش‌ها دو بار تکرار و از میانگین داده‌ها استفاده شد.

**۵.۳ مدل‌های سینتیکی جذب زیستی توریم (IV)**

برای مدل‌سازی سینتیک جذب زیستی توریم (IV)، مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول، مدل شبه مرتبه‌ی دوم، الویج و نفوذ درون ذره‌ای بررسی شدند [۲۷، ۲۸، ۲۹]. در مدل شبه مرتبه‌ی اول فرایند جذب به صورت یک واکنش سطحی تک مرحله‌ای در نظر گرفته می‌شود و سرعت اشغال جای‌گاه‌های جذب با تعداد جای‌گاه‌های اشغال نشده متناسب است. بیان ریاضی مدل شبه مرتبه‌ی اول این است

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (۳)$$

که در آن،  $q_t$  و  $q_e$  ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم ( $mg\ g^{-1}$ ) به ترتیب، در زمان  $t$  و در زمان تعادل است.  $k_1$  ثابت سرعت واکنش درجه‌ی اول برحسب بر دقیقه ( $min^{-1}$ ) است [۳۰].

مدل شبه مرتبه‌ی دوم، واکنش شیمیایی را به عنوان مقاومت اصلی در مقابل جذب در نظر می‌گیرد؛ با این تفاوت که در این مدل سرعت پُر شدن جای‌گاه‌های جذب با مربع تعداد جای‌گاه‌های خالی متناسب است [۳۱]. بیان ریاضی این مدل چنین است

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۴)$$

که در آن،  $k_2$  ثابت سرعت واکنش درجه‌ی دوم برحسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) است.

مدل الویج برای جاذب‌هایی که در آن‌ها جای‌گاه‌های جذب از نظر انرژی جذب ناهمگن‌اند معتبر بوده و رابطه‌ی ریاضی آن چنین است

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (۵)$$



با انتگرال گیری و اعمال شرایط مرزی داریم

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

که در آن،  $\alpha$  و  $\beta$  برحسب، به ترتیب میلی گرم بر گرم بر دقیقه ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ ) و گرم بر میلی گرم ( $g\ mg^{-1}$ ) با سرعت اولیه‌ی جذب و با مقدار انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای پوشش سطح ارتباط دارند [۱۴].

در سیستم‌های ناپیوسته‌ی جذب، یکی از مقاومت‌های انتقال جرم، مقاومت نفوذ داخلی است. یکی از روش‌های تشخیص کنترل شدن فرایند جذب توسط مقاومت نفوذ داخلی، استفاده از ریشه‌ی دوم زمان تماس است. مدل نفوذ درون ذره‌ای این ارتباط را چنین بیان می‌کند

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

که در آن،  $t$  زمان تماس برحسب دقیقه ( $min$ )،  $q_t$  ظرفیت جذب برحسب میلی گرم بر گرم ( $mg\ g^{-1}$ ) در زمان  $t$ ،  $k_i$  ثابت شدت نفوذ داخلی برحسب میلی گرم بر گرم بر جذر دقیقه ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ ) و  $C$  ضخامت لایه‌ی مرزی است. با استفاده از عرض از مبدأ و شیب نمودار تغییرات  $q$  برحسب  $t^{1/2}$  می‌توان مقدار پارامترهای  $k_i$  و  $C$  را محاسبه کرد. در صورتی که این نمودار خطی نباشد، می‌توان گفت فرایند جذب توسط مقاومت در برابر نفوذ داخلی کنترل نمی‌شود [۱۴].

#### ۶.۳ هم‌دمای جذب توریم (IV)

مدل‌های هم‌دما، داده‌های تجربی را در قالب فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید درمی‌آورد، به طوری که در طراحی‌ها به راحتی قابل استفاده باشند. به عبارت دیگر هم‌دمای جذب نموداری از ظرفیت جذب تعادلی ( $q_e$ ) و غلظت تعادلی فلز ( $C_e$ ) است [۳۲]. در سیستم‌های مایع-جامد هم‌دمای لانگمویر را می‌توان چنین نوشت [۳۳]

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

که در آن،  $q_m$  برحسب میلی گرم بر گرم ( $mg\ g^{-1}$ ) ظرفیت جذب بیشینه، و  $K_L$  برحسب لیتر بر میلی گرم ( $L\ mg^{-1}$ ) ثابت لانگمویر است که به انرژی جذب مرتبط است. هر اندازه مقدار  $K_L$  بیش تر باشد، جاذبه بین جزء جذب‌شونده و جاذب به همان اندازه بیش تر است [۳۴].

هم‌دمای فروندلیچ برای جذب سطحی تعادلی پویا روی سطح‌های کاملاً همگن کاربرد دارد. شکل‌نمایی این هم‌دما چنین است

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (9)$$

که در آن،  $K_F$  و  $n_F$  ثابت‌های فروندلیچ مرتبط با، به ترتیب، میزان جذب و استحکام پیوند هستند. هر اندازه  $n_F$  بزرگ‌تر باشد، نیروی جاذبه بین جاذب و جذب‌شونده به همان اندازه قوی‌تر خواهد بود [۱۶، ۳۴].

در هم‌دمای تمکین فرض بر این است که کاهش گرمای جذب با افزایش میزان جذب به صورت خطی است. بیان ریاضی هم‌دمای تمکین این است [۳۴]

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (10)$$

که در آن،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دمای مطلق برحسب کلوین، و  $K_T$  و  $b_T$  ثابت‌های هم‌دمای تمکین‌اند که به ترتیب، به حداکثر انرژی پیوند و گرمای جذب مربوط‌اند.

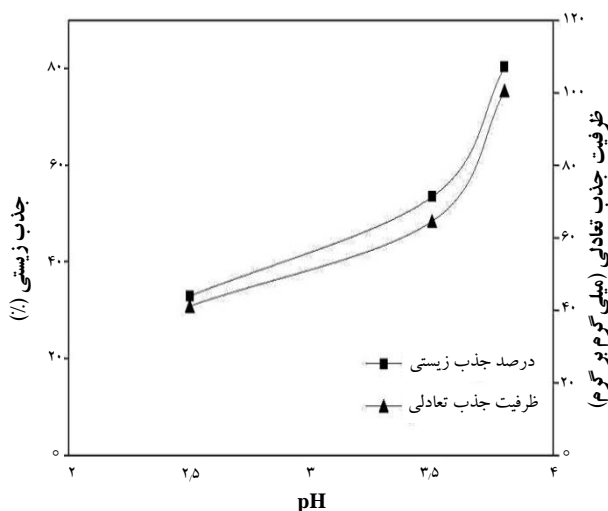
یکی از مزیت‌های هم‌دمای دوینین-رادشکویچ (D-R) نسبت به هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ این است که قادر است ظرفیت جذب بیشینه و سازوکار جذب را تعیین کند، در حالی که هم‌دمای لانگمویر تنها می‌تواند ظرفیت جذب بیشینه را تعیین کند و قادر به تعیین سازوکار جذب نیست و هم‌دمای فروندلیچ ظرفیت جذب بیشینه را هم نمی‌تواند پیش‌بینی کند [۳۴]. هم‌دمای دوینین-رادشکویچ چنین بیان می‌شود

$$q_e = q_{D-R} \exp(-B_{D-R} \varepsilon^V) \quad (11)$$

#### ۴. یافته‌ها و بحث

۱.۴ اثر پارامترهای مختلف بر جذب زیستی توریم (IV) با استفاده از پوست پرتقال  
 ۱.۱.۴ اثر pH

داده‌های آزمایش‌های بررسی اثر pH (شکل ۱) نشان می‌دهد که با افزایش pH، درصد و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. مطابق شکل ۱، درصد جذب از ۳۳٪ در pH برابر ۲٫۵ به ۸۰٪ در pH برابر ۳٫۸ و ظرفیت جذب از ۴۱٫۸ در pH برابر ۲٫۵ به حدود ۱۰۱ میلی‌گرم بر گرم در pH برابر ۳٫۸ رسیده است. در pH‌های پایین‌تر (پایین‌تر از حدود ۲٫۵) یون‌های  $H_3O^+$  یون غالب در محیط بوده و باعث هیدرولیز گروه‌های عاملی جاذب می‌شود؛ با از بین رفتن گروه‌های عاملی جاذب، جذب یون‌های توریم کاهش می‌یابد (همانند آنچه که در هیدرولیز اسیدی در تولید سوخت‌های زیستی و در مرحله‌ی هیدرولیز رخ می‌دهد) [۳۹، ۴۰]. از طرف دیگر به طور تجربی مشاهده شد که با افزایش pH به ورای ۳٫۸ در غلظت‌های بالای محلول اولیه‌ی توریم (IV) (بیش از ۳۰۰ ppm) نوعی هیدروکسید نامحلول توریم (IV) ایجاد شده و سبب تشکیل رسوب در محلول اولیه می‌شود [۴۱]. از این رو، pH برابر ۳٫۸ به عنوان pH مناسب انتخاب شد.



شکل ۱. اثر pH بر روی درصد جذب و ظرفیت پوست پرتقال در جذب توریم (IV) (غلظت اولیه‌ی توریم (IV) ۲۵۰ ppm؛ دما ۲۵°C؛ pH=۳٫۸ و مدت زمان تماس ۲۴ ساعت).

که در آن،  $B_{D-R}$  ثابت هم‌دمای دوینین-رادشکوویچ برحسب مول مربع بر ژول مربع ( $mol^2 J^{-2}$ ) به انرژی جذب مربوط است و  $\epsilon$  پتانسیل جذب است که چنین تعریف می‌شود

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (12)$$

که در آن، R ثابت گازها و T دمای مطلق برحسب کلون است. برای تعیین سازوکار جذب به کمک هم‌دمای دوینین-رادشکوویچ، می‌توان از پارامتر E استفاده کرد. پارامتر E نشان‌دهنده‌ی تغییر انرژی آزاد برحسب کیلوژول بر مول است که برای انتقال یک مول جذب‌شونده از فاصله‌ی بی‌نهایت در محلول به سطح جاذب موردنیاز است. پارامتر E را می‌توان به قرار زیر محاسبه کرد

$$E = \frac{1}{\sqrt{2}B_{D-R}} \quad (13)$$

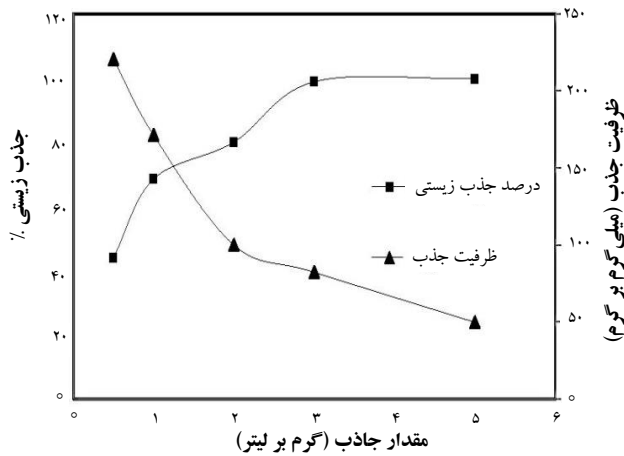
هنگامی که E کوچک‌تر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی سازوکار غالب خواهد بود؛ این در حالی است که اگر مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، سازوکار تبادل یون غالب خواهد شد [۳۴، ۳۵، ۳۶، ۳۷].

ردلیش و پترسون طرحی ساده از هم‌دمای لانگمویر و

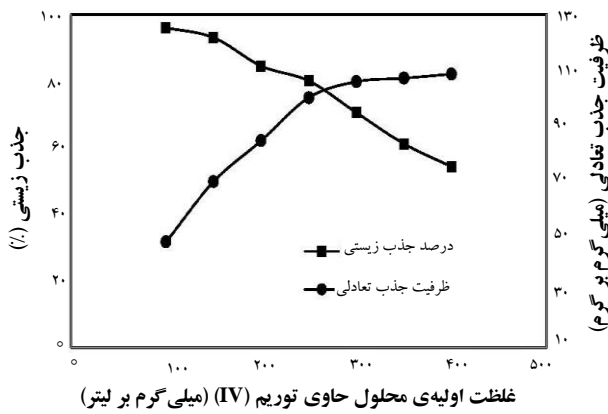
فروندلیچ را در معادله‌ی ساده‌ای به قرار زیر ارائه کردند [۱۴]

$$q_e = \frac{K_{R-P} C_e}{1 + \alpha_{R-P} C_e^{\beta_{R-P}}} \quad (14)$$

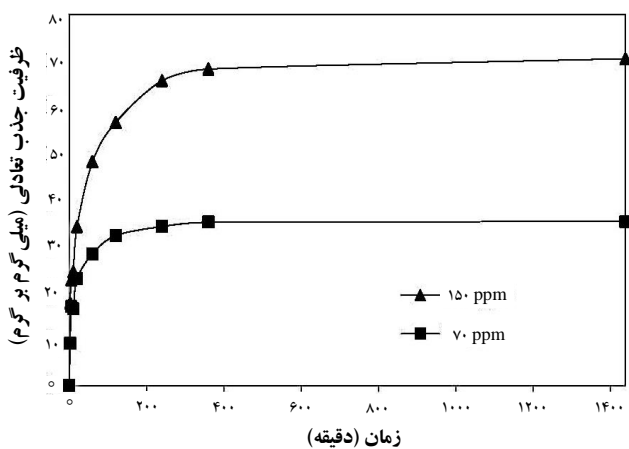
که در آن،  $K_{R-P}$  و  $\alpha_{R-P}$  ثابت‌های مدل ردلیش-پترسون اند و به ترتیب، با یک‌های لیتر بر گرم و لیتر بر میلی‌گرم بیان می‌شوند،  $\beta_{R-P}$  توان هم‌دمای ردلیش-پترسون است که بین صفر و یک تغییر کرده و محدوده‌ی عملکرد معادله‌ی ۱۴ را تعیین می‌کند، به ازای  $\beta_{R-P}=1$  معادله‌ی ۱۴ به شکل معادله‌ی لانگمویر و به ازای  $\beta_{R-P}=0$  به شکل قانون هنری درمی‌آید. این معادله در غلظت‌های بالا به معادله‌ی فروندلیچ نزدیک می‌شود [۳۸].



**شکل ۲.** اثر مقدار پوست پرتقال بر روی ظرفیت آن در جذب توریم (IV) و درصد جذب توریم (IV) (غلظت اولیه‌ی توریم (IV) ۲۵۰ ppm؛ دما ۲۵°C؛ pH=۳٫۸ و مدت زمان تماس ۲۴ ساعت).



**شکل ۳.** اثر غلظت اولیه‌ی محلول حاوی توریم (IV) بر ظرفیت پوست پرتقال در جذب توریم (IV) و درصد جذب آن (مقدار جاذب  $2 \text{ g L}^{-1}$ ، دما  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=3.8$ ).



**شکل ۴.** سینتیک جذب توریم (IV) به وسیله‌ی پوست پرتقال (غلظت اولیه‌ی توریم (IV) ۷۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ مقدار جاذب  $2 \text{ g L}^{-1}$ ؛ دما  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=3.8$ ).

#### ۴.۱.۴ اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب توریم (IV)

یافته‌های حاصل از بررسی تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب و درصد حذف توریم (IV) در گستره‌ی مقداری ۰٫۵ تا ۵ گرم بر لیتر در شکل ۲ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش مقدار پوست پرتقال سبب افزایش درصد جذب زیستی می‌شود چرا که با افزایش مقدار جاذب جای‌گاه‌های بیش‌تری برای جذب در دسترس یون‌های توریم (IV) قرار می‌گیرد. از طرف دیگر با افزایش مقدار پوست پرتقال ظرفیت جذب آن کاهش می‌یابد. در واقع به نظر می‌رسد با افزایش مقدار جاذب، جای‌گاه‌های فعال روی جاذب به طور کامل پُر نمی‌شود. این موضوع می‌تواند به دلیل تجمع ذرات جاذب با افزایش مقدار آن و در نتیجه کاهش سطح تماس فاز جامد-مایع باشد.

#### ۴.۱.۴ اثر غلظت اولیه‌ی محلول حاوی توریم (IV)

شکل ۳ یافته‌های به دست آمده از بررسی اثر غلظت اولیه‌ی توریم (IV) بر روی درصد و ظرفیت جذب را نشان می‌دهد. مطابق این شکل هرچه غلظت اولیه‌ی توریم افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب نیز افزایش پیدا می‌کند. با افزایش غلظت اولیه‌ی یون‌های توریم (IV)، نیروی محرکه‌ی انتقال جرم افزایش می‌یابد و به پیروی از آن ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با پُر شدن جای‌گاه‌های فعال، ظرفیت جذب به یک مقدار ثابت میل می‌کند.

#### ۴.۱.۴ اثر زمان تماس

زمان لازم برای برقراری تعادل میان کاتیون‌های فلزی جذب شده به وسیله‌ی جای‌گاه‌های جاذب و یون‌های باقی‌مانده در محلول را زمان تعادل می‌گویند. در طراحی واحدهای صنعتی، زمان تعادل پارامتر مهمی است زیرا اندازه‌های رآکتورها به این پارامتر وابسته است؛ هر اندازه زمان تعادل کم‌تر باشد، رآکتور به همان اندازه کوچک‌تر خواهد بود. جذب سریع یون‌های فلزی عامل بسیار مهمی در انتخاب جاذب است. شکل ۴ رابطه‌ی بین ظرفیت پوست پرتقال در جذب توریم (IV) و زمان را نشان می‌دهد. براساس داده‌های شکل ۴ می‌توان زمان تعادل را ۴ ساعت در نظر گرفت.



## ۵.۱.۴ مدل سینتیکی جذب توریم (IV)

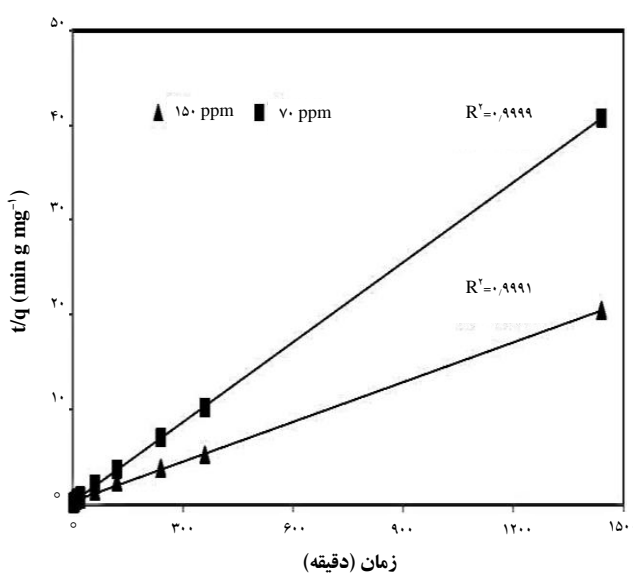
در جدول ۱ ثابت‌های مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول و دوم، الویج و نفوذ درون ذره‌ای همراه با خطاهای مربوط به برازش غیرخطی ثبت شده است (نتایج مربوط به برازش خطی نشان داده نشده‌اند). براساس داده‌های جدول ۱ و مقایسه‌ی ضریب همبستگی و مقادارهای جذر متوسط مربع خطاها (RMSE) و آزمون مجذور کی ( $\chi^2$ ) مشخص می‌شود که مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم و الویج به خوبی با داده‌های تجربی برازش شده‌اند، اما مدل نفوذ درون ذره‌ای که مرحله‌ی محدودکننده‌ی فرایند جذب را نفوذ درون ذره‌ای می‌داند دارای خطای بالایی است. همان‌طور که پیش از این اشاره شد مدل سینتیکی الویج فرض می‌کند جاذب دارای جای‌گاه‌های جذب با انرژی متفاوت است؛ در مورد جاذب استفاده شده در این پژوهش این فرض قابل قبول است چرا که پوست پرتقال دارای گروه‌های عاملی متفاوتی از جمله هیدروکسیل، کربوکسیل و ... است. از این‌رو داده‌های تجربی با مدل الویج به خوبی برازش شده‌اند. در پژوهشی که توسط مارین و همکاران [۱۴] بر روی پوست پرتقال برای جذب کادمیم انجام شد، داده‌های سینتیکی با همین استدلال به خوبی با مدل الویج هم‌خوانی داشت. شکل ۵ نمودار خطی مدل سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم را نشان می‌دهد.

**جدول ۱.** پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب زیستی توریم (IV) به وسیله‌ی پوست پرتقال از محلول توریم (IV) به غلظت اولیه‌ی ۷۰ ppm و ۱۵۰ ppm، به دست آمده از برازش غیرخطی آن‌ها با داده‌های تجربی

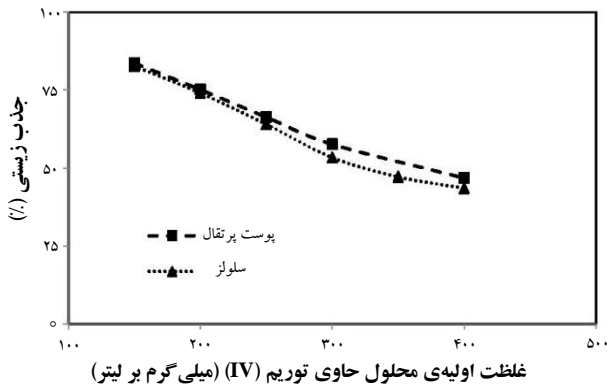
مدل سینتیکی	پارامتر	$C_i=70$ ppm	$C_i=150$ ppm
شبه مرتبه‌ی اول	$K_1(\text{min}^{-1})$	۰.۰۹۸۱	۰.۰۷۰۷
	$q_{e,\text{Calc.}}(\text{mg g}^{-1})$	۳۰.۹۲	۵۲.۴۳
	$q_{e,\text{Exp.}}(\text{mg g}^{-1})$	۳۴.۲۷۵	۶۳.۲۵
	$R^2$	۰.۸۵۰۴	۰.۷۶۶۶
	RMSE	۳.۹۳۲	۸.۸۴۴
شبه مرتبه‌ی دوم	$\chi^2$	۴.۴۷۲۲	۱۱.۷۲۴۸
	$K_2 \times 10^2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	۳.۶۱۲	۰.۸۸۱
	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	۳۴.۶۲	۶۶.۶۵
	$q_{e,\text{Exp.}}(\text{mg g}^{-1})$	۳۴.۲۷۵	۶۳.۲۵
	$R^2$	۰.۹۵۱۹	۰.۸۹۵۷
الویج	RMSE	۲.۲۲۷	۷.۰۹۹
	$\chi^2$	۲.۰۲۶۶	۱۱.۸۱۷۳
	$\alpha(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	۱۷.۶۸	۲.۰۲
	$\beta(\text{g mg}^{-1})$	۰.۱۸۹۷	۰.۱۰۶۱
	$R^2$	۰.۹۷۶۷	۰.۹۶۲۱
نفوذ درون ذره‌ای	RMSE	۱.۵۵	۳.۵۶۴
	$\chi^2$	۰.۷۱۳۰	۲.۲۱۵۸
	$k_i(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5})$	۰.۶۳۳۲	۱.۵۱۸۳
	C	۱۸.۴۶۲	۲۶.۸۳۶
	$R^2$	۰.۵۸۰۶	۰.۷۴۴۱
	RMSE	۶.۷۲۱۶	۱۱.۱۲۰۴
	$\chi^2$	۱۸.۸۹۰۱	۲۱.۴۷۵۱

## ۶.۱.۴ هم‌دمای جذب توریم (IV)

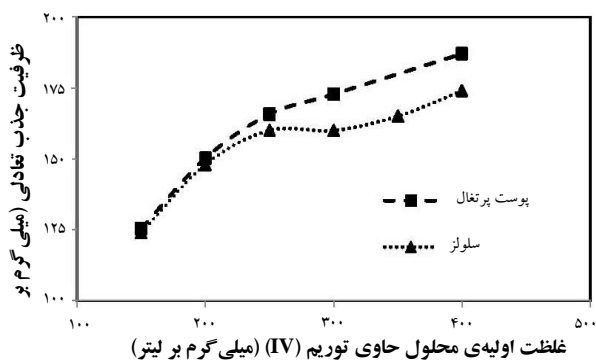
در جدول ۲ ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوینین-رادشکوویچ و ردلیش-پترسون همراه با خطاهای مربوط به برازش غیرخطی درج شده‌اند (خطاهای برازش خطی گزارش نشده‌اند). براساس اطلاعات این جدول مقدار خطای مدل لانگمویر از همه بیشتر و از آن ردلیش-پترسون کم‌تر از بقیه است. خطای زیاد مدل لانگمویر حاکی از تک لایه نبودن جذب است [۳۳، ۳۴]. مناسب‌تر بودن چهار هم‌دمای دیگر به این حقیقت برمی‌گردد که جای‌گاه‌های جذب همگن نبوده و با هم متفاوت‌اند. مقدار پارامتر  $n_F$  در هم‌دمای فروندلیچ بین یک تا ده قرار دارد که نشان‌دهنده‌ی مطلوب بودن جذب توریم (IV) روی پوست پرتقال است [۳۴، ۱۶]. با توجه به مقدار E (حدود ۷/۵ کیلوژول بر مول) در مدل دوینین-رادشکوویچ (جدول ۲) مشخص می‌شود که سازوکار جذب از نوع فیزیکی است [۳۴، ۳۵، ۳۶، ۳۷].



شکل ۵. نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم در جذب زیستی توریم (IV) به وسیله‌ی پوست پرتقال (مقدار جاذب  $2 \text{ g L}^{-1}$ ؛ دما  $25^\circ \text{C}$ ؛  $\text{pH}=3.8$ ).



شکل ۶. مقایسه‌ی درصد جذب توریم (IV) به وسیله‌ی دو پوست پرتقال و سلولز در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف محلول حاوی توریم (IV). (دما  $25^{\circ}\text{C}$ ؛  $\text{pH}=3.8$ ؛ مقدار جاذب  $1\text{ g L}^{-1}$  و مدت زمان تماس ۲۴ ساعت).



شکل ۷. مقایسه‌ی ظرفیت پوست پرتقال و سلولز در جذب توریم (IV) در غلظت‌های اولیه‌ی متفاوت محلول حاوی توریم (IV). (دما  $25^{\circ}\text{C}$ ؛  $\text{pH}=3.8$ ؛ مقدار جاذب  $1\text{ g L}^{-1}$  و مدت زمان تماس ۲۴ ساعت).

داده شده است. همان‌سان که دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه‌ی محلول حاوی توریم (IV)، اختلاف بین ظرفیت جذب ( $q_e$ ) پوست پرتقال و سلولز بیش تر می‌شود. این به معنی آن است که تعداد جای‌گاه‌های در دسترس موجود در پوست پرتقال بیش تر از سلولز است.

با مقایسه‌ی سینتیک جذب توریم (IV) به وسیله‌ی پوست پرتقال و سلولز (شکل ۸) مشخص است که سلولز دارای سینتیک سریع تری نسبت به پوست پرتقال است. جذب تعادلی در محلول در تماس با سلولز پس از یک ساعت و در تماس با پوست پرتقال پس از ۴ ساعت حاصل می‌شود. دلیل این امر به این حقیقت برمی‌گردد که در اثر هیدرولیز اسیدی پوست پرتقال برای استحصال سلولز آن تمامی عامل‌ها و مواد مزاحم جذب موجود در پوست پرتقال حذف و سرعت جذب سلولز بسیار بیش تر از پوست پرتقال است.

**جدول ۲.** پارامترهای هم‌دمای جذب زیستی توریم (IV) به وسیله‌ی پوست پرتقال به دست آمده از برازش غیرخطی آن‌ها با داده‌های تجربی (مقدار جاذب  $2\text{ g L}^{-1}$  و زمان تماس ۲۴ ساعت)

مقدار	پارامتر	هم‌دما
۱۱۳۸	$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	لانگمویر
۰٫۱۵۱۴	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	
۰٫۹۴۹۸	$R^2$	
۶٫۰۰۷	RMSE	
۲٫۱۴۳۴	$\chi^2$	
۴۱٫۴۲	$K_F (\text{L g}^{-1})$	فروندلیچ
۴٫۸۸	$n_F$	
۰٫۹۵۵۴	$R^2$	
۵٫۶۶۲	RMSE	
۲٫۱۴۱۹	$\chi^2$	
۱۱۶٫۹۰۰۷	$q_{D-R} (\text{mg g}^{-1})$	دوبینین-رادشکوچ
۴٫۷۷۷۱۰-۴	$B_{D-R} (\text{g J}^{-1})$	
۷٫۵۱۴	$E (\text{KJ mol}^{-1})$	
۰٫۹۸۴۲	$R^2$	
۴٫۲۸۱۹	RMSE	
۰٫۹۵۷۸	$\chi^2$	تمکین
۴٫۳۵۳	$K_T$	
۱۴۰٫۵	$b_T$	
۰٫۹۷۹۲	$R^2$	
۳٫۸۶۹	RMSE	
۰٫۸۱۶۴	$\chi^2$	ردلیش-پترسون
۳۲٫۸۹	$K_{R-P} (\text{L g}^{-1})$	
۰٫۵۰۳۸	$\alpha_{R-P} (\text{L mg}^{-1})$	
۰٫۸۸۵۷	$\beta_{R-P}$	
۰٫۹۸۲۹	$R^2$	
۳٫۹۲۴	RMSE	
۰٫۶۲۳۶	$\chi^2$	

#### ۲.۴ جذب توریم (IV) با استفاده از سلولز

برای بررسی کارآیی سلولز پوست پرتقال در جذب توریم (IV)، میزان جذب توریم (IV) به وسیله‌ی ۱ گرم از هر یک از دو جاذب پوست پرتقال و سلولز آن در محلول‌های حاوی توریم با غلظت مشخص مقایسه شد (شکل ۶). همان‌طور که مشاهده می‌شود در همه‌ی غلظت‌های اولیه‌ی محلول توریم (IV) درصد جذب سلولز کم تر از پوست پرتقال معمولی است که دلیل این امر را می‌توان حذف برخی از گروه‌های عاملی پوست پرتقال از قبیل گروه‌های کربوکسیلیک موجود در پکتین و یا عامل‌های موجود در همی‌سلولز در طول فرایند هیدرولیز دانست. ظرفیت پوست پرتقال و سلولز در جذب توریم (IV) در شکل ۷ نمایش



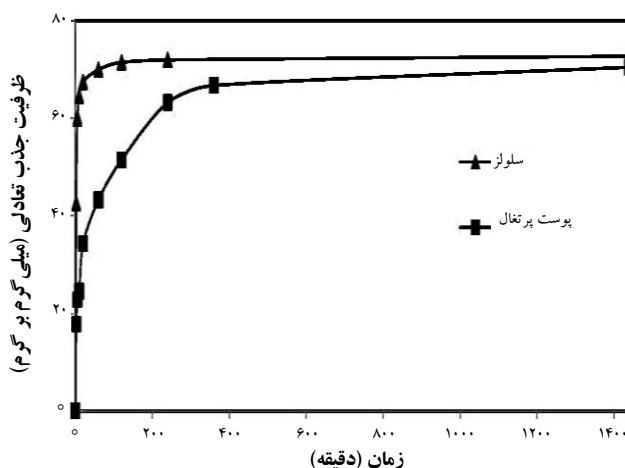
### ۳.۴ سازوکار جذب

به منظور بررسی بیش‌تر سازوکار جذب، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) استفاده شد. در شکل‌های ۹ و ۱۰ طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز پوست پرتقال و سلولز نشان داده شده است.

در این طیف‌ها، قله‌ی مربوط به پیوند OH- در محدوده‌ی عدد موج  $3424$  تا  $3450 \text{ cm}^{-1}$ ، قله‌ی مربوط به پیوند CH- در گروه آلکیل در گستره‌ی عدد موج  $2925$  تا  $2935 \text{ cm}^{-1}$ ، قله‌ی مربوط به پیوند غیر یونی C=O موجود در کربوکسیلیک اسیدها در بازه‌ی عدد موج  $1735$  تا  $1750 \text{ cm}^{-1}$  و در محدوده‌ی عدد موج  $1617$  تا  $1637 \text{ cm}^{-1}$ ، و قله‌ی مربوط به پیوند متقارن و نامتقارن C=O موجود در گروه یونی کربوکسیلیک در محدوده‌ی عدد موج  $1300$  تا  $1500 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند [۱۶].

**جدول ۳.** ثابت‌های مدل‌های سینتیکی جذب زیستی توریم (IV) به وسیله‌ی سلولز در غلظت اولیه‌ی محلول حاوی  $150 \text{ ppm}$  توریم (IV) به دست آمده از برازش غیرخطی (مقدار جذب  $1 \text{ g L}^{-1}$  و زمان تماس  $24$  ساعت)

مقدار	پارامتر	مدل سینتیکی
۰,۳۴۳۸	$K_1 (\text{min}^{-1})$	شبه مرتبه‌ی اول
۵۸,۲۱	$q_{e, \text{Calc.}} (\text{mg g}^{-1})$	
۶۱	$q_{e, \text{Exp.}} (\text{mg g}^{-1})$	
۰,۸۸۱۵	$R^2$	
۴,۵۵۹	RMSE	
۱,۵۲۸۸	$\chi^2$	
۷,۶۷۸	$K_1 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	شبه مرتبه‌ی دوم
۶۴,۳۱	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	
۶۱	$q_{e, \text{Exp.}} (\text{mg g}^{-1})$	
۰,۹۶۵۶	$R^2$	
۲,۲۸۵	RMSE	
۰,۳۸۱۹	$\chi^2$	
۳۲۵,۵	$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	الویج
۰,۱۱۹۵	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	
۰,۸۹۸۶	$R^2$	
۴,۲۱۷	RMSE	
۱,۰۹۲	$\chi^2$	
۰,۶۳۰۸	$k_i (\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2})$	نفوذ درون ذره‌ای
۴۸,۸۴	C	
۰,۴۴۹۵	$R^2$	
۹,۱۳۴	RMSE	
۱۱,۸۰۲	$\chi^2$	



**شکل ۸.** مقایسه‌ی سینتیکی جذب زیستی توریم (IV) به وسیله‌ی پوست پرتقال و سلولز آن. (غلظت اولیه‌ی محلول حاوی توریم (IV)  $150 \text{ میلی گرم بر لیتر}$ ؛ دما  $25^\circ \text{C}$ ؛  $\text{pH}=3.8$  و مقدار جاذب  $2 \text{ g L}^{-1}$ ).

در جدول ۳ ثابت‌های مدل‌های سینتیکی همراه با خطاهای مربوط به برازش غیرخطی آن‌ها با داده‌های تجربی درج شده است. براساس اطلاعات این جدول، برای سلولز، مدل سینتیکی مرتبه‌ی دوم به خوبی با داده‌های تجربی برازش می‌شود. برای مقایسه‌ی بهتر ویژگی‌های پوست پرتقال و سلولز، پارامترهای هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ برای این دو جاذب (به دست آمده از برازش غیرخطی آن‌ها با داده‌های تجربی) در جدول ۴ درج شده‌اند. حداکثر ظرفیت جذب محاسبه شده با استفاده از مدل لانگمویر ( $q_m$ ) نشان می‌دهد که مقدار آن برای سلولز نسبت به پوست پرتقال کم شده است، اما پارامتر  $K_L$  این مدل که نشان‌دهنده‌ی میل ترکیبی یون‌های توریم (IV) به جاذب است برای سلولز افزایش پیدا کرده است (دلیل این دو امر پیش از این بیان شد). پارامتر  $K_F$  مدل فروندلیچ برای سلولز نسبت به پوست پرتقال به شدت افزایش یافته است (بیش از دو برابر پوست پرتقال و نزدیک به ۱۰). این افزایش نشان‌دهنده‌ی مطلوب‌تر بودن سلولز برای جذب توریم (IV) است. پارامتر سایر هم‌دماها برای سلولز در جدول ۵ درج شده‌اند. با مقایسه بین خطاهای هم‌دماهای جذب توریم (IV) به وسیله‌ی سلولز پوست پرتقال، هم‌دماهای فروندلیچ کم‌ترین خطا را دارد.

با توجه به مطالب بالا می‌توان گفت استخراج سلولز از پوست پرتقال اگرچه باعث از بین رفتن بعضی گروه‌های عاملی و کاهش ظرفیت جذب شده است اما فعال کردن و پروتون دار کردن سایر جای‌گاه‌ها و زدودن رنگ‌دانه‌ها و سایر مواد و عامل‌های مزاحم جذب، باعث افزایش نیروی جاذبه و سرعت جذب شده است.

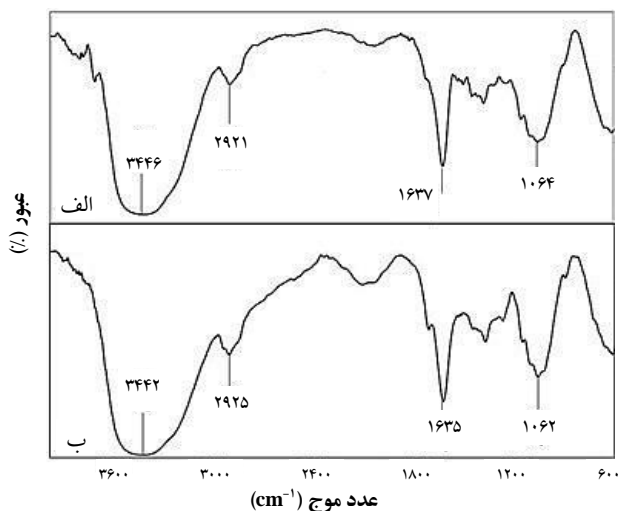


**جدول ۴.** مقایسه‌ی ثابت‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب توریم (IV) بر روی پوست پرتقال و سلولز، به دست آمده از برازش غیرخطی آن‌ها با داده‌های تجربی (مقدار جاذب  $1 \text{ g L}^{-1}$  و زمان تماس ۲۴ ساعت)

هم‌دما				جاذب			
لانگمویر				فروندلیچ			
$\chi^2$	RMSE	$K_F(\text{L g}^{-1})$	$n_F$	$\chi^2$	RMSE	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	$q_m(\text{mg g}^{-1})$
۰٫۱۸۴۲	۳٫۲۱۲	۷۴٫۲۵	۵٫۷۱۹	۰٫۳۹۲۰	۴٫۳۹۴	۰٫۰۶۹۶۳	۱۹۵٫۵
۰٫۱۴۷۹	۲٫۸۵۸	۹۷	۹٫۶۰۷	۰٫۳۸۶۰	۴٫۶۱	۰٫۰۹۰۴۷	۱۷۶٫۵

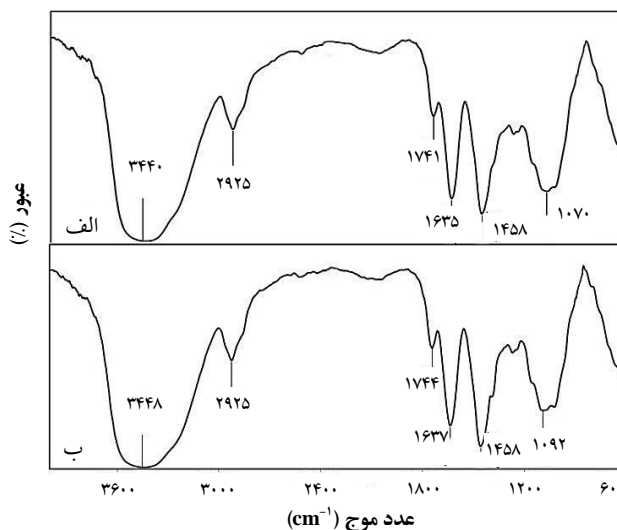
**جدول ۵.** مقایسه‌ی ثابت‌های هم‌دمای دوینین-رادشکوچ و تمکین برای جذب سلولز، بر روی پوست پرتقال و سلولز، به دست آمده از برازش غیرخطی آن‌ها با داده‌های تجربی (مقدار جاذب  $1 \text{ g L}^{-1}$  و زمان تماس ۲۴ ساعت)

هم‌دما	پارامتر	مقدار
دوینین-رادشکوچ	$q_{D-R}(\text{mg g}^{-1})$	۱۷۳٫۴
	$B_{D-R}(\text{g J}^{-1})$	$۵٫۳۳ \times 10^{-۴}$
	$E(\text{KJ mol}^{-1})$	۷٫۱۱
	$R^2$	۰٫۸۳۵
	RMSE	۴٫۰۰۶
	$\chi^2$	۰٫۳۸۸۹
تمکین	$K_T$	۱۵۳٫۱
	$b_T$	۱۵۲٫۱
	$R^2$	۰٫۹۲۷۷
	RMSE	۳٫۰۶۲
	$\chi^2$	۰٫۱۶۸



**شکل ۸.** طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) سلولز. (الف) قبل از جذب توریم (IV)، (ب) بعد از جذب توریم (IV).

قله‌ی واقع در  $3440 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی هیدروژن آزاد یا پیوند O-H موجود در الکل‌ها، فنول‌ها و کربوکسیلیک اسیدها است که در پکتین، سلولز و لیگنین موجود در پوست پرتقال حضور دارند. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود این قله در پوست پرتقال بعد از جذب به اندازه‌ی ۸ واحد جابه‌جا شده است که این امر نشان‌دهنده‌ی شرکت این گروه عاملی در جذب توریم (IV) است. در شکل ۱۰ قله‌ی واقع در عدد موج  $2921 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان منسوب به ارتعاش کششی پیوند C-H موجود در اسیدهای آلیفاتیک دانست، این قله در جذب توریم (IV) به وسیله‌ی سلولز ۴ واحد جابه‌جا شده است [۱۶]. قله‌ی واقع در عدد موج  $1741 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O موجود در گروه‌های غیر یونی کربوکسیل ( $-\text{COOH}$  و  $-\text{COOCH}_3$ ) و یا مربوط به استر یا کربوکسیلیک است [۱۶]. باید توجه کرد که در طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز سلولز این قله تقریباً از بین رفته است و این امر را می‌توان ناشی از



**شکل ۹.** طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) پوست پرتقال. (الف) قبل از جذب توریم (IV)، (ب) بعد از جذب توریم (IV).



ردلیش - پترسون و فروندلیچ به خوبی برازش می‌شوند و در مورد سلولز مدل فروندلیچ بهترین برازش را دارد.

زمان تعادل برای پوست پرتقال ۴ ساعت به دست آمد و برای سلولز این زمان به یک ساعت کاهش یافت. بنابراین سلولز استحصال شده به روش هیدرولیز اسیدی به لحاظ سینتیکی دارای مزیت کاهش زمان تعادل است، به عبارت دیگر فرایند جذب توریم به وسیله‌ی سلولز بسیار سریع‌تر از پوست پرتقال است. اما به دلیل از بین رفتن بعضی از گروه‌های عاملی و جای گاه‌های جذب، ظرفیت جذب سلولز در مقایسه با پوست پرتقال کاهش پیدا می‌کند.

عملیات هیدرولیز پوست پرتقال و خارج شدن مقدار زیادی پکتین از آن دانست و همین امر باعث کاهش ظرفیت جذب سلولز شده است. قله‌های واقع در عددهای موج  $1635\text{ cm}^{-1}$  و  $1458\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۹ به ترتیب، مربوط به ارتعاش نامتقارن و ارتعاش متقارن گروه یونی کربوکسیلیک است. وجود قله‌ی واقع در عدد موج  $1635\text{ cm}^{-1}$  در هر دو جاذب حاکی از آن است که گروه‌های یونی کربوکسیلات به طور کامل از سلولز حذف نشده‌اند. قله‌های واقع در محدوده‌ی عدد موج  $1300$  تا  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش متقارن پیوند  $\text{COO}^-$  کربوکسیلیک اسیدها و استرها است. قله‌ی واقع در محدوده‌ی عدد موج  $1062$  و  $1070\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C-O}$  موجود در گروه‌های الکلی و کربوکسیلی است [۴۲].

با توجه به طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز پوست پرتقال و سلولز، کاملاً مشخص است که گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل به وفور در این دو جاذب وجود دارند. جذب توریم روی پوست پرتقال و سلولز به احتمال قوی ناشی از جاذبه الکترواستاتیکی بین این گروه‌های عاملی و کاتیون توریم (IV) و تبادل یون است. گروه عاملی کربوکسیلیک در pH‌های بالا پروتون از دست داده ( $\text{COO}^-$ )، دارای پتانسیل سطحی منفی می‌شود، به همین جهت قدرت جذب آن برای کاتیون‌های فلزی افزایش پیدا می‌کند.

## ۵. نتیجه‌گیری

از برازش داده‌های سینتیکی با مدل‌های شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم، الویچ و نفوذ درون ذره‌ای مشخص شد در جذب توریم (IV) به وسیله‌ی پوست پرتقال، مدل الویچ و شبه مرتبه‌ی دوم از سایر مدل‌ها بهتر هستند؛ این امر نشان‌دهنده‌ی ناهمگن بودن سطح پوست پرتقال به دلیل حضور ترکیب‌های مختلف و گروه‌های عاملی متفاوت به لحاظ انرژی جذب است. در مورد سلولز حاصل از پوست پرتقال مدل شبه مرتبه‌ی دوم مناسب‌تر از سایر مدل‌ها بود.

مدل‌سازی داده‌های تعادلی پوست پرتقال با هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ، دوینین - رادشکوچ، تمکین و ردلیش - پترسون نشان داد که داده‌های تعادلی با مدل هم‌دما



- [1] K. Furukawa, K. Arakawa, A road map for the realization of global-scale thorium breeding fuel cycle by single molten-fluoride flow, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008), 1832-1848.
- [2] M.S. Wickleder, B. Fourest, P.K. Dorhout, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, 1 (2010) 52-55.
- [3] International Atomic Energy Agency, *Thorium Fuel Cycle-Potential Benefits and Challenges*, IAEA-TECDOC 1450, IAEA, Vienna (2005).
- [4] S. Senthilkumaar, S. Bharathi, D. Nithyanandhi, V. Subburam, Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 75 (2000) 163-165.
- [5] S.H. Lee, C.H. Jung, H. Chung, M.Y. Lee, J. Yang, Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry*, 33 (1998) 205-211.
- [6] N. Basci, E. Kocadagistan, B. Kocadagistan, Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell, *Desalination*, 164 (2004) 135-140.
- [7] T. Davis, B. Volesky, A. Mucci, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37 (2003) 4311-4330.
- [8] Y. Sag, A. Kaya, T. Kutsal, The simultaneous biosorption of Cu (II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models, *Hydrometallurgy*, 50 (1998) 297-314.
- [9] Y. Shang, HS, Yang F, Yan Z, China Pat. Appl. Number: 01115505 (2001).
- [10] Th.A. Johnson, N. Jain, H.C. Joshi, S. Prasad, Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 67 (2008) 647-658.
- [11] S.O. Lesmana, N. Febriana, F.E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji, Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater, *Biochemical Engineering Journal*, 44 (2009) 19-41.
- [12] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, W. Shao, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloid Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317 (2008) 512-521.
- [13] S. Schiewer, M. Iqbal, The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 512-521.
- [14] A.B. Perez-Marin, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Lorens, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of Hazardous Materials B*, 139 (2007) 122-131.
- [15] M. Ajmal, R.A. Khan Rao, R. Ahmad, J. Ahmad, Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni from electroplating wastewater, *Journal of Hazardous Materials B*, 79 (2000) 117-131.
- [16] M.R. Lasheen, N.S. Ammar, H.S. Ibrahim, Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid State Sciences*, 14 (2012) 117-131.
- [17] V. Lugo-Lugo, C. Brrera-Diaz. F. Urena-Nunez, B. Bilyeu, I. Linares-Henandez, Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel, *Journal of Environmental Management*, 112 (2012) 120-127.
- [18] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Y. Zhu, J. Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 49-54.
- [19] L. Lu, L. Chen, W. Shao, F. Luo, Equilibrium and kinetic modeling of Pb (II) Biosorption by a chemically modified orange peel containing cyanex 272, *Journal of Chemical Engineering Data*, 55 (2010) 4147-4153.



- [20] N. Feng, X. Guo, S. Liang, Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cu (II) by chemically modified orange peel, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (2009) 1365-1370.
- [21] X. Li, Y. Tang, Z. Xuan, Y. Liu, F. Luo, Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of  $Cd^{2+}$  from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 155 (2007) 69-75.
- [22] Z. Xuan, Y. Tang, X. Li, Y. Liu, F. Luo, Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel, *Biochemical Engineering Journal*, 31 (2006) 160-164.
- [23] S. Yusana, C. Gokb, S. Erenturka, S. Aytasa, Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, *Applied Clay Science*, 67-68 (2012) 106-116.
- [24] A. Prakash, M. Stigler, *FAO Statistical Yearbook, food and agriculture Organization of the united nation*, Rome (2012).
- [25] B. Volesky, *Sorption and biosorption*, BV Sorbex, Inc. Montreal, (2005) 100-105.
- [26] F. Balestrieri, D. Marini, *Metodi di analisi chimica dei prodotti alimentary*, Monolite Editrice SRL., 1 (1996) 127-128.
- [27] J.U. Oubagaranadin, N. Sathyamurthy, Z.V.P. Murthy, Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 165-174.
- [28] M. Abdel Salam, M. Mokhtar, S.N. Basahel, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, Removal of chlorophenol from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 500 (2010) 87-92.
- [29] C. Yin Kuo, H. Yu Lin, Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment, *Desalination*, 249 (2009) 87-92.
- [30] Y.S. Ho, G. McKay, The sorption of lead (II) on peat, *Water Research*, 33 (1999) 578-584.
- [31] Y.S. Ho, Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, *Water Research*, 37 (2003) 2323-2330.
- [32] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 304-308.
- [33] Y. Nuhoglu, E. Malkoc, A. Gurses, N. Canpolat, The removal of Cu (II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*, *Bioresource Technology*, 85, 331-333 (2002).
- [34] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, 141 (2002) 304-308.
- [35] J. John, U. Kennedy Oubagaranadin, N. Sathyamurthy, Z.V.P. Murthy, Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 165-174.
- [36] S. Yang, J. Li, D. Shao, J. Hu, X. Wang, Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 109-116.
- [37] C. Kutahyal, S. Sert, B. Cetinkaya, E. Yalcintas, M. Bahadır Acar, Biosorption of Ce (III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using central composite design, *Wood Science and Technology*, 46 (2012) 721-736.
- [38] B. Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 203-216.
- [39] J.M. Tobin, D.G. Cooper, R.J. Neufeld, Influence of anions on metal adsorption by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Biotechnol. Bioengineering*, 30 (2007) 882-886.



- [40] N. Kuyucak, B. Volesky, Desorption of cobalt-laden algal biosorption, *Biotechnol. Bioengineering*, 33 (1989) 815-822.
- [41] M.S. Khani, Optimum conditions investigation and kinetic modelling of uranium biosorption by algae, (2004), Tehran University, M.SC. thesis.
- [42] R. Gnanasambandam, A. Proctor, Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, *Food Chemistry*, 68 (2000) 327-332.