



جذب زیستی توریم (IV) از محلول‌های آبی با استفاده از پودر برگ چنار بومی پیش تیمار شده با کلسیم

سعید علمدار میلانی*، بهزاد مراغه میانجی

پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: امکان استفاده از جاذب زیستی پودر برگ درخت چنار بومی پیش تیمار شده با کلسیم برای جذب یون‌های توریم (IV) از محلول‌های آبی با در نظر گرفتن جنبه‌های تعادلی، سینتیکی، و ترمودینامیکی فرایند جذب در روش ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. جذب توریم (IV) به وسیله‌ی پودر برگ درخت چنار بستگی به pH اولیه‌ی محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه‌ی جاذب شونده و دما داشت. فرایند جذب در غلظت اولیه‌ی بررسی شده‌ی توریم (IV)، از مدل شبه مرتبه‌ی دوم پیروی نمود ($R^2=0.9957$). داده‌های جذب به خوبی با هم‌دمای لانگمویر در مقایسه با هم‌دمای فروندلیچ و دوینین-رادشکوویچ توصیف شدند. ظرفیت جذب پیشینه‌ی زیست جاذب برای توریم (IV) به وسیله‌ی هم‌دمای لانگمویر در 25°C و pH برابر با ۳.۵، برابر 200 mg g^{-1} برآورد شد. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده نشان داد که جذب زیستی توریم (IV) بر روی پودر برگ درخت چنار بومی پیش تیمار شده با کلسیم، در دماهای بررسی شده، فرایندی ممکن، خودبه‌خود و گرماگیر است. هم‌چنین امکان بازیابی زیست توده پس از ۵ چرخه‌ی جذب-واجذب بررسی شد و ظرفیت جذب، تنها حدود ۲۰٪ کاهش یافت.

کلیدواژه‌ها: جذب زیستی، توریم (IV)، پودر برگ چنار بومی، پیش تیمار شده با کلسیم، هم‌دمای جذب، سینتیک

Biosorption of Thorium(IV) from Aqueous Solutions Using Ca-pretreated Leaf Powder of Orientals Platanus

S.A. Milani*, B. Maraghe Mianji

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

Abstract: The potential use of a biosorbent, Ca-pretreated leaf powder of orientals platanus was investigated for the sorption of Th (IV) ions from aqueous solutions by considering equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects by means of the batch method. Th(IV) uptake by the leaf powder of oriental platanus was the pH, biosorbent dosage, contact time, initial adsorbate concentration, and temperature dependence. Biosorption process at the studied initial Th(IV) ion concentrations followed the pseudo-second order kinetic model ($R^2=0.9957$). The biosorption data could be well described by Langmuir isotherm in comparison to Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The maximum adsorption capacity was estimated to be 200 mg g^{-1} at 25°C with the pH of 3.5 by means of the Langmuir model. The thermodynamic parameters indicated that the biosorption of Th(IV) on the biomass was a feasible, spontaneous and endothermic process at the studied temperatures. The reusability of the biomass was also determined after five sorption-desorption cycles and the adsorption capacity decreased only by about 20%.

Keywords: Biosorption, Thorium (IV), Orientals platanus leaf powder, Ca-pretreated, Adsorption isotherms, Kinetics

*email: salamdar @aeoi.org.ir



۱. مقدمه

است، ارزیابی درست ظرفیت بعضی از جاذب‌های زیستی در جذب فلز بسیار با اهمیت است [۶، ۷].

انواع مختلف مواد مانند برگ درختان، ریزجانداران، خاک اره، پوست درختان، میوه‌ی کاج، مخمرها برای فرایندهای جذب زیستی به کار رفته‌اند. برگ‌های ریخته شده‌ی درختان، زیست توده‌های مرده، ارزان و بسیار فراوانند. آن‌ها دارای مؤلفه‌های مختلفی چون پلی‌فنولیک‌ها، رنگ‌دانه‌های گیاهی، و پروتئین [۸] هستند که جای‌گاه‌های فعال پیوندی برای اتصال فلزهای سنگین را فراهم می‌آورند [۹]. با این وجود، پس‌مانده‌های صنایع کشاورزی عموماً از ظرفیت جذب پایین برخوردارند. در جذب زیستی فلزهای سنگین، دو روش پیش‌تیمار برای افزایش ظرفیت جذب زیست توده‌ها استفاده می‌شود. اولی روش‌های فیزیکی، مانند گرمایش و پخت (دراتوکلانو) [۱۰]، خشک کردن [۱۱]، [۱۲]، خشکاندن انجمادی و جوشاندن [۱۳، ۱۴] است. دومی اصلاح شیمیایی پس‌مانده‌های صنایع کشاورزی برای بالا بردن ظرفیت جذب و تبادل کاتیون آن‌ها است.

مطالعه‌هایی در ارتباط با جذب زیستی فلزهای سنگین از محلول‌های آبی بر روی برگ درختان انجام شده است. جذب و بازیابی Cu(II) ، Cd(II) ، Pb(II) بر روی برگ درختان الموس کارپینی فولیا (اوجا)^(۱) (از تیره‌ی نارون) و فراکسینوس اکسیل سیور^(۲) بررسی شده است [۱۵]. برگ مخروطیان برای حذف Cr(IV) استفاده شده است [۱۶، ۱۷]. روی پودر برگ درخت چنار و پینوس بروتیا^(۳) بدون هرگونه آمایش شیمیایی، لانتانیم و سریم (از عناصر خاکی نادر) جذب شده‌اند [۱۸، ۱۹]. جذب زیستی اورانیم با استفاده از پودر برگ درخت چنار پیش‌تیمار شده با فسفریک اسید نیز بررسی شده است [۸]. اما تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ای بر روی جذب زیستی توریم با استفاده از پودر برگ درخت چنار با و بدون اصلاح فیزیکی-شیمیایی انجام نشده است. از آنجایی که درخت چنار، یک درخت بومی ایران است، استفاده از پودر برگ درخت چنار و صنعتی نمودن استفاده از آن به عنوان جاذب در کشور کاملاً مقرون به صرفه و توجیه‌پذیر است.

در این مقاله، علاوه بر ارزیابی توانایی و ظرفیت جذب پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم نترات برای جذب توریم از محلول‌های آبی و بررسی اثر عامل‌هایی چون pH اولیه‌ی

توریم و ترکیبات آن سمّی و پرتوزا بوده و چون طول عمر بالایی دارند، در مقادیرهای حتی پایین روی برخی از اعضای بدن مثل شش و جگر اثرهای سوئی می‌گذارند [۱]. فرایندهای استخراج اورانیم از معدن‌ها، واحدهای کانه‌آرایی سنگ معدن اورانیم-توریم و سایر صنایع مشابه هر ساله حجم زیادی پس‌آب ایجاد می‌کنند. این پس‌آب‌ها در صورت ورود به محیط زیست اثرهای مخربی دارند [۲]. حذف توریم از پس‌آب صنایع هسته‌ای و آب‌های آلوده از جمله نگرانی‌های محیط زیست به شمار می‌آید. بنابراین، حذف توریم از محلول‌های آبی به دلیل مسایل زیست محیطی و سلامتی انسان، امری ضروری است [۲].

روش‌های جداسازی زیادی برای حذف یون‌های توریم از پس‌آب‌ها وجود دارد که تبخیر، رسوب‌گذاری شیمیایی، جذب سطحی، تبادل یون، استخراج با حلال، اسمز معکوس و فرایندهای غشایی از آن جمله‌اند. کفایت شدن و تبادل یون از متداول‌ترین روش‌ها برای جذب توریم از پس‌آب‌ها، محلول‌ها و محیط‌های آبی هستند. این روش‌ها، به ویژه در محدوده‌های پایین غلظت فلزهای سنگین، دارای بازده پایین و نیازمند هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری زیادی هستند [۳]. از این رو، نیاز به روش‌های ارزان احساس می‌شود تا تصفیه‌ی این پس‌آب‌ها اقتصادی‌تر شود. جذب زیستی روشی است که می‌تواند برای حذف یون‌های فلزی یا شبه‌فلزی، یا رادیونوکلیدها یا اجزای محلول استفاده‌شده‌ی مواد زیست‌شناختی یا محصول‌های آن‌ها مورد استفاده قرار گیرد. مزایای این روش، قابلیت استفاده‌ی مجدد زیست‌توده، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های جاری و زمان عملیاتی پایین، حذف انتخابی فلزهای خاص مورد علاقه، حذف فلزهای سنگین بدون در نظر گرفتن سمیت، قابلیت بازیابی جاذب و توانایی بازیابی فلزها، سینتیک سریع جذب و بازجذب و عدم تولید لجن، دوست‌دار محیط زیست و مناسب برای غلظت‌های پایین است [۴، ۵].

انتخاب یک جاذب مناسب برای جداسازی مطلوب، یک مسأله‌ی پیچیده است. اساس علمی غالب برای انتخاب یک جاذب، هم‌دمای تعادلی است. سرعت نفوذ در مرتبه‌ی دوم اهمیت قرار دارد. از نقطه‌نظر کاربردی، در دست بودن و صرفه‌ی اقتصادی نیز عامل مهمی در انتخاب است. هم‌چنین لازم به ذکر



تمامی معرف‌های استفاده شده در این مطالعه، از درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده و بدون هرگونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲.۲ فرایند جذب- واجذب یون‌های توریم (IV)

۱.۲.۲ آزمایش‌های جذب زیستی ناپیوسته‌ی یون‌های توریم (IV)

به منظور مطالعه‌ی رفتار جذبی جاذب، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول توریم (IV) در گستره‌ی غلظتی ۵۰ تا 400 mg L^{-1} ، با مقدار ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر زیست توده در بازه‌ی زمانی ۵ تا ۶۰۰ دقیقه، در محدوده‌ی دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه‌ی سلسیوس در تماس قرار داده شد. مخلوط با دستگاه تکانه‌ی حمام آب مجهز به ترموستات مدل ۲۲ ساخت شرکت جولابو با تندی ۱۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. در پایان آزمایش‌ها زیست جاذب با استفاده از سانتریفوژ با تندی ۳۵۰۰ دور بر دقیقه جدا شده، فاز مایع روشن به دست آمده، مورد اندازه‌گیری عنصری قرار گرفت. مقدار یون‌های فلزی در فاز جامد از طریق موازنه‌ی جرم محاسبه شد.

مقدار یون فلزی جذب شده به ازای یکای جرم جاذب (ظرفیت جذب جاذب برای یون فلزی، q) و درصد حذف یون فلزی از فاز مایع چنین به دست آمد

$$q(\text{mg g}^{-1}) = (C_0 - C_e)(V/m) \quad (1)$$

$$\text{Removal\%} = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100 \quad (2)$$

در رابطه‌های بالا، C_0 و C_e ، به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی محلول یون فلزی (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول (لیتر) و m جرم جاذب (گرم) است.

ضریب تقسیم یا توزیع (K_d)^(۴) یون فلزی بین فاز مایع و فاز جامد نیز چنین تعیین شد

$$K_d(\text{mL g}^{-1}) = [(C_0 - C_e)/C_e](V/m) \quad (3)$$

که در آن، V/m نسبت حجم محلول (میلی‌لیتر) به مقدار جاذب (گرم) است.

محلول، دما، غلظت اولیه‌ی توریم (IV)، مقدار جاذب و زمان تماس بر روی میزان جذب زیستی توریم، سینتیک جذب توریم، هم‌دماهای جذب، و ترمودینامیک فرایند جذب نیز بررسی شده است. علاوه بر این، امکان بازیابی و استفاده‌ی مجدد از جاذب نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد، تجهیزها و روش‌ها

۱.۲.۲ مواد و تجهیزها

برگ‌های چنار از درختان شهرک اکباتان در تهران جمع‌آوری و چندین بار شسته شدند تا از خاک و دیگر آلودگی‌ها پاک شوند. سپس آب آن‌ها گرفته شده و دوباره با آب مقطر شسته شدند. در ادامه، برگ‌ها در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس در داخل یک آون آزمایشگاهی به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. برگ‌های خشک شده، با یک خردکن مولینکس خرد شدند. جدایش به وسیله‌ی یک سرنند لرزان آزمایشگاهی به انجام رسید. اندازه‌های زیر ۱۲۵ میکرون برای آزمایش جذب انتخاب شد [۱۸]. برای بهینه‌کردن جذب زیست توده، از بارگیری پیش از جذب بر روی زیست توده با استفاده از کلسیم نیترات (1000 mg L^{-1}) استفاده شد. برای این منظور پودر برگ‌ها به مدت ۱۲ ساعت در محلول حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کلسیم نیترات تحت هم‌زدن ملایم قرار گرفتند. سپس زیست توده برای حذف یون‌های Ca اضافی با آب عاری از یون شسته شده و به مدت یک شب در دمای ۵۵ درجه‌ی سلسیوس خشک شده و تا استفاده شدن در دسیکاتور نگه‌داری شد.

محلول ذخیره‌ی توریم (1000 mg L^{-1}) با استفاده از مقدار مناسب از $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (مرکز) در آب عاری از یون تهیه و به روش رقیق‌سازی متوالی، از آن محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف تهیه شد. pH محلول‌ها با استفاده از نیتریک اسید و آمونیم هیدروکسید ۱ مولار و با بهره‌گیری از pH متر مدل متروآهم ۷۴۴ تنظیم شد.

پس از بارگیری توریم، غلظت توریم در فاز آبی هر آزمایش قبل و بعد از انجام آزمایش به وسیله‌ی طیف سنج نشر نوری- پلاسما‌ی جفت شده‌ی القایی (ICP-OES) مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان اندازه‌گیری شد.

**۲.۲.۲ آزمایش‌های واجذب ناپیوسته‌ی یون‌های توریم (IV)**

واجذب فرایندی است که در آن یک تبادل یونی معکوس اتفاق می‌افتد. واجذب یون فلزی از طریق تبادل یونی معکوس موجب شکستن پیوند بین فلز و زیست‌توده شده و فلز وارد فاز آبی می‌شود. برخی از مواد شیمیایی مانند نمک‌ها، اسیدها، بازها و دیگر مواد می‌توانند این کار را انجام دهند [۲۰].

موفقیت یک فرایند جذب زیستی در غنی‌سازی (کنسانتره کردن) عناصر و یا یون‌ها است. انتخاب یک شوینده‌ی مناسب تابعی از نوع جاذب و سازوکار جذب است. برخی از مواد شیمیایی به عنوان شوینده بسیار خوب عمل می‌کنند اما ممکن است به زیست توده صدمه وارد کنند [۲۱]. یک اسید معدنی قوی مانند هیدروکلریک اسید می‌تواند برای جدا کردن فلز از زیست توده مناسب باشد [۲۰].

بعد از فرایند جذب توریم تحت شرایط بهینه، زیست توده‌ی باردار به منظور حذف توریم نگه داشته شده در مایع میان ذرات زیست‌جاذب، در دمای محیط در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. پس از جداسازی فازهای جامد و مایع، آزمایش واجذب یون‌های توریم در مدت ۶ ساعت و به وسیله‌ی محلول ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان محلول شستشو بر روی زیست‌جاذب باردار حاصل از آزمایش جذب توریم در محلولی با غلظت اولیه‌ی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۳/۵، با مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر و در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس به انجام رسید.

مقدار فلز شسته شده از زیست توده مستقیماً از روی مقدار فلز بازیابی شده در محلول شستشو به دست آمد

$$q_{des} (\text{mg g}^{-1}) = C_{des} \times V / m \quad (۴)$$

که در آن مقدار فلز شسته شده به ازای یکای جرم جاذب (mg g^{-1}) و C_{des} غلظت فلز در محلول شستشو (mg L^{-1}) است. درصد فلز بازیابی شده از معادله‌ی زیر تعیین شد

$$\text{Desorption\%} = \{q_{des} / q\} \times 100 \quad (۵)$$

۳.۲.۲ آزمایش‌های بازیابی زیست‌جاذب

امکان بازیابی جاذب عامل مهمی در فرایندهای جذب است، زیرا تعداد استفاده‌های مکرر جاذب، در کاهش هزینه‌های فرایند بسیار حایز اهمیت است. برای بررسی امکان بازیابی زیست‌جاذب استفاده شده در این مطالعه، تعداد ۵ آزمایش جذب-واجذب توریم روی پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم نترات، در غلظت اولیه‌ی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول توریم، pH برابر با ۳/۵، با مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر و در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس طراحی و اجرا شد. بعد از هر مرحله واجذب، جاذب مجدداً با کلسیم، پیش‌تیمار شده و عملیات بارگیری از محلول ۲۵۰ گرم بر لیتر توریم و در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس انجام، و واجذب تکرار شد.

۳.۲ مدل‌های سینتیک جذب

سینتیک جذب، برای بررسی سازوکار کنترل‌کننده‌ی فرایند جذب مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی به کار می‌رود. جذب زیستی، یک فرایند چند مرحله‌ای است: (۱) انتقال جذب‌شونده (یون فلزی) از توده‌ی سیال به درون فیلم مایع اطراف ذرات جاذب (نفوذ بیرونی^(۵))، (۲) انتقال جذب‌شونده از سطح ذره به جای‌گاه‌های پیوندی فعال داخلی (نفوذ درون ذره‌ای^(۶))، (۳) برهم‌کنش جذب‌شونده با جای‌گاه‌های پیوندی فعال. به طور کلی، مرحله‌ی اول معمولاً سریع بوده و محدودکننده‌ی سینتیک جذب نیست. سرعت مرحله‌ها متناسب با ایجاد یک اختلاط مناسب که از پیدایش شیب غلظت در محلول جلوگیری می‌کند، افزایش می‌یابد. بنابراین، معمولاً یکی از دو مرحله‌ی دوم و سوم یا هر دو تعیین‌کننده‌ی سازوکار و سینتیک جذب هستند. داده‌های سینتیکی با استفاده از مدل شبه مرتبه‌ی اول [۲۲]، مدل شبه مرتبه‌ی دوم [۲۳]، و مدل نفوذ درون ذره‌ای [۲۴] برازش شدند.

در مدل شبه مرتبه‌ی اول فرض می‌شود که شدت پرشدن جای‌گاه‌های پیوندی متناسب با تعداد جای‌گاه‌های خالی است. شکل خطی معادله‌ی مدل مرتبه‌ی اول این است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{1,ads} t}{2.303} \quad (۶)$$

**۵.۲ مدل‌های هم‌دمای تعادلی جذب توریم (IV)**

هم‌دمای تعادلی جذب، داده‌های تعادلی را به شکل فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید درمی‌آورند، به طوری که در طراحی‌ها به راحتی قابل استفاده باشند. برطبق این هم‌دهاها، میزان جذب تعادلی فلز بر یکای جرم جذب به صورت تابعی از غلظت تعادلی فلز قابل محاسبه است. در یک سیستم دوجزیی شامل جذب و حل شده، نمودار مقدار حل شده در فاز جامد در حالت تعادل، $q_e(\text{mg g}^{-1})$ ، یک هم‌دمای جذب نسبت به تابع غلظت حل شده در محلول، $C_{eq}(\text{mg g}^{-1})$ ، را بیان می‌کند. در یک سیستم مایع-جامد، جذب سطحی نتیجه‌ی جداسازی حل شده از محلول به وسیله‌ی جامد است تا این که حل شده‌ی باقی‌مانده در محلول با حل شده‌ی روی سطح جامد به تعادل پویا برسد. در حالت تعادل، توزیع حل شده بین فازهای مایع و جامد می‌تواند توسط تعدادی از هم‌دهاها توضیح داده شود. در این پژوهش، داده‌های تعادلی جذب توریم با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، و دوینین - رادشکوچ مدل‌سازی شدند [۲۶، ۲۱، ۲۲].

در مدل لانگمویر، پیوند سطحی حاصل کنش نیروهای فیزیکی است و از این رو جذب تنها به صورت تک لایه انجام می‌شود و فرض بر این است که همه‌ی جای‌گاه‌ها از میل کششی برابر برخوردارند. معادله‌ی ریاضی این مدل چنین است

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (11)$$

که در آن q_{\max} ظرفیت جذب بیشینه، و K_L ثابت تعادل جذب یا ثابت جذب لانگمویر ($L \text{ mg}^{-1}$) است.

یکی از مشخصه‌های مهم مدل لانگمویر، پارامتر تعادلی R_L است

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه‌ی یون فلزی (mg L^{-1}) است. مقدار بین صفر و یک R_L نشانه‌ی مناسب بودن جذب برای جذب یون فلزی، و مقدار بزرگ‌تر از یک آن، به معنی تمایل پایین جذب به جذب یون فلزی مورد نظر است.

در مدل فروندلیچ فرض می‌شود که ابتدا جای‌گاه‌های قوی‌تر پیوندی پر می‌شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان اشغال شدگی جای‌گاه‌ها، کاهش می‌یابد [۲۳]. مدل فروندلیچ

که در آن، q_e میزان جذب تعادلی فلز به ازای یکای جرم جذب (mg g^{-1})، q_t میزان جذب فلز به ازای یکای جرم جذب در لحظه‌ی $t(\text{min})$ ، $K_{1, \text{ads}}$ ثابت سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی اول (بر دقیقه) است.

مدل شبه مرتبه‌ی دوم برای پیش‌بینی رفتار سینتیکی جذب، که در آن جذب شیمیایی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت است، مناسب است. فرض حاکم بر این مدل آن است که سرعت پرشدن جای‌گاه‌های پیوندی متناسب با توان ۲ تعداد جای‌گاه‌های خالی است. معادله‌ی ریاضی مدل شبه مرتبه‌ی دوم این است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{v, \text{ads}} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

که در آن $K_{v, \text{ads}}$ ثابت سرعت واکنش جذب مرتبه‌ی دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) است.

معادله‌ی مدل نفوذ درون ذره‌ای می‌تواند چنین نوشته شود

$$q_t = K_{pi} t^{(1/2)} + C \quad (8)$$

که در آن، C ثابت نفوذ درون ذره‌ای برحسب mg g^{-1} و K_{pi} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای برحسب $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ است.

آزمایش‌های بررسی سینتیک جذب با غلظت اولیه‌ی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول توریم، pH برابر با ۳/۵ و با مقدار ۲ گرم بر لیتر جذب، در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس طراحی و اجرا شدند.

۴.۲ مطالعات ترمودینامیکی

انتالپی جذب با استفاده از روش مبتنی بر نمودار وانتروف تعیین شد [۲۵]

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

که در آن، ΔH و ΔS ، به ترتیب، تغییرات انتالپی و آنتروپی فرایند جذب هستند. تغییر انرژی آزاد گیبس فرایند جذب، ΔG نیز چنین محاسبه شد

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

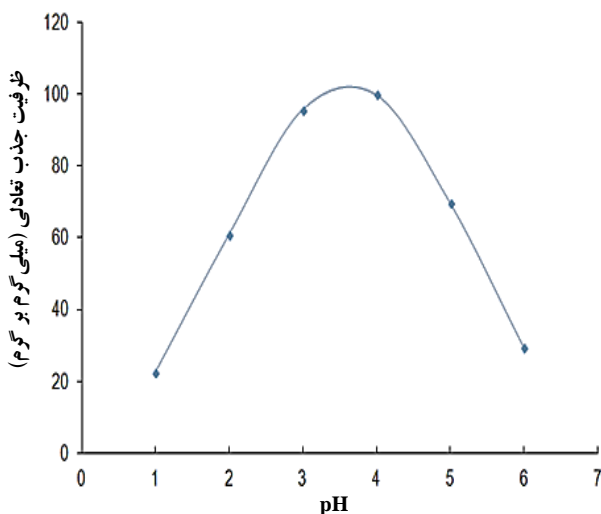
مقدارهای ΔH و ΔS از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\text{Ln}K_d$ با معکوس دما، $1/T$ ، به دست آمد.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب یون‌های توریم (IV)

۱.۱.۳ تأثیر pH

نقش pH محلول در جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی کاملاً شناخته شده است. آن، هم شیمی فلز در محلول و هم گروه‌های عاملی موجود در سطح زیست توده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. رابطه‌ی بین میزان جذب یون‌های فلزی توریم (IV) به ازای یکای جرم جاذب و pH محیط در محدوده‌ی بین ۱ و ۶ در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیش‌ترین میزان جذب توریم در pH تقریباً برابر با ۳٫۵ روی می‌دهد و آن‌سوتر کاهش می‌یابد. شرایط بسیار اسیدی، برای جذب توریم (IV) مساعد نیست. تحت شرایط اسیدی مقدار زیادی H^+ و یا H_2O^+ در محیط وجود دارد که با یون‌های توریم (IV) برای پیوستن به جای‌گاه‌های پیوندی فعال روی سطح زیست توده رقابت می‌کنند که این، کاهش جذب زیستی توریم (IV) را به دنبال دارد. با افزایش pH، از مقدار H^+ و یا H_2O^+ کاسته شده و بر میزان جذب Th^{4+} ، که یون غالب است، افزوده می‌شود. در pH‌های بالاتر، واکنش‌های هیدرولیز توریم در جهت تشکیل کمپلکس‌های یونی، پیش‌رفته و ترکیب‌های یونی از قبیل $Th(OH)_2^{3+}$ ، $Th(OH)_3^{2+}$ ، $Th_2(OH)_6^{4+}$ و $Th_6(OH)_{18}^{9+}$ افزایش، و در مقابل، Th^{4+} کاهش می‌یابد [۲۹، ۳۰]. این کمپلکس‌ها با جای‌گاه‌های پیوندی فعال روی سطح زیست توده رقابت نموده و از دسترس‌پذیری یون‌های فلزی برای جذب زیستی می‌کاهند [۳۱].



شکل ۱. رابطه‌ی بین میزان جذب یون‌های توریم (IV) به ازای یکای جرم جاذب و pH محیط.

($t_c=360$ min, $C_0=250$ mg L^{-1} , $T=25$ °C [Biomass dosage]= 7.0 g L^{-1})

دربرگیرنده‌ی جذب چند لایه برای سطح‌های ناهمگن بوده و معادله‌ی غیرخطی هم‌دمای جذب این است

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (13)$$

که در آن، K_f ظرفیت جذب $[(mg \ g^{-1})(L \ mg^{-1})]^{1/n}$ ، و n شدت جذب است. از مقدار n مناسب بودن یا نبودن جاذب برای جذب یون فلزی استنباط می‌شود، به طوری که مقدار بین ۱ و ۱۰ این ثابت، نشان‌دهنده‌ی مناسب بودن جاذب برای جذب یون فلزی است.

مدل هم‌دمای دوینین-رادشکوچ، یک معادله‌ی نیمه‌تجربی است که در آن جذب از یک سازوکار پرکننده‌ی حفره پیروی می‌کند. آن فرض می‌کند که جذب از یک خصلت چند لایه‌ای برخوردار بوده، متضمن نیروی واندروالسی است و برای فرایندهای فیزیکی قابل استفاده است [۲۷، ۲۸]. معادله‌ی ریاضی هم‌دمای دوینین-رادشکوچ این است

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_d - \beta \varepsilon^t \quad (14)$$

که در آن q_d ظرفیت جذب تک لایه‌ای دوینین-رادشکوچ ($mg \ g^{-1}$)، β ثابت مربوط به انرژی آزاد و ε پتانسیل پولونی است که چنین تعریف می‌شود

$$\varepsilon = RT \text{Ln} \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (15)$$

انرژی ظاهری جذب (E) مدل هم‌دمای دوینین-رادشکوچ می‌تواند چنین محاسبه شود

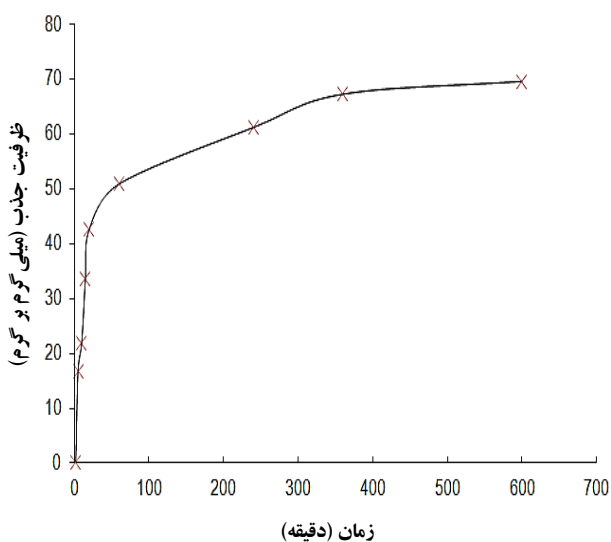
$$E = (2\beta)^{-1} \quad (16)$$

مقدار E می‌تواند برای ارزیابی نوع جذب مورد استفاده قرار گیرد. اگر این مقدار در گستره‌ی ۸ تا 16 kJ mol^{-1} باشد، جذب می‌تواند با تبادل یون توصیف شود، و اگر $E < 8$ آن‌گاه جذب فیزیکی است.



۲.۱.۳ سینتیک جذب توریم (IV)

ضریب هم‌بستگی (R^2) نتیجه می‌شود که جذب زیستی یون‌های توریم به وسیله‌ی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده، از مدل شبه مرتبه‌ی دوم تبعیت می‌کند. مقدار q_e به دست آمده از مدل شبه مرتبه‌ی دوم با مقدار تجربی به خوبی مطابقت می‌کند (جدول ۱). علاوه بر این، مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول نسبت به مدل نفوذ درون ذره‌ای از انطباق بیش‌تری با داده‌های تجربی برخوردار است. عدم تطابق داده‌های تجربی با مدل نفوذ درون‌ذره‌ای بیان‌گر کنترل سرعت فرایند جذب توریم بر روی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم، به وسیله‌ی برهم‌کنش بین یون‌های توریم (IV) و زیست‌جاذب و نه به وسیله‌ی مقاومت انتقال جرم درون‌ذره‌ای است.



شکل ۲. سینتیک جذب توریم (IV) از محلول‌های آبی با پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم.

$$(T=25^\circ\text{C}, C_0=150\text{ mg L}^{-1}, [\text{Biomass dosage}]=2,0\text{ g L}^{-1}, \text{pH}=3,5)$$

آزمایش‌های بررسی سینتیک جذب توریم (IV) با ۲ گرم بر لیتر از پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم از محلول‌های آبی توریم به غلظت اولیه‌ی ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر با ۳,۵، در دمای محیط و در بازه‌ی زمانی از ۵ دقیقه تا ۶۰۰ دقیقه به انجام رسید. در شکل ۲ میزان جذب یون‌های توریم (IV) به ازای یکای جرم جاذب به صورت تابعی از زمان ترسیم شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، تماس محلول با زیست‌جاذب، ابتدا سینتیک جذب سریعی را نشان می‌دهد که با گذشت زمان کاهش می‌یابد، به طوری که در خلال ۲۰ دقیقه‌ی اول حدود ۶۰ درصد جذب زیستی یون‌های توریم (IV) به انجام می‌رسد و بعد از ۱۲۰ دقیقه حدود ۸۲ درصد و بعد از ۴ ساعت ۹۰ درصد جذب تعادلی کامل شده و پس از گذشت ۶ ساعت فرایند جذب تقریباً به تعادل می‌رسد.

آهنگ بالای جذب در زمان‌های کم، ناشی از این واقعیت است که در دقیقه‌های آغازین فرایند جذب، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین جاذب و محلول و در نتیجه نیروی محرکه‌ی انتقال جرم و سرعت جذب به دلیل خالی بودن اکثر جای‌گاه‌های فعال زیاد بوده و با گذشت زمان و پرشدن تدریجی جای‌گاه‌ها کاهش می‌یابد. در طراحی واحدهای صنعتی، سرعت جذب بالا امکان طراحی رآکتور کم-حجم و با بازده اقتصادی بالاتر را فراهم می‌کند.

داده‌های به دست آمده از برازش مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای به داده‌های سینتیکی تجربی یون‌های فلزی توریم (IV) در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس در جدول ۱ درج شده است. از مقایسه‌ی

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب یون‌های فلزی توریم (IV)

شبه مرتبه‌ی اول			شبه مرتبه‌ی دوم			نفوذ درون ذره‌ای	
k_1	q_e	R^2	q_e	k_2	R^2	C	R^2
(min^{-1})	(mg g^{-1})		(mg g^{-1})	(min^{-1})			
۰,۰۰۴۳	۴۴,۶	۰,۹۳۸۷	۷۰,۲۵	۰,۰۰۰۶۳	۰,۹۹۵۷	۲۱,۶۱۱	۰,۸۲۱۴



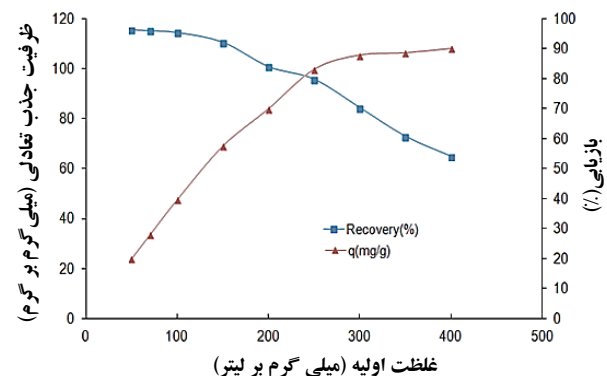
است که نشان‌دهنده‌ی توانایی بالای این زیست‌جاذب برای بازیابی توریم از محلول‌های آبی است. مقادیر پارامترهای R_L هم‌دمای لانگمویر و n_F هم‌دمای فروندلیچ حاکی از مطلوب بودن جاذب برای جذب توریم است. مقدار کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول E (378 kJ mol^{-1}) مدل دوپینین-رادشکوچ نیز نشان‌دهنده‌ی آن است که برای توریم (IV)، جذب، فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف واندروالسی است.

۴.۱.۳ اثر مقدار جاذب

مقدار زیست‌توده، تعادل سیستم جاذب-جذب‌شونده، و تعداد جای‌گاه‌های پیوندی دسترس‌پذیر برای جذب زیستی را مشخص می‌کند. اثر مقدار زیست‌جاذب بر روی جذب توریم (IV)، با استفاده از مقادیر مختلف زیست‌جاذب در گستره‌ی ۰/۵ تا 5 g L^{-1} مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب توریم (IV) به ازای یکای جرم جاذب و درصد جذب توریم (IV) به صورت تابعی از مقدار جاذب در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار جاذب به طور معنی‌داری میزان جذب یون‌های توریم (IV) را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مقدار بالای جاذب در غلظت اولیه ثابت محلول توریم (IV) به مقدار q کوچک‌تر منجر می‌شود. این، با این نظر که سطح جاذب از جای‌گاه‌های ناهم‌گون با طیفی از انرژی‌های بستگی تشکیل شده است، مطابقت می‌کند. در مقادیر پایین جاذب، همه‌ی انواع جای‌گاه‌های جاذب به طور کامل در دسترس قرار گرفته و به سرعت با جذب یون‌های فلزی اشباع می‌شوند؛ این، به یک مقدار بزرگ‌تر q می‌انجامد. اما در مقادیر بالاتر جاذب، دسترس‌پذیری جای‌گاه‌های انرژی-بالا با افزایش در تعداد جای‌گاه‌های انرژی-پایین اشغال شده، کاهش می‌یابد؛ این، به یک مقدار کوچک‌تر q منجر می‌شود [۳۲]. علاوه بر این، درصد جذب یون‌های توریم (IV) به طور معنی‌داری با افزایش مقدار جاذب از 0.5 تا 5 g L^{-1} افزایش می‌یابد. درصد جذب یون‌های توریم (IV) در مقدار 0.5 g L^{-1} زیست‌جاذب، برابر 43.6% ؛ در مقدار 2 g L^{-1} ، برابر تقریباً 80% است که در مقدار 3 g L^{-1} به 98% می‌رسد.

۳.۱.۳ تأثیر غلظت اولیه‌ی توریم (IV) و هم‌دمای جذب

آهنگ جذب زیستی تابعی از غلظت اولیه‌ی یون فلزی است. برای بررسی تأثیر غلظت اولیه‌ی توریم (IV) بر میزان جذب توریم (IV) به وسیله‌ی پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم، محلول‌هایی از توریم (IV) در گستره‌ی غلظتی ۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و جذب توریم (IV) از آن‌ها با ۲ گرم بر لیتر جاذب، در pH برابر با ۳/۵، در دمای محیط، و در مدت ۳۶۰ دقیقه به انجام رسید. داده‌های این آزمایش‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه‌ی توریم (IV) ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. غلظت اولیه، نیروی محرکه‌ای را برای غلبه بر مقاومت در برابر انتقال جرم ایجاد می‌کند و با افزایش غلظت اولیه، نیروی محرکه‌ی انتقال جرم و به پیروی از آن ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با پرشدن جای‌گاه‌های فعال، افزایش بیش‌تر غلظت یون‌های توریم (IV) دیگر منجر به افزایش قابل توجه در میزان جذب نمی‌شود و از این‌رو ظرفیت جذب به یک مقدار ثابت میل می‌کند. داده‌های مدل‌سازی فرایند جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوپینین-رادشکوچ در جدول ۲ درج شده است. با توجه به ضریب‌های هم‌بستگی به دست آمده مشخص می‌شود که مدل لانگمویر انطباق بهتری با داده‌های تجربی دارد. علاوه بر این، ظرفیت جذب بیشینه (q_{max}) پیش‌بینی شده به وسیله‌ی این مدل، در دمای 25°C معادل 200 میلی‌گرم بر گرم



شکل ۳. بازیابی (%) توریم (IV) و میزان جذب آن به ازای یکای جرم پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم، در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف توریم (IV).

$$(T=25^\circ \text{C}, t_c=360 \text{ min}, [\text{Biomass dosage}] = 2,0 \text{ g L}^{-1}, \text{pH}=3,5)$$

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب توریم (IV) بر روی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم

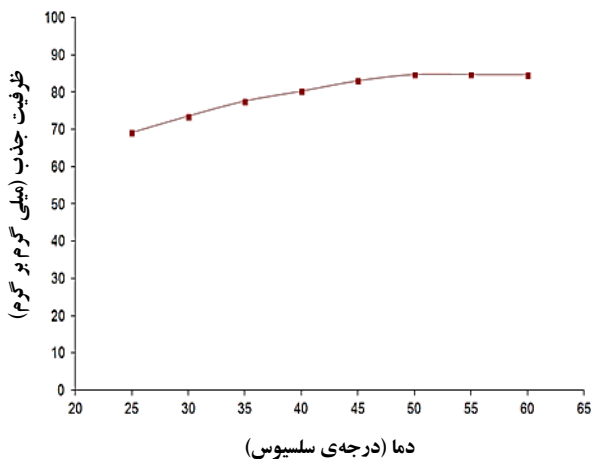
هم‌دمای دوپینین-رادشکوچ				هم‌دمای فروندلیچ			هم‌دمای لانگمویر		
R^2	E	β_{D-R}	q_{D-R}	R^2	n	K_F	R^2	R_L/K_L	q_{max}
۰,۹۶۸۴	۳,۸	۰,۰۰۰۴	۱۶۸,۵۷	۰,۹۶۹۵	۵,۳۹	۷۰,۲۴	۰,۹۹۸۸	۰,۹۳/۰,۰۰۰۴۵	۲۰۰



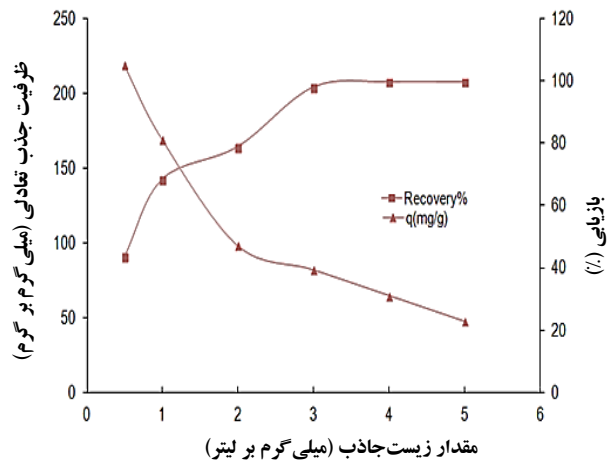
بی‌نظمی و یا آزادی آن می‌کاهد. باید توجه نمود که مقدار مثبت ΔS ممکن است مربوط به آزاد شدن آب آبیوشی^(۷) در طول فرایند جذب باشد که باعث افزایش بی‌نظمی سیستم می‌شود [۳۳].

۲.۳ بازایی جذب

در جدول ۴ میزان جذب تعادلی توریم (IV) به ازای یکای جرم جذب در خلال ۵ چرخه‌ی بازایی زیست‌جذب درج شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان جذب توریم (IV) از ۹۷/۹۵ میلی‌گرم بر گرم جذب در اولین مرحله‌ی جذب به ۷۶/۷۸ چرخه‌ی ۵ جذب کاهش یافته است. این کاهش نسبتاً کم ظرفیت جذب پس از ۵ چرخه‌ی جذب-واجذب (حدود ۲۰٪) حاکی از آن است که استفاده‌ی مکرر از جاذب در صنعت امکان‌پذیر است [۳۴، ۳۵].



شکل ۵. رابطه‌ی بین دما و میزان جذب توریم (IV) به ازای یکای جرم پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم.
($\text{pH}=3.5$, $t_{\text{contact}}=120 \text{ min}$, $C_0=2.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Biomass dosage}]$
 $C_{i,\text{Th}}=150 \text{ ppm}$)



شکل ۴. بازایی توریم (IV) و میزان جذب آن به ازای یکای جرم جاذب در مقادیر مختلف زیست‌جذب.

($T=25^\circ \text{C}$, $t_c=360 \text{ min}$, $C_0=250 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=3.5$)

۵.۱.۳ اثر دما و تحلیل ترمودینامیکی

اثر دما بر روی جذب توریم (IV) به وسیله‌ی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم، در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه‌ی سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها در شکل ۵ نموده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان جذب توریم (IV) با افزایش دما افزایش می‌یابد. این افزایش، هرچند بسیار اندک، حاکی از گرماگیر بودن فرایند جذب زیستی توریم (IV) بر روی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم است. مقدارهای کمیت‌های ترمودینامیکی در جدول ۳ درج شده است. مقدار مثبت ΔH با نتیجه‌ی به دست آمده از شکل ۵ در توافق بوده و نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن فرایند جذب زیستی توریم (IV) بر روی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم است. مقدار منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس، ΔG ، به معنی خودبه‌خودی بودن فرایند جذب توریم (IV) در شرایط کاری به کار گرفته شده است. مقدار مثبت ΔS نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-محلول در طول فرایند جذب توریم (IV) است. این در صورتی است که تثبیت یون فلزی روی سطح جاذب از

جدول ۳. کمیت‌های ترمودینامیکی فرایند جذب زیستی توریم (IV) بر روی پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)			
			۲۹۳ K	۳۰۳ K	۳۱۳ K	۳۲۳ K
پودر برگ چنار	۲۴,۹۰	۱۴۴,۰۱	-۱۷,۳۰	-۱۸,۷۴	-۲۰,۱۸	-۲۱,۶۲

جدول ۴. میزان جذب توریم (IV) به ازای یکای جرم پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم، در خلال ۵ چرخه‌ی جذب-واجذب

شماره‌ی چرخه‌ی بازایی	۱	۲	۳	۴	۵
ظرفیت جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم جاذب)	۹۷/۹۵	۸۱/۹۷	۸۰/۵۷	۷۹/۲۶	۷۶/۷۸



پی‌نوشت‌ها

1. *Ulmus carpinifolia*
2. *Fraxinus excelsior*
3. *Pinus brutia*
4. Partition coefficient
5. External diffusion
6. Intraparticle diffusion
7. Hydration water

۴. نتیجه‌گیری

جذب زیستی توریم (IV) از محلول‌های آبی به وسیله‌ی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم، در روش ناپیوسته به صورت تابعی از pH اولیه‌ی محلول، مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی جذب‌شونده، زمان تماس، و دما مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که میزان جذب توریم تابع pH اولیه‌ی محلول بوده و جذب بیشینه در pH برابر با تقریباً ۳٫۵، برای مقدار زیست‌توده‌ی 2 g L^{-1} و در زمان تماس ۶۰۰ دقیقه فراهم می‌شود. بررسی سینتیک جذب توریم نشان‌دهنده‌ی سرعت بالای جذب در دقیقه‌های آغازین است، به طوری که در ۲۰ دقیقه‌ی نخست حدود ۶۰ درصد جذب تعادلی حاصل می‌شود. زمان کامل تعادل ۶ ساعت تعیین شد. برازش بهتر داده‌های تجربی جذب با مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم نسبت به دو مدل سینتیکی دیگر - شبه مرتبه‌ی اول و نفوذ درون ذره‌ای - نشان داد که جذب شیمیایی مرحله‌ی کنترل‌کننده‌ی سرعت بوده، و سرعت پرشدن جای‌گاه‌های پیوندی متناسب با توان ۲ تعداد جای‌گاه‌های خالی است. یافته‌های مدل‌سازی داده‌های تعادلی نشان داد که داده‌های تجربی با مدل هم‌دمای لانگمویر تطابق بیش‌تری نسبت به هم‌دمای فروندلیچ و دوینین - رادشکویچ دارند. از طرف دیگر مشاهده شد که بیشینه‌ی جذب حاصل از هم‌دمای لانگمویر برای توریم بر روی پودر برگ چنار پیش‌تیمار شده با کلسیم، ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است. بازیابی جاذب به وسیله‌ی هیدروکلریک اسید ۰٫۵ مولار به عنوان عامل بازیابی، نشان داد که برای ۵ مرحله جذب - واجذب، تنها حدود ۲۰٪ از میزان کارآیی جاذب کاسته می‌شود، که نشان‌دهنده‌ی توانایی بالای جاذب بررسی شده، برای استفاده شدن در فرایندهای صنعتی است. به طور کلی، یافته‌ها نشان داد که پودر برگ چنار بومی پیش‌تیمار شده با کلسیم برای حذف جذبی یون‌های توریم (IV) مؤثر است، به طوری که چشم‌انداز خوبی از کاربرد برای فرایندهای تصفیه‌ی پس‌آب فرآوری توریم - اورانیم و آمایش پس‌ماند مایع توریم ارایه می‌دهد.



- [1] T.S. Anirudhan, S. Rijith, A.R. Tharun, Adsorptive removal of thorium(IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: Process design and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 368 (2010) 13-22.
- [2] K. Chandra Sekhar, C.T. Kamala, N.S. Chary, Y. Anjaneyulu, Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, *International Journal of Mineral Processing*, 68 (2003) 37-45.
- [3] E.W. Wilde, J.R. Benemann, Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae, *Biotechnology Advances*, 11 (1993) 781-812.
- [4] P. Ahuja, R. Gupta, R.K. Saxena, Zn^{2+} biosorption by *Oscillatoria angustissima*, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 77-85.
- [5] S.K. Kazy, S.K. Das, P. Sar, Lanthanum biosorption by a pseudomonas species: equilibrium studies and chemical characterization, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 33 (2006) 773-783.
- [6] M. Aoyama, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by London plane leaves, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 78 (2003) 601-604.
- [7] M. Stezos, Biosorbents for metal ions, CRC Press, D.A. John Wase, London (1997) 11.
- [8] E. Yalçıntaş, Ş. Sert, C. Kütahyalı, B. Çetinkaya, M.B. Acar, Biosorption of uranium using modified leaf powder of *Platanus Orientalis*, 11th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, 15-17 September 2010, Chester, UK, *Environmental Radiochemical Analysis*, 4 (2010) 61-79.
- [9] M. Aoyama, M. Tsuda, N.-S. Cho, S. Doi, Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by conifer leaves, *Wood science and technology*, 34 (2000) 55.
- [10] J.H. Suh, D.S. Kim, J.W. Yun, S.K. Song, Process of PB2-*Cerevisiae* (accumulation in *saccharomyces*), *Biotechnology letters*, 20 (1998) 153-156.
- [11] J.Y. Lee, E.K. Lee, Drying temperature can change the specific surface area of *Phanerochaete chrysosporium* pellets for copper adsorption. *Biotechnology Letters*, 20, (1998) 531-533.
- [12] J.M. Tobin, D.G. Cooper, R.J. Neufeld, Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass, *Applied and Environmental Microbiology*, 47 (1984) 821-824.
- [13] M. Galun, P. Keller, D. Malki, Removal of uranium (VI) from solution by fungal biomass and fungal wall related biopolymers, *Science* 219 (1983) 285-286.
- [14] C.P. Huang, Dean Westman, Kenneth Quirk, J.P. Huang, The removal of Cd(II) from diluted aqueous solutions by Fungal adsorbent, *Water Science and Technology*, 20 (1988) 369-376.
- [15] M.R. Sangi, A. Shahmoradi, J. Zolgharnein, G.H. Azimi, M. Ghorbandoost, Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using *Ulmus carpinifolia* and *Fraxinus excelsior* tree leaves, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 513-522.
- [16] M. Aoyama, T. Sugiyama, S. Doi, N.-S. Cho, H.-E. Kim, Removal of hexavalent chromium from dilute aqueous solution by Coniferous leaves, *Holzforchung*, 53 (1999) 365-368.
- [17] L. Hu, A.A. Adeyiga, T. Greer, E. Miamee, A. Adeyiga, Removal of metal ions from wastewater with roadside tree leaves, *Chemical Engineering Communications*, 189 (2002) 1587-1597.
- [18] S. Sert, C. Kutahyalı, S. Inan, Z. Talip, B. Cetinkay, M. Eral, Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder, *Hydrometallurgy*, 90 (2008) 13-18.
- [19] C. Kütahyalı, S. Sert, B. Çetinkaya, S. Inan, M. Eral, Factors affecting lanthanum and cerium biosorption on *Pinus brutia* leaf powder, *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 1456-1462.



- [20] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research* 18, (1984) 1501–1507.
- [21] J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division [American Society of Civil Engineers]* 89 (1963) 31-60.
- [22] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (1898) 1–39.
- [23] S. Gueu, B. Yao, K. Adouby, G. Ado, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the plam tree, *International Journal of Environmental Science and Technology (IJEST)*, 4 (2007) 11-17.
- [24] S.K. Kazy, S.K. Das, P. Sar, Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* species: equilibrium studies and chemical characterization, *Journal of Industrial Micro-biology Biotechnology*, 33 (2006) 773-783.
- [25] M.C. Palmieri, B. Volesky, O. Garcia, Biosorption of lanthanum using *Sargassum Fluitans* in batch system, *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 31-36.
- [26] K. Vijayaraghavan, M.H. Han, S.B. Choi, Y-S. Yun, Biosorption of reactive black by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere*, 68 (2007) 1838-1845.
- [27] M. Al-Meshragi, H.G. Ibrahim, M.M. Aboabboud, Equilibrium and kinetics of chromium adsorption on cement kiln dust, *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science (WCECS)*, October 22-24, San Francisco, USA (2008) 54-62.
- [28] M. Venkata Subbaiah, Y. Vijaya, A. Subba Reddy, G. Yuvaraja, A. Krishnaiah, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto *Trametes versicolor* biomass, *Desalination*, 276 (2011) 310-316.
- [29] Atlas of Eh-pH diagrams intercomparison of thermodynamic databases, *Geological Survey of Japan Open File Report No. 419* (May 2005).
- [30] M. Wazne, X. Meng, G.P. Korfiatis, C. Christodoulatos, Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nano-crystalline titanium dioxide, *Journal of Hazardous Material*, 136 (1) (2005) 47-52.
- [31] S. Saxena, M. Prasad, S.F. D'Souza, Radionuclide sorption onto low-cost mineral adsorbent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 9122–9128.
- [32] X.P. Liao, B. Shi, Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber, *International Journal of Environmental Science and Technology (IJEST)*, 39 (2005) 4628–4632.
- [33] I. Ghodbane, O. Hamdaoui, Removal of mercury(II) from aqueous media using eucalyptus bark: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 301–309.
- [34] R. Chitguppa, K.H. Chu, M.A. Hashim, Reusability of seaweed biosorbent in multiple cycles of cadmium adsorption and desorption, *Biotechnology Techniques*, 11(6) (1997) 371–373.
- [35] R. Bashardoost, F. Vahabzadeh, Sorption performance of live and heat-inactivated *Loofa*-immobilized *Phanerochaete chrysosporium* in mercury removal from aqueous solution, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 29 (4) (2010).