



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

بررسی جذب بیولوژیکی جهت جداسازی فلزات سنگین از پسابها- مورد دو جزئی آهن و کروم

مزگان علی محمدی زنجانی^۱، گیتی ابوالحمد^۱، علیرضا کشتکار^۲

۱. دانشیار دانشکده فنی دانشگاه تهران

۲. سازمان انرژی اتمی

۳. شیمی، دانشکده فنی دانشگاه تهران

mozghanalimohamadi@yahoo.com

چکیده

در این مقاله جذب بیولوژیکی یونهای Fe(III) و Cr(VI) بصورت همزمان توسط بیوماس *Rhizopus arrhizus* مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان می دهد که H^+ در PH های پایین مانع از جذب فلزات می گردد و در PH های بالا نیز فلزات رسوب کرده و جدا نمی گردند. به این ترتیب PH بهینه انتخاب شده و در آن مقدار، آزمایشات دو جزئی انجام گردید. بر اساس مکانیزم تبادل یونی که بین فلزات و سایت های فعال انجام می شود، جذب بصورت گزینشی فلزات را جدا می نماید. جهت مدلسازی سیستم های چند جزئی، اطلاعات بدست آمده از آزمایشات با استفاده از مدل های موجود تطابق داده شد. در این بررسی به تدریج بر میزان پیچیدگی مدل افزوده گردید و نتیجه شد که با وجود ساده نبودن مکانیزم عملیات جذب بیولوژیکی، مدل های پیشگو که از پارامترهای سیستم های تک جزئی استفاده می کنند نیز بخوبی قادر به مدلسازی این سیستم ها می باشند.

کلمات کلیدی: جذب بیولوژیکی، آهن (III)، کروم (VI)، مدلسازی، سیستم های چند جزئی

مقدمه

جداسازی آلودگی های ناشی از فلزات سنگین سمی از پسابهای صنعتی یکی از معضلات جهانی می باشد. در صورتیکه این فلزات سمی بیشتر از حد مجاز در محیط زیست وجود داشته باشند، می توانند باعث تجمع سموم، آسیب های مغزی و حتی ابتلا به سرطان گردند [۱].

برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب کارخانجات فرآیندهای گوناگونی بکار می رود. ته نشینی شیمیایی، استخراج با حلال، جداسازی غشائی، تبادل یونی، اسمز معکوس و جذب از جمله روشهایی هستند که بطور متداول در صنعت استفاده می شوند [۲]. در مورد سیستمهای با غلظتهای کم فلزات (مانند پسابها)، روشهای تبادل یونی، اسمز معکوس و جذب می توانند جهت جداسازی آلاینده های فلزی بکار روند [۳]. در هر صورت تبادل یونی و اسمز معکوس هزینه های عملیاتی بالایی دارد که فرآیند جذب را انتخابی مناسب تر برای جداسازی فلزات سنگین از پسابها می نماید. کربن فعال نیز از جمله جاذبهای بسیار خوب می باشد و تنها، قیمت نسبتاً بالای آن که مربوط به فرآیند تولید و احیای کربن می شود، کاربرد آن را محدود نموده است. در این راستا جاذبهای ارزان قیمت بسیاری شناخته شده اند [۲۵-۴].

جذب بیولوژیکی که همان حذف آلاینده ها از محلولهای آبی با استفاده از مواد بیولوژیکی است، یک روش مناسب از نظر تکنیکی و هزینه های عملیاتی می باشد [۴۵-۲۶]. مکانیزم جذب بیولوژیکی فلزات سنگین شامل انتقال و جابجایی های مستقیم و غیر مستقیم است که از جمله آنها نفوذ یونهای فلزی به سطح سلولهای جاذب بیولوژیکی می باشد. هماهنگی یونهای فلزی با گروههای مختلف مانند: آمینو، کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، فسفات، فنولیک و غیره، که داخل و یا در سطح سلولهای بیوماس می باشند، سبب می شود این مواد جاذبهای مناسبی برای جداسازی فلزات سنگین از محلولهای آبی محسوب گردند [۳۲]. استفاده جلبکهای زنده و یا غیر فعال شده جهت جداسازی فلزات سنگین از محلولهای آبی کاربرد وسیعی در صنعت یافته است [۴۳-۴۱، ۳۳-۳۱، ۲۸، ۲۶]. این جاذبهای بیولوژیکی معمولاً بصورت پودری شکل استفاده می شوند که به هنگام انجام فرایندهای پیوسته غالباً سبب بروز مشکلاتی می گردند. این مشکلات مربوط به جداسازی آنها بعد از اتمام فرآیند جذب می باشد.

تئوری

مدلسازی جذب بیولوژیکی برای سیستمهای دو جزئی از طریق دو روش کلی : استفاده از معادلات تجربی و یا نوشتن مدل های شیمی-فیزیکی امکان پذیر است، که نه تنها قادر به بیان، بلکه توجیه و پیش بینی رفتار سیستمها خواهند بود .

مدلهای تجربی

مدلهای تجربی عموماً معادلات ساده ریاضی با چند پارامتر قابل تنظیم هستند که قادر به پیش بینی داده های تجربی تک جزئی و دو جزئی می باشند.

ساده ترین راه برای نشان دادن سیستمهای دو جزئی، استفاده از مدل‌های پیشگو می باشد که شامل فرمولهای ساده می باشند. این معادلات از پارامترهای بدست آمده از ایزوترمهای تک فلزی برای بیان رفتار سیستمهای دو جزئی استفاده می کنند [۴۴]. مدل فروندلیش که برای سیستمهای دو جزئی تعمیم داده شده است را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$q_1 = \frac{n(K_1/n_1)^{1/n_1} C_1}{[(K_1/n_1)^{1/n_1} C_1 + (K_2/n_2)^{1/n_2} C_2]^{1-n}} + \Delta F_2 \quad (1)$$

که ΔF_2 و n توابعی مربوط به غلظتهای باقیمانده هر دو فلز (C_1 و C_2) هستند و پارامترهای قابل تنظیم (K_1, K_2, n_1, n_2) از ایزوترم فروندلیش برای یک سیستم تک فلزی (۲) حاصل می شوند.

$$q_i = K_i C_i^{1/n_i} \quad (2)$$

مدل لانگمیر تعمیم یافته می تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$q_i = \frac{q_i^0 b_i C_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k C_k} \quad (3)$$

که q_i جذب جزء i در سیستم چند جزئی و C_k ($k=1, \dots, N$) تعداد فلزات موجود در سیستم است، غلظت تعادلی هر جزء بوده و q_i^0 و b_i از ایزوترم لانگمیر (۴) برای هر یون فلزی در یک سیستم تک جزئی بدست می آید:

$$q_i = \frac{q_i^0 b_i C_i}{1 + b_i C_i} \quad (4)$$

مدلهای پیشگو نیاز به مطابقت دادن داده های تجربی دو و یا چند جزئی جهت محاسبه پارامترها را ندارند، زیرا کلیه پارامترهای آنها از ایزوترمهای تک جزئی بدست می آید.

Jain & Snoeyink [۴۵] جذب رقابتی را روی کربن فعال مورد مطالعه قرار داده و مدلی که جذب تعادلی را در محلولهای دو جزئی بیان می نماید، ارائه دادند. آنها از این فرض شروع کردند که تئوری لانگمیر برای سیستمهای چند جزئی رقابتی نمی باشد. در واقع یک مدل لانگمیر رقابتی ساده، سیستمی را شبیه سازی می کند که در آن حضور ذرات دیگر در محلول می تواند فقط توانایی جذب فلز را برای سایت فعال تحت تأثیر قرار دهد. این بدان معنی است که شکل منحنی جذب هنگامی که فلزات دیگر در محلول باشند تغییر خواهد کرد (به آهستگی افزایش می یابد)، اما ظرفیت ماکزیم نهایی برای غلظتهای بالای فلزات موجود در محلول یکسان باقی می ماند. از طرف دیگر مدارک تجربی بدان گونه است که نه تنها شکل ایزوترم، بلکه ظرفیت ماکزیم هم با تغییر سیستم از حالت یک جزئی به چند جزئی متفاوت خواهد شد.

Jain & Snoeyink [۴۵] پیشنهاد دادند که عبارت دیگری به ایزوترم لانگمیر رقابتی برای سیستمهای دو جزئی اضافه شود:

$$q_1 = \frac{(q_{m1} - q_{m2})b_1 C_1}{1 + b_1 C_1} + \frac{q_{m2} b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2} \quad (5)$$

عبارت اول که وابسته به $(q_{m1} - q_{m2})$ می باشد، کسری از یونهای نوع اول را که بدون وجود فلز رقیب جذب می شوند، در نظر می گیرد. در حالیکه عبارت دوم که به q_{m2} بستگی دارد، بیانگر آن دسته از یونهای نوع اول است که در رقابت با یونهای نوع دوم جذب می شوند. کلیه پارامترهای موجود در فرمول بالا، از ایزوترمهای تک جزئی بدست می آیند.

در مقالات و مراجع، مثالهای مختلفی از مدل‌های تجربی وجود دارد که پارامترهای حاصله از سیستم تک جزئی و همچنین پارامترهای صحیح قابل تنظیم که برهم کنش بین دو فلز در محلول را مد نظر قرار می دهند، در بر می گیرند [۴۶ و ۴۷].

افزودن ضرایب تصحیح دیگر به ایزوترم لانگمیر رقابتی (۳) سبب می شود که این مدل انعطاف پذیرتر شده و بیانگر پیچیدگی سیستمهای چند فلزی شود:

$$q_1 = \frac{q_{\max 1} b_1 (C_1/h_1)}{1 + b_1 (C_1/h_1) + b_2 (C_2/h_2)} \quad (6)$$

$$q_2 = \frac{q_{\max 2} b_2 (C_2/h_2)}{1 + b_1 (C_1/h_1) + b_2 (C_2/h_2)} \quad (7)$$

در این روابط b_1 و b_2 و $q_{\max 1}$ و $q_{\max 2}$ ثوابت جذب لانگمیر تک جزئی هستند که مربوط به یونهای فلزی اول و دوم می شوند. در حالیکه η_1 و η_2 پارامترهای تصحیح برای همان یونها می باشند که از داده های جذب دوتایی بدست می آیند.

مدل فروندلیش تعمیم یافته که مربوط به مخلوطهای دوتایی می شود [۴۷] توسط روابط زیر داده شده است:

$$q_1 = \frac{a_1^0 C_1^{b_1^0 + b_{11}}}{C_1^{b_{11}} + a_{12} C_2^{b_{12}}} \quad (8)$$

$$q_2 = \frac{a_2^0 C_2^{b_2^0 + b_{22}}}{C_2^{b_{22}} + a_{21} C_1^{b_{21}}} \quad (9)$$

در این معادلات a_i^0 و b_i^0 ($i=1,2$) از ایزوترمهای فروندلیش تک جزئی بدست آمده و شش پارامتر دیگر (a_{21} ، a_{12} ، b_{11} ، b_{12} ، b_{21} ، b_{22}) ضرایب تصحیح می باشند.

مدلهای تجربی برای سیستمهای دو جزئی فقط می توانند با پارامترهای مربوط به سیستمهای چند فلزی مانند مدل‌های لانگمیر رقابتی تطابق نمایند [۴۸]:

$$q_i = \frac{q_{\max} b_i C_i}{1 + \sum_{k=1}^N b_k C_k} \quad (10)$$

که در این رابطه ظرفیت ماکزیمم، q_{\max} هستند. ک جزئی و شش پارامتر دیگر (برای سیستمهای چند جزئی مختلف یکسان بوده در حالیکه مدل لانگمیر رقابتی در هر رابطه q_i (۳) یک q_i^0 متفاوت وجود دارد که نشان

دهنده جذب ماکزیمم برای جزء بخصوص بوده و برای سیستم تک جزئی مشخص می گردد. این معادله جنبه دیگری از رابطه مذکور نمی باشد، زیرا یک q_{max} ثابت بدین معناست که همه فلزات از این فرض اولیه مربوط به مدل لانگمیر تبعیت می کنند که می گوید سطح یکنواخت بوده و همه اجزاء حل شده برای سایت‌های مشابه بدون داشتن برهم کنش و رقابت بین یونها، یکسان جذب می شوند. با استفاده از مدل لانگمیر رقابتی (۱۰)، پارامترهای q_{max} که بطور جداگانه ای برای سیستم‌های چند جزئی مختلف بدست می آیند، به دلیل فرض مربوط به ایزوترم لانگمیر که همه سایت‌ها یکسان می باشند و غلظتشان نیز ثابت است، باید همیشه برابر باشند. وقتی ظرفیتهای ماکزیمم در سیستم‌های چند فلزی گوناگون تغییر می کند، تنها توجیه قابل قبول آن می تواند این باشد که سایت‌های فعال هموزن نبوده و بعضی از آنها برای برخی فلزات سنگین بصورت اختصاصی عمل می کنند.

سیستم‌های مکانیستیک (شیمی-فیزیکی)

تنها راه ممکن برای برداشتن قدم بعدی در درک جنبه های شیمی-فیزیکی دخیل در جذب بیولوژیکی فلزات سنگین، استفاده از مدل‌های مکانیستیکی به جای تجربی است. این مدل‌ها، معادلات ساده ریاضی نبوده بلکه وابسته به سریه‌ایی از واکنش‌های شیمی-فیزیکی مفروض بین سایت‌های فعال و یونهای فلزی موجود در محلول می باشند.

ارائه مدل‌های مکانیستیکی معمولاً وابسته به تشخیص و تعیین مشخصات بیوماس در ابتدا و در نهایت کاربرد خصوصیات شیمیایی محلول حاوی فلزات سنگین در فرمولاسیون‌های واکنش‌های مفروض بین سایت‌های جذب و فلزات سنگین می باشد.

[۴۹] Chong & Volesky یک مدل مکانیستیکی که نه تنها برهم کنش لانگمیر را در نظر می گیرد بلکه حضور همزمان واکنش‌های تبادل یونی را همراه با واکنش عکس یونهای جایگزین شده که در عمل از ابتدا روی سایت‌های فعال هستند نیز لحاظ می نماید.

باوجودیکه به نظر می رسد این روش واقعی تر از مدل ساده لانگمیر رقابتی باشد، همچنان نقاط ضعفی باقی می ماند: در واقع مدل تبادل یونی در نظر می گیرد که غلظت سایت آزاد همیشه ثابت است اما در صورتی که سایت کمی اسیدی شده باشد، این مقدار با PH تغییر خواهد کرد [۵۲-۵۰].

[۵۳] Fowle & Fein نیز یک مدل مکانیستیکی برای جذب در سیستم‌های دو و سه فلزی روی بیوماس باکتری گرم مثبت ارائه کردند.

از دیدگاه کلی، هنگامیکه پیچیدگی مدل افزایش می یابد، نیاز به بررسی و آزمایشات وسیع و عمیق بوده و همینطور به داده های مستقل برای ارائه صحت پارامترها و جلوگیری از این مسئله که افزایش پارامترهای قابل تنظیم باعث افزایش انعطاف پذیری مدل شود، احتیاج دارد.

در این مقاله از بیوماس R. arrhizus جهت بررسی مقدار جذب در سیستم‌های تک و دو جزئی یونهای فلزی Fe(III) و Cr(VI) استفاده شده و داده های تجربی با استفاده از مدل‌های تجربی مذکور مطابقت داده شده اند.

مواد بکار رفته در بررسیهای تجربی

گونه مورد استفاده در این بررسی قارچ میله ای شکل *Rhizopus arrhizus* می باشد که بصورت هوازی در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد تحت فرآیند ناپیوسته کشت داده شده است. آزمایشات نیمه پیوسته با ۱۰۰ میلی لیتر محیط مغذی که به آرامی (50 rpm) در شیکر برای مدت ۹۶ ساعت بهم زده شده، انجام شده است. در فاز کند شونده رشد، نمونه از شیکر خارج شده و سپس *R. arrhizus* دوبار با آب مقطر شسته شده است. پس از آن با فرمالدئید ۱٪ غیر فعال و در دستگاه استریل کننده در ۶۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۲۴ ساعت خشک شده است. قطر سلولهای *R. arrhizus* که توسط گرما کشته شدند، در محلول جذب بیولوژیکی در محدوده ۲۰۰-۱۵۰ میکرومتر بودند.

محلولهای 1.0 g/l از Cr(VI) و 1.0 g/l از Fe(III) با حل کردن مقدار مشخصی از دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) و سولفات آمونیوم آهن (Ferrous ammonium sulphate) در آب مقطر همانطور که در منابع آمده است، آماده گردید [۵۴]. محدوده غلظت محلولهای فلزی تهیه شده بین ۲۵ تا ۲۵۰ میلی گرم در لیتر بود. PH اولیه بهینه برای جذب یونهای Cr(VI) و Fe(III) توسط *R. arrhizus* برای آزمایشات ناپیوسته، مقدار ۵/۰ بدست آمد.

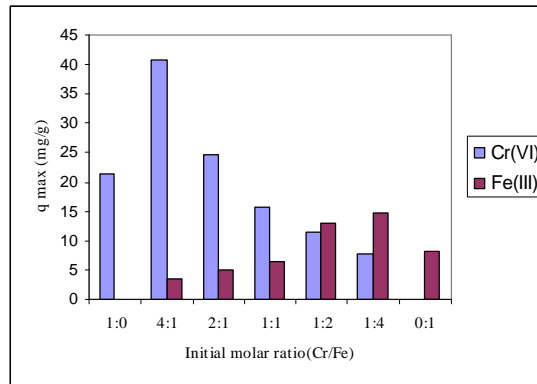
در نهایت مقادیر باقی مانده Cr(VI) و Fe(III) توسط دستگاه اسپکتروفتومتری به این صورت که کمپلکس های رنگی یونهای Cr(VI) با دی فنیل کاربازید و Fe(III) با سدیم سالیسیلات به ترتیب در مقادیر ۵۴۰ و ۵۳۰ نانومتر شناخته می شوند، مشخص شد.

ارائه نتایج و بحث

آنالیز داده های تجربی

آنالیز داده های تجربی نشان می دهد که رقابت بین فلزات در محلول با کاهش PH کم اثرتر می گردد، که کاهش PH به علت تأثیر بافری غلظتهای بالای H^+ می باشد. خصوصیات بیوماس اولیه که از طریق تیتراسیون پتانسیومتری بدست می آید، نشان می دهد در PH=5.0، مقدار جذب برای این یونهای فلزی ماکزیمم می باشد. اگر مقدار PH زیاد شود، فلزات رسوب کرده و اگر کمتر از حد مشخصی شود، اکثر سایتها پروتونه شده و یونهای فلزی نمی توانند به خوبی با پروتونهای روی سایتها رقابت نمایند.

تأثیر افزایش نسبت مولی اولیه در جذب تعادلی فلزات مربوط به هر دو فلز می تواند بطور گرافیکی نمایش داده شود (شکل ۱). همانطور که در شکل نشان داده شده است، در جذب رقابتی، مقدار جذب یک فلز در سیستم دو جزئی با افزایش نسبت مولی اولیه به نفع یون دوم کاهش می یابد.



شکل ۱- مقدار جذب برای Cr(VI) و Fe(III) در PH = 5.0 و مقادیر غلظت اولیه متفاوت

این رفتار تجربی برای سیستم دو جزئی Cr-Fe در PH=5.0 مورد بررسی قرار گرفته است. که این pH ایتیمم از طریق بهینه سازی با در نظر گرفتن تأثیر PH روی عملکرد بیوماس و گزینش پذیری آن بدست می آید.

مدلسازی

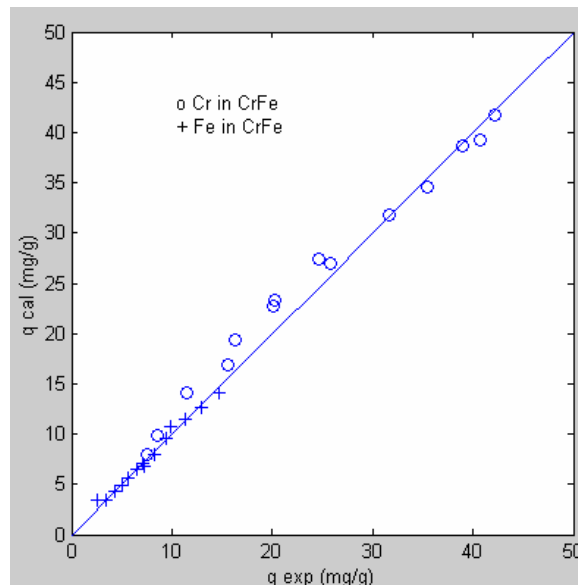
براساس نتایج حاصله از مبحث آنالیز داده های تجربی، مدلسازی ذیل برای داده های حاصله در PH=5.0 انجام شد. اولین و ساده ترین قدم در شبیه سازی داده های سیستم دوتایی، استفاده از مدل های پیشگو مانند ایزوترم های لانگمیر و فروندلیش (۱-۳) و تعمیم یافته های آنها (۵) می باشد. پارامترهای سیستم های تک فلزی در جدول (۱) آمده اند.

جدول ۱- مقایسه ثوابت جذب مدل های لانگمیر و فروندلیش تک جزئی از مدل های مربوطه در PH = 5.0

PH = 5.0			
مدل لانگمیر تک جزئی			
جزء \ پارامتر	Q ⁰	b	R ²
Cr(VI)	67.11	0.0042	0.981
Fe(III)	45.66	0.0022	0.986
مدل فروندلیش تک جزئی			
جزء \ پارامتر	K _F	n	R ²
Cr(VI)	1.11	1.63	0.981
Fe(III)	0.20	1.26	0.998

هیچ یک از این مدلها قادر به شبیه سازی مناسب رفتار سیستم دوتایی که از پارامترهای سیستم تک فلزی آغاز می کند، نمی باشد و این مسئله برهم کنش غیرایده آلی که در فرآیند جذب بیولوژیکی رخ می دهد را اثبات می نماید.

نتایج بهتر، از مدل لانگمیر رقابتی (۳) که پارامترهای آن از سیستم تک جزئی بدست آمده بودند، حاصل شد. دیاگرام پخش (q_{cal} vs. q_{exp}) برای $PH=5.0$ در شکل (۲) ترسیم شده است و نشان می دهد که داده ها حول خط با زاویه 45° قرار گرفته اند و فاصله آنها از این خط بیانگر عدم دقت مدل مذکور در پیش بینی داده ها می باشد: یک تطابق مناسب از مدل توسط نقاطی که روی خط با شیب یک و عرض از مبدأ صفر قرار می گیرند، نمایش داده می شود.



شکل ۲- دیاگرام پخش (q_{cal} vs. q_{exp}) که از مدل لانگمیر (۳) با استفاده از داده های تک جزئی بدست آمده است (جدول ۱)

با افزودن پارامترهای تصحیح بیشتر، می توان مدلسازی بهتری را انجام داد. اولین معادله لانگمیر تعمیم یافته با اضافه کردن دو پارامتر تصحیح (n_1 و n_2) به مدل لانگمیر بدست آمد (مدل A):

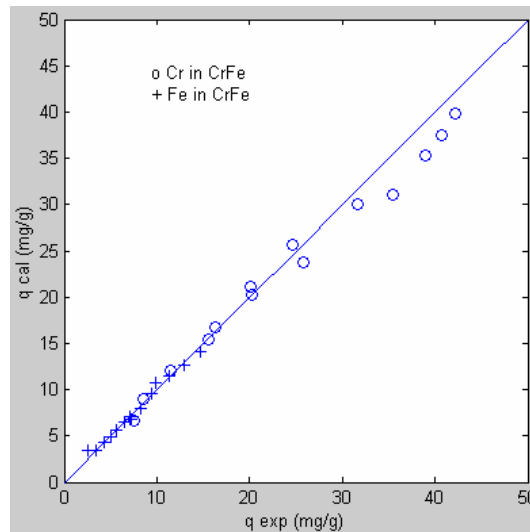
$$q_1 = \frac{q_{max1} b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + n_2 C_2} \quad (11)$$

$$q_2 = \frac{q_{max2} b_2 C_2}{1 + b_2 C_2 + n_1 C_1} \quad (12)$$

مقدار پارامترهای جدید به همراه مقدار خطا (E%) در جدول (۲) آمده است که بیانگر نتایج بسیار خوبی است. همچنین دیاگرام پخش برای $PH=5.0$ نیز در شکل (۳) آمده است.

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده (n_1 و n_2) و مقادیر خطا (E%) برای مدل (A) که مطابق معادلات ۱۱ و ۱۲ می باشد .

PH = 5.0				
سیستم دو جزئی				
جزء	پارامتر	n_1	n_2	E%
Cr(VI)		۰,۰۰۴۲	-	5.804
Fe(III)		-	۰,۰۰۳۶	4.928



شکل ۳- دیاگرام پخش (q_{cal} vs. q_{exp}) که از مدل A بدست آمده است (جدول ۲)

تصحیح دیگری نیز بدین صورت قابل اعمال است که یک ظرفیت کل یکسان (S_{Tot}) برای جذب در نظر گرفته شود و دو پارامتر قابل تنظیم (a_1 و a_2) به مدل به صورت زیر اضافه گردد :

$$q_1 = \frac{S_{Tot} b_1 C_1}{1 + a_1 b_1 C_1 + a_2 b_2 C_2} \quad (13)$$

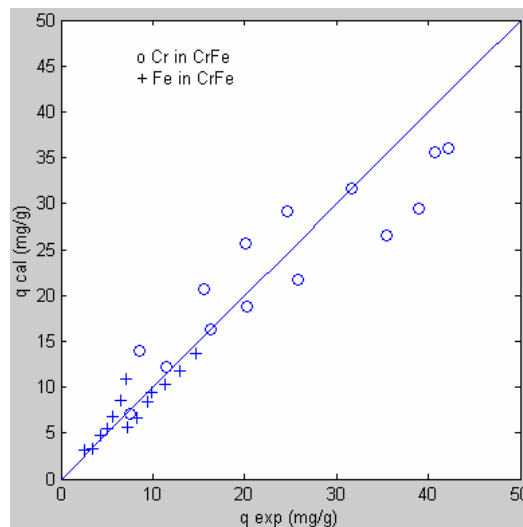
$$q_2 = \frac{S_{Tot} b_2 C_2}{1 + a_1 b_1 C_1 + a_2 b_2 C_2} \quad (14)$$

تصحیحات اخیر در واقع این مسئله را مد نظر قرار می دهند که اضافه شدن فلز دیگر که در رقابت با جزء اول می باشد، باعث کاهش ماکزیمم جذب آن می گردد که در ابتدا این مسئله توسط [8] Jian & Snoeyink مشاهده شده بود .

مقدار پارامترهای حاصله (a_1 و a_2 و b_1 و b_2) همراه با درصد خطا در جدول (۳) لیست شده اند. همچنین دیاگرام پخش برای PH=5.0 نیز در شکل (۴) آمده است .

جدول ۳- پارامترهای محاسبه شده (a_1 و a_2 و b_1 و b_2) و مقادیر خطا (E%) برای مدل (B) که مطابق معادلات ۱۳ و ۱۴ می باشد.

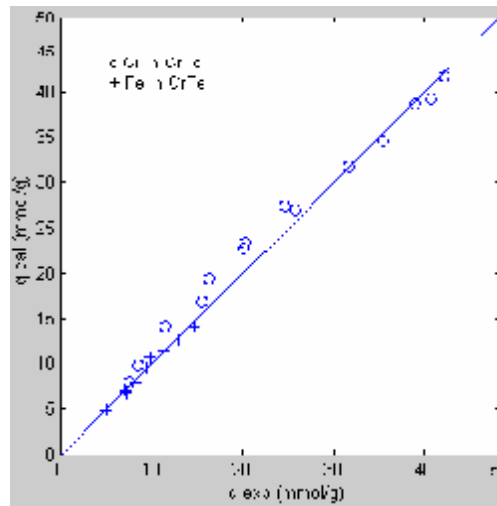
PH = 5.0					
سیستم دو جزئی					
پارامتر جزء	a_1	a_2	b_1	b_2	E%
Cr(VI)	۰,۱۱۱	-	۲,۰۵۵	-	۱۸,۰
Fe(III)	-	۰,۳۰۴	-	۰,۷۹۳	16.9



شکل ۴- دیاگرام پخش (q_{cal} vs. q_{exp}) که از مدل B بدست آمده است (جدول 3) قدم بعدی استفاده از مدل لانگمیر رقابتی (۱۰) با تنظیم کلیه پارامترها و استفاده از داده های سیستم تک و دو جزئی بود. پارامترهای بدست آمده در جدول (۴) همراه با ضرایب رگرسیون آمده اند. علاوه بر این دیاگرام پخش نیز در PH = 5.0 در شکل (۵) ترسیم شده است.

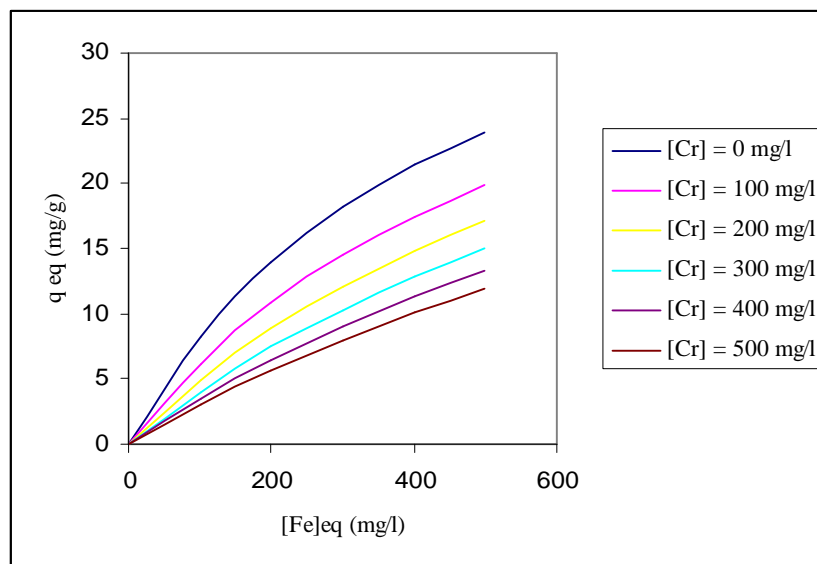
جدول ۴- پارامترهای محاسبه شده (b_1 و b_2 و q_{max}) و مقادیر خطا (E%) برای مدل لانگمیر رقابتی (معادله ۱۰)

PH = 5.0			
سیستم دو جزئی			
پارامتر جزء	b_1	b_2	E%
Cr(VI)	۰,۰۰۴۲	-	۸,۷
Fe(III)	-	۰,۰۰۲۲	۴,۹

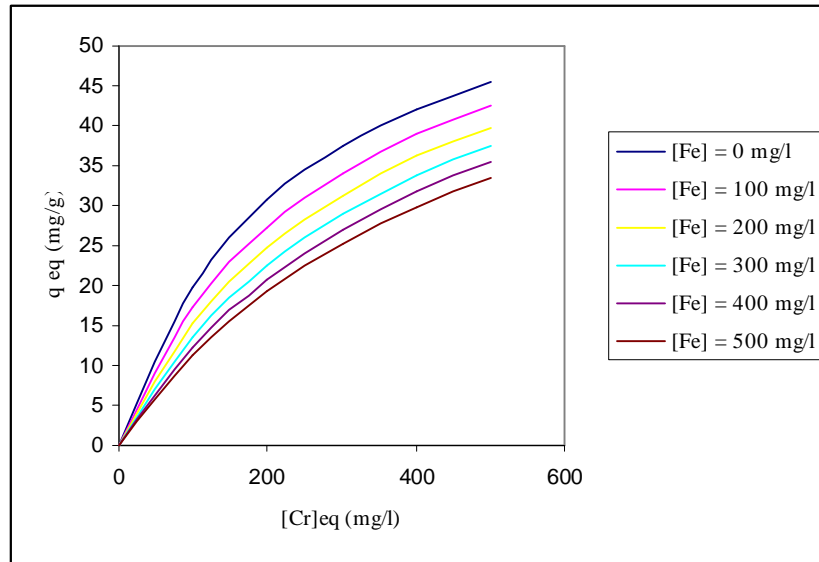


شکل ۵- دیاگرام پخش (q_{cal} vs. q_{exp}) که از مدل لانگمیر رقابتی بدست آمده است (جدول ۴)

از آزمایشات و بررسی های انجام شده به نتیجه مهم زیر می توان دست یافت: کل جذب فلزات در تمامی سیستمهای مورد بررسی با ثابت بودن PH و کم شدن آن، کاهش می یابد. آنالیز دیاگرامهای پخش حاصله، تفاوت مهمی را بین این سه مدل نشان نمی دهد. از شکلهای (۶) و (۷) مشخص می شود که میزان جذب یون Fe بیشتر تحت تأثیر حضور یون Cr قرار گرفته و با افزایش غلظت این یون مقدار جذب آن کمتر می گردد در حالیکه جذب Cr چندان متأثر از حضور Fe نیست. همچنین جاذب تمایل به جذب Cr را بیشتر از Fe دارد.



شکل ۶- منحنی بدست آمده از مدل لانگمیر رقابتی برای جذب Fe در pH=5.0 در مقادیر مختلف Cr



شکل ۷- منحنی بدست آمده از مدل لانگمیر رقابتی برای جذب Cr در pH=5.0 در مقادیر مختلف Fe

نتیجه گیری

- ۱- داده های تجربی که در این مقاله آمدند، می توانند به عنوان اولین قدمها در شناخت مکانیزمهای موجود در عملیات جذب بیولوژیکی بکار روند.
- ۲- تأثیر حضور فلز دوم روی سیستمهای جذب دو جزئی توسط رابطه های مختلف و نمودار میله ای نشان داده شد.
- ۳- در این بررسی، دقت مدل های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. با وجودیکه عملیات جذب بیولوژیکی بسیار پیچیده می باشد ولی مدل های دو جزئی که پارامترهای آنها از سیستم های تک جزئی بدست می آیند نیز به خوبی قادر به مدلسازی سیستم بوده و نیازی به محاسبات و آزمایشهای طولانی نمی باشد.
- ۴- منحنی های جذب (شکل های ۶ و ۷) که از مدل های تجربی بدست آمدند، به خوبی رقابت بین فلزات را برای جذب در سیستم های چند جزئی نشان دادند. همچنین مشخص شد که جاذب برای جذب فلزات از محلول های آبی، بصورت گزینشی عمل می کند.

منابع و مراجع

1. Burrell DC. Atomic spectrometric analysis of heavy metal pollutants in water. Ann Arbor (MI); 1974.
2. Patterson JW, Minear RM. In: Proceedings of the International Conference on Physical-Chemical Methods of Heavy Metals in the Aquatic Environment. Pergamon Press: Krenkel; 1977. p. 261-72.
3. Chang C, Ku Y. Adsorption and desorption characteristics of EDTA-chelated copper ions by activated carbon. Sep Sci Technol 1995; 30:899-915.
4. Abu Al-Rub FA, Kandah M, Al-Dabaybeh N. Nickel removal from aqueous solutions using sheep manure wastes. Eng Life Sci 2002; 2:111-6.
5. Abu Al-Rub FA, Kandah M, Al-Dabaybeh N. Competitive adsorption of nickel and cadmium on sheep manure wastes: experimental and prediction studies. Sep Sci Technol 2003; 38:463-82.
6. Abdulkarim M, Abu Al-Rub FA. Removal of zinc ions by adsorption on activated carbon prepared from date pits. In: Proceedings of the Conference to be presented at the 4th Annual UAE University Research Conference, Al-Ain, UAE, April 2003.
7. Ho YS, Huang CT, Huang HW. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. Proc Biochem 2002; 37:1421-30.
8. Kandah MI. The potential use of low-grade phosphate rocks as adsorbent. Chem Eng Technol 2002; 25:921-4.
9. Kandah M, Abu Al-Rub FA, Al-Dabaybeh N. Competitive adsorption of copper-nickel and copper-cadmium binaries on SMW. Eng Life Sci 2002; 8:237-43.
10. Al-Asheh S, Banat F. Adsorption of zinc and copper by the solid waste of olive oil industry. Ads Sci Technol 2001; 19:117-29.
11. Alkan M, Dogan M. Adsorption of copper onto perlite. J Col Int Sci 2001; 243:280-91.
12. Elizalde-González MP, Mattusch J, Einicke W-D, Wennrich R. Sorption on natural solids for arsenic removal. Chem Eng J 2001; 81:187-95.
13. Naseem R, Tahir SS. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonites as an adsorbent. Water Res 2001; 35:3982-6.
14. Saravanane R, Sundararajan T, Reddy SS. Chemically modified lowcost treatment for heavy metal effluent management. Environ Manag Health 2001; 12:215-24.
15. Bailey SE, Olin TJ, Brica RM, Adrian DD. A review of the potentially low cost sorbents for heavy metals. Water Res 1999; 33:2469-79.
16. Ho YS, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat. Water Res 1999; 33:578-84.
17. [17] Ho YS, McKay G. Kinetic model for lead(II) sorption isotherm onto peat. Ads Sci Technol 1998; 16:943-55.
18. Quek SY, Wase DAJ, Forster CF. The use of sago waste for the sorption of lead and copper. Water SA 1998; 24:251-6.
19. [19] Christids GE, Scott PW, Dunham AC. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. Appl Clay Sci 1997; 12:329-47.

20. Orumwense FFO. Removal of lead from water by adsorption on kaolinitic clay. *J Chem Technol Biotechnol* 1996; 65:363–9.
21. Orhan Y, Buyukgungor H. Removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci Technol* 1993; 28:247–55.
22. Singh DK, Lal J. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using tea leaves carbon. *Indian J Environ Health* 1992; 34:108–13.
23. Leppert D. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water. *Mining Eng* 1990; 42:604–8.
24. Tan WT, Khan RM. Removal of lead cadmium, and zinc by waste tea leaves. *Environ Technol Lett* 1988; 9:1223–32.
25. Knocke WR, Himphill L. Mercury sorption by waste rubber. *Water Res* 1981; 15:275–82.
26. Aksu Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Sep Purif Technol* 2002; 21:285–94.
27. Arpa ÇC, Alim SB, Genç Ö, Denizili A. Adsorption of heavy metals ions on polyhydroxyethylmethacrylate microbeads carrying cibacorn blue F3GA. *Col Surf* 2001; 176:225–32.
28. Hashim MA, Chu KH. Modelling the batch adsorption of copper by the microalga *Chlorella vulgaris*. In: *Proceedings of the Sixth World Congress of Chemical Engineering*. Melbourne, Australia; 2001. p. 23–7.
29. Schmitt D, Muller A, Csoger Z, Frimmel FH, Posten C. The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth. *Water Resear* 2001; 35:779–85.
30. Saçg Y, Yalcuk A, Kutsal T. Mono and multi-component biosorption of heavy metal ions on *Rhizopus arrhizus* in a CFST. *Proc Biochem* 2000; 35:787–99.
31. Wong JPK, Wong YS, Tam NFY. Nickel biosorption by two chlorella species, *C. Vulgaris* (a commercial species) and *C. Miniata* (a local isolate). *Biores Technol* 2000; 73:133–7.
32. Dönmez GC, Aksu Z, Öztürk A, Kutsal T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Proc Biochem* 1999; 34:885–92.
33. Sandau E, Sandau P, Pulz O. Heavy metal sorption by microalgae. *Acta Biotechnol* 1966; 16:227–35.
34. Holan ZR, Volesky B. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl Biochem Biotechnol* 1995; 53:133–46.
35. Kapoor A, Viraraghavan T. Fungal biosorption-an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewater: a review. *Biores Technol* 1995; 53:195–206.
36. Sag Y, Kutsal T. Copper(II) and nickel(II) adsorption on *Rhizopus arrhizus* in batch stirred reactors in series. *Chem Eng J* 1995; 58:265–73.
37. Holan ZR, Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass marine algae. *Biotechnol Bioeng* 1994; 43:1001–9.
38. Niu H, Xu XS, Wang JH, Volesky B. Removal of lead from aqueous solutions by penicillium biomass. *Biotechnol Bioeng* 1993; 42:785–7.
39. Fourest E, Roux J-C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. *Appl Microbial Biotechnol* 1992; 37:399–403.
40. Garnham GW, Codd GA, Gadd GM. Kinetics of uptake and intracellular location of cobalt, manganese and zinc in the estuarine green alga *Chlorella saline*. *Appl Micro Biotechnol* 1992; 37:270–6.

41. Crist HR, Obeerholser K, Shank N, Nguyen M. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environ Sci Health* 1981; 15:1212–7.
42. Aksu Z, Egretli G, Kutsal T. A comparative study for the biosorption characteristics of chromium(VI) on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a continuous packed bed column. *J Environ Sci Health* 1999; 34:295–316.
43. Tam NFY, Wong YS, Simpson CG. Repeated removal of copper by alginate beads and the enhancement by microalgae. *Biotechnol Technol* 1998; 12:187–90.
44. Al-Asheh S, Banat F, Al-Omari R, Duvnjak Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* 2000; 41:659–65.
45. Jain JS, Snoeyink VL. Adsorption from bisolute systems on active carbon. *J Water Pollut Control Fed* 1973;45: 2463–79.
46. Aksu Z, Acikel U, Kutsal T. Investigation of simultaneous biosorption of copper(II) and chromium(VI) on dried *Chlorella vulgaris* from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms. *Sep Sci Technol* 1999; 34:501–24.
47. Sag Y, Kaya A, Kutsal T. The simultaneous biosorption of Cu(II) and Zn on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy* 1998; 50:297–314. *Sci* 1995; 46:621–31.
48. Chong KH, Volesky B. Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnol Bioeng* 1996; 49:629–38.
49. Chong KH, Volesky B. Description of Two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotechnol Bioeng* 1995; 47(4):451–60.
50. Figueira MM, Volesky B, Ciminelli VST, Roddick FA. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Res* 2000; 34(1):196–204.
51. Schiewer S, Volesky B. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environ Sci Technol* 1995; 29: 3049–58.
52. Schiewer S, Volesky B. Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environ Sci Technol* 1996; 30:2921–7.
53. Fowle DA, Fein JB. Competitive adsorption of metal cations onto two gram positive bacteria. *Geochim Cosmochim Acta* 1999; 63:3059–67.
54. F.D. Snell, C.T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, 3rd edn., Van Nostrand, New York, 1961.