



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 سرب و مس

مژگان علی محمدی زنجانی^{۳*}، گیتی ابوالحمد^۱، علیرضا کشتکار^۲

۱. دانشیار دانشکده فنی دانشگاه تهران

۲. سازمان انرژی اتمی

۳. دانشکده فنی دانشگاه تهران

moghganalimohamadi@yahoo.com

چکیده

در این مقاله جذب بیولوژیکی یونهای فلزی pH(II) و Cu(II) در سیستمهای تک و دو جزئی مورد تحقیق و مطالعه قرار گرفت. جذب این فلزات سنگین توسط قارچ میله ای شکل *Rhizopus arrhizus* در حالت ناپیوسته انجام شده و تأثیر حضور یون رقیب در میزان این جذب بررسی گردید. توسط آزمایشات اولیه PH بهینه برای هر دو فلز، مقدار pH = 5.0 بدست آمد. از نتایج حاصله معلوم شد که تأثیر حضور هم یون در جذب بیولوژیکی با افزایش غلظت اولیه آن بیشتر می شود. ایزوترمهای جذب برای هر دو نوع سیستم تک و دو جزئی رسم و توسط مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیش تک و چند جزئی مدلسازی شدند. پارامترهای مدلها با رگرسیون غیرخطی بدست آمده و گزارش گردیدند. مشاهده شد که داده های تک جزئی به خوبی با هر دو مدل در حالت تک جزئی تطابق می نمایند. حال آنکه مدل فروندلیش چندجزئی با دقت مناسبی داده های تعادلی دو جزئی را در غلظتهای اولیه متوسط یونهای فلزی در PH مورد مطالعه، مطابقت می دهد.

کلمات کلیدی: جذب بیولوژیکی، سرب (II)، مس (II)، مدلسازی، سیستمهای تک و چند جزئی

مقدمه

استفاده از فلزات سنگین و ترکیباتشان در فرآیندهای مختلف صنعتی منجر به انباشتگی این فلزات در مواد دورریز و پسابها می شود. معمولاً آلودگی های مربوط به فلزات سنگین از طریق فعالیتهای صنعتی، اکتشاف معادن و عملیات متالورژیکی و کشاورزی ایجاد می شود. حضور مواد سنگین در محیط زیست باعث صدمه دیدن گونه های مختلفی از جانداران از جمله انسان می شود. تصفیه پسابهایی که حاوی این مواد می باشند در اکثر موارد از نظر اقتصادی و یا تکنیکی با مشکل همراه است. روشهایی که برای جداسازی فلزات سنگین بکار می روند، مانند ته نشینی شیمیایی، جذب، تبادل یونی و استخراج با حلال، نه تنها گستره محدودی دارند، بلکه نیاز به سرمایه گذاری اولیه و هزینه های عملیاتی زیادی داشته و حتی ممکن است باعث تولید پسابهای ثانویه ای گردند که آنها نیز به نوبه خود مشکلات تصفیه ای خواهند داشت [۱].

با توجه به مشکلات روشهای فوق، بنظر می رسد استفاده از میکروارگانیسمها به عنوان جاذبهای بیولوژیکی برای فلزات سنگین، بتواند جایگزین مناسبی برای روشهای موجود جهت جداسازی این مواد سمی و بازیافت آنها از پسابهای صنعتی باشد. ضمن اینکه توانایی میکروارگانیسمها برای جذب و جداسازی یونهای فلزی در محلولها کاملاً مطالعه شده است، قارچها به عنوان گروه جدیدی از جاذبهای ارزان قیمت برای جداسازی یونهای فلزات سنگین از جریان پسابها معرفی شده اند [۲-۵].

از بین انواع قارچها، *Rhizopus arrhizus* بیش از همه مورد مطالعه قرار گرفته و یک جاذب بیولوژیکی کاملاً شناخته شده است [۶-۸].

از آنجائیکه گونه های فلزات سنگین بندرت بصورت تک فلزی در فاضلابها یافت می شوند، هرگونه عملیاتی که برای جداسازی فلزات سنگین از سیستمهای چند جزئی با استفاده از قارچها انجام شود، بیشتر به واقعیت نزدیک خواهد بود. در هر صورت، اکثر تحقیقات انجام شده در مورد جذب بیولوژیکی مربوط به سیستمهای تک جزئی بوده و اطلاعات بسیار کمی برای جذب های دو جزئی در دسترس می باشد [۹-۱۱].

مطالعات جذب دو فلزی عموماً برای مشخص کردن میزان برهم کنش یونها فلزی در پسابها می باشد. مشخص شده است که تعداد آزمایشات مورد نیاز تقریباً به صورت اکسپونانسیلی با تعداد گونه ها فلزی موجود در محلول افزوده می شود و مطالعات جذب دو فلزی می تواند منجر به تعیین و تشخیص سیستمهای پیچیده تر (سه جزئی) نیز گردد [۱۲ و ۱۳].

در این تحقیق فلزات مورد نظر مس و سرب بودند که عموماً در فاضلابهای صنعتی مانند کارخانجات شیمی آلی و معدنی، آهن - استیل، نساجی، نفت، کودهای شیمیایی و غیره وجود دارد.

منحنی های ایزوترم جذب قادرند بصورت کمی رفتار و عملکرد جذب بیولوژیکی را در مورد جاذبهای بیولوژیکی گوناگون برای یک فلز در یک زمان ارزیابی نمایند.

پیش بینی تعادل جذب در مواقعی که بیش از یک گونه یون وجود دارد، پیچیده بوده و نیاز به استفاده از معادلات ایزوترم چندجزئی دارد. مدلسازی فرآیند جذب می تواند رفتار فرآیند را تحت شرایط گوناگون بیان نماید و به این ترتیب شبیه سازی های کامپیوتری قادر خواهند بود جایگزین آزمایشهای متعدد و گرانقیمت شوند [۱۴].

تئوری بررسی جذب بیولوژیکی

اکثر بررسیهای انجام شده در مورد جذب بیولوژیکی فلزات سنگین مربوط به سیستمهای تک جزئی می باشد، درحالیکه پسابها شامل چند نوع از فلزات آلوده کننده می شوند. به علاوه، مدلسازی تعادلی جذب چند فلزی، که در طراحی سیستمهای مربوطه با اهمیت میباشد، مورد بررسی قرار نگرفته است. مطالعه تأثیر حضور یونهای فلزی بصورت دوتایی در محلولهای مختلف بسیار بهتر از سیستمهای تک فلزی قادر به شبیه سازی مسائل موجود در واقعیت می باشد.

در جداسازی بیولوژیکی گونه های منفرد از یونهای فلزی با استفاده از میکروارگانیسمها، فاکتورهای مختلفی تأثیر دارند. این فاکتورها شامل مشخصات سطح ویژه میکروارگانیسم و پارامترهای فیزیکی محلول مانند دما، PH و غلظت اولیه فلز و غلظت بیوماس می باشند [۲۴-۱۵]. تأثیرات دو یا چند یون فلزی روی میکروارگانیسمها نیز وابسته به تعداد یونهای فلزی که برای جذب شدن روی سایتها رقابت میکنند، بوده و به ترکیب، غلظت و ترتیب اضافه کردن یون فلزی نیز بستگی دارد [۳۰-۲۵].

تعادل برقرار شده بین گونه جذب شده روی جاذب بیولوژیکی و ترکیب جذب نشده در محلول توسط ایزوترمهای جذب بیان می شود. متداولترین معادله ایزوترم که برای مدلسازی تعادلها بکار می رود، معادله لانگمیر می باشد که برای جذب تک لایه ای روی سطحی با تعداد محدودی سایت همسان که بطور یکنواخت روی سطح جاذب پخش شده اند، بصورت زیر می باشد:

$$q_{eq} = \frac{Q^0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

که q_{eq} مقدار یون فلزی جذب شده در هر گرم بیوماس خشک در تعادل و C_{eq} غلظت باقیمانده (تعادلی) یون فلزی که بعد از جذب در محلول باقی مانده است، می باشد. Q^0 حداکثر مقدار یون فلزی در واحد وزن جاذب برای تشکیل دادن تک لایه کامل روی سطح در C_{eq} بالا بوده و b ثابتی است که مربوط به قدرت جذب سایتها می باشد. Q^0 و b از طریق نمودار C_{eq} / q_{eq} بر حسب C_{eq} معین می شوند [۲۴-۱۵ و ۳۴-۲۹]. معادله فروندلیش یک معادله تجربی است که بر اساس جذب روی یک سطح هتروژن نوشته شده با این فرض که سایتهای جذب مشابه یکدیگر نبوده و یا مستقل می باشند. معادله فروندلیش تک جزئی بصورت زیر ارائه شده است:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

که K_F و n ثوابت فروندلیش تک جزئی هستند که به ترتیب مربوط به توانایی و شدت جذب جاذب می باشند. معادله (۲) می تواند به فرم لگاریتمی خطی شده و ثوابت فروندلیش بدست می آیند. هر دو مدل برای جذب تک لایه ای ارائه شده اند. به هر حال مدل فروندلیش بصورت فیزیکی، توصیف واقعی تری از جذب را توسط یک ماده آلی بیان می کند زیرا فرض سایتهای متفاوت را نیز در نظر می گیرد. اما در بسیاری حالات، هر دو معادله داده های تجربی را به خوبی در محدوده غلظت های متوسط پوشش می دهند [۱۵-۱۹ و ۱۷-۲۱ و ۲۳ و ۲۴ و ۲۶ و ۳۰ و ۳۳ و ۳۴].

در بیان عملکرد جذب آلایندها از پسابها، یکی از مشکلات این است که پسابها حاوی چند نوع آلاینده می باشند. وقتی چند نوع فلز در محلول حضور دارند، برهم کنش و رقابت برای سایت‌های جذب رخ داده و منجر به فرمولاسیونهای پیچیده تری برای تعادل می شود. بنابراین ایزوترمهای چندجزئی تلاش می کنند تا رابطه بین مقدار جذب شده یک ترکیب و غلظت تمام ترکیبات دیگر را چه در محلول و یا هنگامی که جذب شده اند، بیان نمایند. ایزوترمهای مختلفی برای توصیف حالت تعادل در چنین سیستمهایی ارائه شده اند. این ایزوترمها از حالت ساده تر برای وقتی که فقط به پارامترهای ایزوترم تک جزئی بستگی دارند (مدلهای جذب تعمیم نیافته) تا حالت پیچیده تر برای وقتی که نه تنها به پارامترهای ایزوترم تک جزئی بلکه به فاکتورهای تصحیح هم بستگی دارند (مدلهای جذب تعمیم یافته) مطرح شده اند [۲۳ و ۲۶ و ۲۹ و ۳۰ و ۳۲ و ۳۳].

روشهای تجربی برای بدست آوردن داده های جذب رقابتی که بسیار طولانی می باشند، باعث شکل یافتن ایده ایزوترمهای چند جزئی با استفاده از داده های تک جزئی شد و مدل‌های جذب تعمیم نیافته مطرح شدند. مدل لانگمیر تعمیم نیافته به صورت زیر نوشته می شود:

$$q_{eqi} = \frac{Q_i^0 b_i C_{eqi}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{eqj}} \quad (۳)$$

که C_{eqi} و q_{eqi} به ترتیب غلظت ترکیب جذب نشده در حالت تعادل و مقدار جذب هر جزء در هر گرم بیوماس خشک در حالت تعادل می باشند. b_i و Q_i^0 از معادلات ایزوترم لانگمیر تک جزئی بدست می آیند [۲۳ و ۲۶ و ۲۹ و ۳۰ و ۳۲ و ۳۳].

ثوابت جذب تک جزئی می توانند قادر به بیان رفتار جذب چند جزئی بصورت دقیق باشند. به همین دلیل با استفاده از ایزوترمهای تعمیم یافته که مربوط به پارامترهای ایزوترمهای تک جزئی و فاکتورهای تصحیح می شوند، به دقت بالاتری دست خواهیم یافت. برای مثال ترم برهم کنش η_i ، که خصوصیت هر گونه بوده و وابسته به غلظت ترکیبات دیگر است، در مدل لانگمیر تعمیم یافته محسوب شده است. ایزوترم لانگمیر تعمیم یافته بصورت زیر می باشد:

$$q_{eq} = \frac{Q_i^0 b_i \left(\frac{C_{eqi}}{h_i} \right)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \left(\frac{C_{eqj}}{h_j} \right)} \quad (۴)$$

که η_i ضریب تصحیح لانگمیر برای جزء i بوده که از داده های جذب رقابتی بدست می آید. در مورد مخلوط های دوتایی، رابطه (۴) می تواند برای ترکیب ۱ و ۲ نوشته شده و این دو معادله بطور همزمان حل شوند تا ثوابت جذب لانگمیر چند جزئی را برای ترکیبات ۱ و ۲ بدهند [۲۳ و ۲۶ و ۲۹ و ۳۰ و ۳۲ و ۳۳].

همچنین می توان فرم تجربی مدل فروندلیش را که مربوط به مخلوطهای دو تایی است، توسط روابط (۵) و (۶) برای هر جزء در سیستم دوتایی نوشت:

$$q_{eq1} = \frac{K_{F1} C_{eq1}^{1/n_1 + x_1}}{C_{eq1}^{x_1} + y_1 C_{eq2}^{z_1}} \quad (5)$$

$$q_{eq2} = \frac{K_{F2} C_{eq2}^{1/n_2 + x_2}}{C_{eq2}^{x_2} + y_2 C_{eq1}^{z_2}} \quad (6)$$

که K_{F1} و K_{F2} و n_1 و n_2 از معادلات ایزوترم فروندلیش تک جزئی بدست آمده و شش پارامتر دیگر (x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) ثوابت جذب فروندلیش چند جزئی مربوط به ترکیبات اول و دوم هستند [۲۳ و ۲۶ و ۲۹ و ۳۰ و ۳۲ و ۳۳]. در هر صورت، هیچ فرمول عمومی قابل کاربرد برای کلیه سیستمهای جاذب/جذب شونده و در محدوده وسیعی از سیستمها یا رفتارهای تعادلی گوناگون وجود ندارد.

مواد بکار رفته در بررسیهای تجربی

در این بررسی از قارچ میله ای شکل *R. arrhizus* استفاده شد. این قارچ ابتدا در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد داخل محلول همزده شامل عصاره مالت (170 g/l) و پیتن سویا (5.4 g/l) رشد داده شد و PH آن در محدوده 5.4-5.6 توسط H_2SO_4 تنظیم گردید.

بعد از اتمام دوره رشد *R. Arrhizus* دوباره با آب مقطر شسته شد و با استفاده از فرمالدئید ۱٪ غیر فعال گشت سپس در اتو $60^\circ C$ به مدت 24h خشک شد. برای بررسی جذب، 0.6 gr سلول خشک شده در 60 ml آب مقطر بصورت سوسپانسیون در آمد و به مدت ۲۰ دقیقه توسط هموژنایزر (8000rpm) همگن گردید. جهت آماده سازی محلول های جذب حاوی یونهای فلزات بصورت تک جزئی (Pb (II) و Cu (II)، از املاح $Pb(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ و CuN_2O_6 استفاده شد. این ترکیبات پس از انحلال در آب تا میزان 1.0 g/l رقیق شدند. محدوده غلظت محلولهای فلزی آماده شده بین 50-500 mg/l متغیر بود. قبل از مخلوط کردن سوسپانسیون قارچ، PH هر کدام در 5.0 تنظیم شده که این مقدار PH، همان مقدار بهینه برای جذب یونهای (Pb (II) و Cu (II) است که با اضافه کردن 1 mol/lit از HNO_3 بدست می آید.

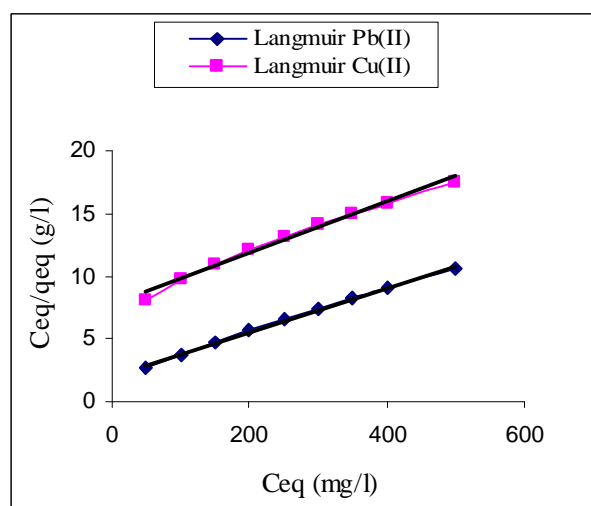
ارائه نتایج و بحث

جذب بیولوژیکی Pb (II) و Cu (II) با استفاده از مدل‌های جذب تک جزئی

داده های تعادلی که معمولاً تحت عنوان ایزوترم‌های جذب شناخته می شوند، از ملزومات اساسی برای طراحی سیستم‌های جذب می باشند. برای تعیین ایزوترم‌های تک جزئی، غلظت های اولیه Pb (II) و Cu (II) در حالت ثابت بودن مقدار جاذب و PH تغییر داده شدند. ایزوترم‌های جذب تک جزئی لانگمیر و فروندلیش برای یونهای Pb (II) و Cu (II) که در PH=5.0 بدست آمده اند در شکل‌های ۱ و ۲ ترسیم شده اند. ثوابت جذب تک جزئی برای هر یون که از بررسی ایزوترم‌ها بدست آمده اند، در جدول ۱ با رگرسیون خطی ضرایب لیست شده اند.

جدول ۱- مقایسه ثوابت جذب مدل‌های لانگمیر و فروندلیش تک جزئی از مدل‌های مربوطه در pH = 5.0

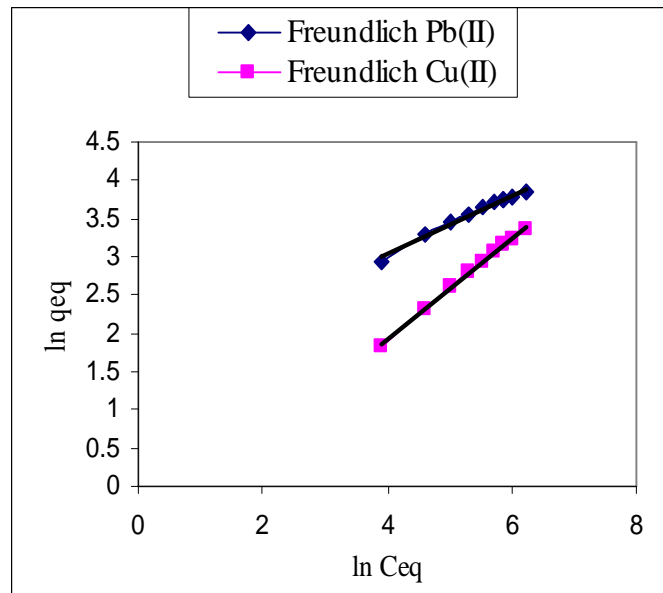
PH = 5.0			
مدل لانگمیر تک جزئی			
پارامتر جزء	Q^0	b	R^2
Pb(II)	56.50	0.0089	0.997
Cu(II)	48.54	0.0027	0.988
مدل فروندلیش تک جزئی			
پارامتر جزء	K_F	n	R^2
Pb(II)	4.39	2.57	0.989
Cu(II)	0.48	1.50	0.998



شکل ۱- ایزوترم‌های جذب مدل لانگمیر تک جزئی

Pb(II) & Cu(II) در PH=5.0 و شرایط عملیاتی:

T=25°C و X=1.0 g/l و دور همزن = 200 rpm



شکل ۲- ایزوترمهای جذب مدل فروندلیش تک جزئی
 Pb(II) & Cu(II) در PH=5.0 و شرایط عملیاتی:
 T=25°C و X=1.0 g/l و دور همزن = 200 rpm

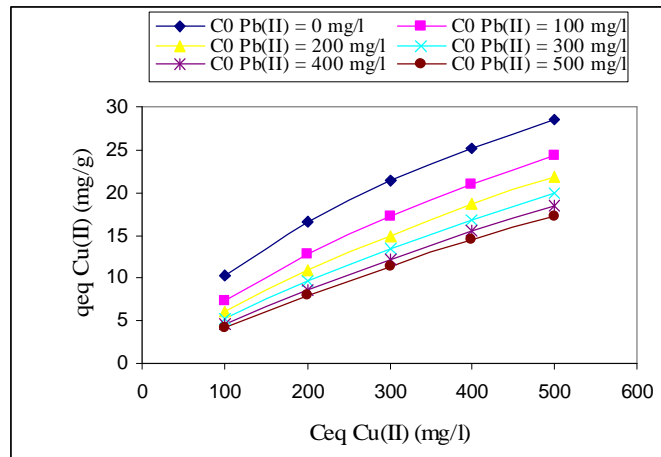
ارزیابی مقادیر جدول معلوم می کند که در محدوده PH مورد مطالعه، مدل فروندلیش داده های جذب Pb (II) و Cu (II) را اندکی بهتر از لانگمیر مدل می کند. در هر صورت مدل لانگمیر هم بخوبی قادر به بیان مدل جذب هر دو جزء می باشد زیرا ضرایب رگرسیون خطی آن بزرگتر از 0.988 می باشد. ثوابت مدل جذب، که مقادیر آنها مشخصات سطح و قدرت جذب جاذب را نشان می دهند، می توانند برای مقایسه کردن تواناییهای جذب جاذب بیولوژیکی برای ترکیبات مختلف استفاده شوند. بزرگی n و K_F که ثوابت فروندلیش تک جزئی هستند، بیانگر جذب بهتر و انتخاب گونه های مختلف فلزی در PH مورد آزمایش می باشند و مشخص می شود که جاذب بیولوژیکی قادر به جذب بالای این یون از پساب می باشد.

همچنین جدول (۱) نشان می دهد $n > 1$ ، که بیان می نماید هر دو یونهای فلزی به خوبی توسط این نوع بیوماس در هر دو PH مورد مطالعه، جذب می شوند.

این در حالی است که مدل فروندلیش رفتار اشباع شدن جاذب را توصیف نمی نماید ولی می توان با استفاده از ثابت مدل لانگمیر تک جزئی، Q^0 ، اشباع تک لایه ای را در حالت تعادل بدست آورد. ثابت دیگر این مدل، b، مربوط به غلظتی است که یونهای Pb(II) و Cu(II) به مقدار $Q^0/2$ جذب شده اند و نشانگر قدرت جذب برای Cu یا Pb می باشد. بزرگ شدن Q^0 بیان کننده این مطلب است که مقدار یونهای Pb در واحد وزن جاذب بیولوژیکی برای تشکیل دادن یک تک لایه کامل روی سطح بسیار بزرگتر از همان مقدار از همان مقدار برای Cu در PH=5.0 می باشد. مقدار بیشتر b مشخص کننده پیوند باند قویتر می باشد.

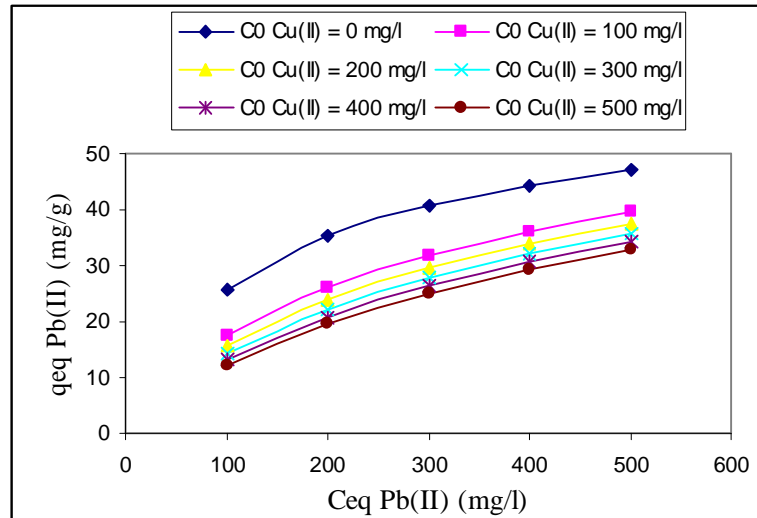
جذب بیولوژیکی مخلوط دوتایی Cu و Pb: استفاده از ایزوترمهای جذب چند جزئی

برای مشخص کردن تأثیر غلظت اولیه یون Cu و Pb روی جذب Cu، غلظت اولیه Cu بین 100-500 mg/l تغییر داده شد و غلظت اولیه Pb نیز در مقادیر 100, 200, 300, 500 mg/l تقریباً ثابت نگه داشته شد. ایزوترمهای غیر خطی Cu ابتدا در غیاب یونهای Pb رسم شدند و سپس در حضور این یونها، در PH ثابت رسم شدند (مطابق شکل (۳)).



شکل ۳- مقایسه ایزوترمهای جذب غیرخطی برای جزء Cu(II) به صورت تک جزئی و در حضور یونهای Pb(II) در PH=5.0 و شرایط عملیاتی X = 1 g/l و T=25°C

مقدار جذب تعادلی Cu با افزایش غلظت اولیه Cu تا 500 mg/l افزایش می یابد. رابطه منحنی گونه Curvilinear) بین مقادیر Cu جذب شده در واحد وزن میکروارگانسیم (q_{eq}) و غلظت Cu باقیمانده در تعادل (C_{eq}) بیان می کند که اشباع شدن مقادیر ثابت سایتها در غلظت های بالاتر این یون فلزی رخ می دهد. وقتی مقادیر جذب تعادلی یونهای Cu توسط بیوماس در حضور یونهای Pb با حالتی که یونهای Cu به تنهایی حضور دارند، مقایسه می شود، به نظر می رسد که ممانعتی برای جذب این مواد در محلولهای چند جزئی وجود دارد. مقدار جذب تعادلی Cu به تدریج با افزایش غلظت یونهای Pb کاهش می یابد. تأثیر منفی حضور یونهای Pb بر روی جذب تعادلی Cu در مقادیر بالای غلظت اولیه Pb، در PH=5.0، بیشتر می شود. وقتی مقادیر جذب تعادلی یونهای Pb توسط بیوماس در حضور یونهای Cu با حالتی که یونهای Pb به تنهایی حضور دارند، مقایسه می شود، بنظر می رسد که ممانعتی برای جذب این مواد در محلولهای چند جزئی وجود دارد. مقدار جذب تعادلی Pb به تدریج با افزایش غلظت یونهای Cu کاهش می یابد. تأثیر منفی حضور یونهای Cu بر روی جذب تعادلی Pb در مقادیر بالای غلظت اولیه Cu بیشتر می شود. در غلظت اولیه 100 mg/l از یونهای Pb، هنگامی که غلظت اولیه Cu 100mg/l باشد و نیز هنگامی که Cu در محیط وجود نداشته است، مقادیر جذب Pb در حالت تعادل به ترتیب 12.27, 26.55 mg/l می باشند (مطابق شکل (۴)).



شکل ۴- مقایسه ایزوترمهای جذب غیرخطی برای جزء Pb(II) به صورت تک جزئی و در حضور یونهای Cu(II) در PH=5.0 و شرایط عملیاتی $X = 1 \text{ g/l}$ و $T=25^\circ\text{C}$

داده های بدست آمده در سیستم دو جزئی بیانگر تأثیر متقابل این دو یون فلزی بر جذب تعادلی آنها می باشد.

با توجه به اینکه حضور یون دوم باعث کاهش جذب فلز اول روی بیوماس می شود. در صورت توأم این دو یون فلزی در محلول، هنگام جذب، این دو با یکدیگر به رقابت خواهند پرداخت.

بدین ترتیب به علت تأثیرات برهم کنشی و رقابتی، پیش بینی داده های تعادلی چندجزئی پیچیده می شود. رفتار هر گونه (یون) در سیستم چند جزئی بستگی شدیدی به مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب و جذب شونده دارد که در نهایت رفتار تعادلی را تحت تأثیر قرار می دهد. همچنین تعداد و نوع گونه های موجود، غلظت هر جزء و PH محلول، ثوابت تعادلی ایزوترم را مشخص می نمایند. تلاشهای زیادی برای پیش بینی و بدست آوردن رابطه ای برای داده های چند جزئی از اطلاعات تک جزئی انجام شده است.

عمل جذب همزمان Pb(II) و Cu(II) بر روی بیوماس R. Arrhizus توسط مدل های جذب لانگمیر و فروندلیش تصحیح شده بیان شده اند. ثوابت مدل لانگمیر برای هر دو جزء از مدل جذب تصحیح شده در PH=5 نیز بدست آمده و در جدول (۲) لیست شده اند. تمامی ضرایب مدل لانگمیر (η) در حدود ۱ بدست آمده اند که نشان می دهد مدل لانگمیر چند جزئی تصحیح نشده که فقط وابسته به پارامترهای ایزوترم تک جزئی می باشد، تا حدودی قادر به مدلسازی و پیش بینی داده های دو جزئی نیز خواهد بود. ثوابت مدل فروندلیش نیز برای هر دو جزء از مدل جذب تصحیح شده در PH=5 بدست آمده و در جدول (۳) آورده شده اند.

با استفاده از ثوابت جذب لانگمیر و فروندلیش چند جزئی تصحیح شده و تک جزئی، مقادیر q_{eq} از فرمولهای جذب چند جزئی مربوطه در PH مورد مطالعه محاسبه شده اند. بر اساس پایه تئوری هر دو مدل جذب، مقادیر جذب شده از جزء اول با افزایش غلظت جزء دوم کاهش می یابد، که آن هم وابسته به مقدار ثوابت

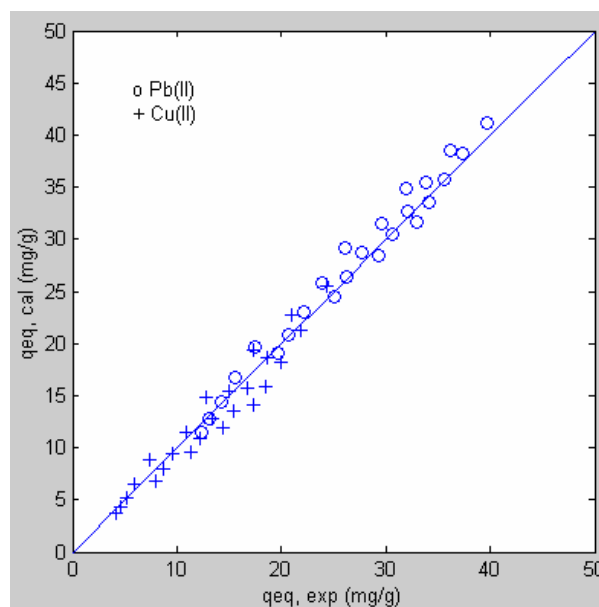
فروندلیش و لانگمیر تک جزئی برای هر دو جزء می باشد. نمودارهای مقایسه ای بین مقادیر q_{eq} محاسبه شده و تجربی مربوط به یونهای Pb(II) و Cu(II) در مخلوط ها، در شکل‌های (۵) و (۶) رسم شده اند.

جدول ۲- مقایسه ثوابت مدل لانگمیر تصحیح شده برای اجزاء Pb(II) & Cu(II) در حالت جذب دو جزئی در PH = 5.0

PH = 5.0		
پارامتر جزء	η_1	η_2
Pb (II)	1.198	-
Cu(II)	-	0.7

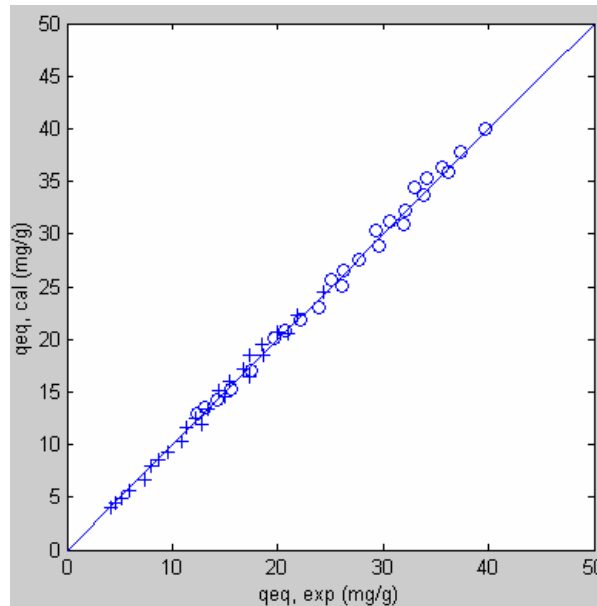
جدول ۳- مقایسه ثوابت مدل فروندلیش تصحیح شده برای اجزاء Pb(II) & Cu(II) در حالت جذب دو جزئی در PH = 5.0

PH = 5.0			
پارامتر جزء	x_1	y_1	z_1
Pb (II)	0.54	1.1	0.39
Cu(II)	0.58	0.36	0.66



شکل ۵- مقایسه بین مقادیر q_{eq} تجربی و محاسبه شده از طریق مدل لانگمیر تصحیح شده برای یونهای Pb(II) & Cu(II) در PH = 5.0

اصولاً اگر اکثر داده ها، اطراف خط با شیب 45° باشند، معلوم می شود که مدل به خوبی با داده های تجربی مطابقت می کند.



شکل ۶- مقایسه بین مقادیر q_{eq} تجربی و محاسبه شده از طریق مدل فروندلیش تصحیح شده برای یونهای $Pb(II)$ & $Cu(II)$ در $PH = 5.0$

مدل فروندلیش تصحیح شده در مقایسه با مدل لانگمیر تصحیح شده، داده های جذب تعادلی دو جزئی $Pb(II)$ و $Cu(II)$ را در PH و محدوده غلظت مورد مطالعه بهتر بیان می کند، هر چند که تفاوتی جزئی بین مقادیر محاسبه شده و تجربی مشاهده می شود. این نتایج می توانند به علت حساس نبودن مدلها به اثرات رقابتی و برهم کنشهای موجود بین فلزات و سایت های فعال در سیستمهای چند جزئی باشند و همینطور این خصوصیت مدل لانگمیر که برای غلظتهای بالا به علت این که تعداد محدودی سایت روی جاذب فرض می کند، مناسب نمی باشد.

درصد خطای متوسط بین مقادیر تجربی و تئوری ($\%e$) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد که زیرنویس exp و cal به ترتیب مقادیر تجربی و تئوری بوده و N تعداد اندازه گیریها را نشان می دهد:

$$e\% = \frac{\sum_{i=1}^N |q_{eq,i,exp} - q_{eq,i,cal}|}{N} * 100 \quad (7)$$

این مقدار درصد خطای متوسط بین مقادیر q_{eq} تجربی و تئوری در $PH = 5.0$ برای کل داده های مربوط به یونهای $Pb(II)$ و $Cu(II)$ محاسبه شده به ترتیب در مورد مدل لانگمیر تصحیح شده: ۴.۳۵% و ۹.۲۷% و برای مدل فروندلیش تصحیح شده: ۲.۲۱% و ۳.۴۳% می باشد. این مقادیر نشان می دهند که مدل فروندلیش تصحیح شده، در کل بصورت واقعی تری فرآیند جذب بیولوژیکی را مدل می نماید. همانطور که در مقالات و کتابهای مختلف ذکر شده است اعتبار مدل‌های موجود برای بیان تعادل جذب چند جزئی بستگی به شرایط عملیاتی گونه میکروارگانیسم، فلزات بکار رفته و غلظت آنها دارد و تا کنون تعداد اندکی داده تجربی برای بررسی دقت مدل‌های پیشنهادی ارائه شده است.

نتیجه گیری

۱- هنگام جذب بیولوژیکی یک نوع فلز موجود در پساب حضور سایر فلزات سنگین می تواند تأثیر زیادی بر میزان جذب داشته باشد. در صورتی که پسابهای واقعی شامل انواع مختلفی از آلاینده ها باشند، بررسی سیستم‌های جذب باید بر اساس محلول‌های چند جزئی انجام پذیرد، به همین دلیل وجود داده های تعادلی چند جزئی امری لازم و ضروری می باشد. در این گزارش جذب $Pb(II)$ و $Cu(II)$ و $Pb-Cu$ (مخلوط دو جزئی) بر روی بیوماس *R. Arrhizus* مورد بررسی قرار گرفته است و مدل‌های ایزوترم یک و چند جزئی لانگمیر و فروندلیش برای پیش بینی جذب تعادلی اجزاء، چه بصورت مجزا و چه بصورت ترکیبی بکار گرفته شده اند.

۲- نتایج حاصله نشان دادند که هر دو یون Pb و Cu در $PH=5$ ماکزیمم جذب را روی این نوع بیوماس خواهند داشت و *R. Arrhizus* ظرفیت جذب بالاتری برای Pb و Cu در محلول‌های تک جزئی (با توجه به PH محلول) نسبت به جذب تعادلی آنها در مخلوط های دوتایی دارد و این مقدار جذب در مخلوط‌های دوتایی با افزایش غلظت آنها کاهش می یابد که این امر به علت رقابت بین اجزاء در جذب روی سایتها می باشد.

۳- کاربرد مدل‌های لانگمیر و فروندلیش تک جزئی در PH مورد مطالعه نشان می دهد که جذب تک جزئی یونهای $Pb(II)$ و $Cu(II)$ در حد مطلوب بوده و می تواند به عنوان یک عمل جذب تک لایه ای و با یک نوع سایت بدون هیچ گونه در هم کنش بین گونه های بین گونه ها فلزی موجود در محلول در نظر گرفته شود. ثوابت لانگمیر و فروندلیش تک جزئی که از ایزوترمها تک جزئی بدست آمده اند می توانند برای مقایسه ظرفیت جذب بیولوژیکی *R. Arrhizus* در مورد هر دو یون و بیان تعادل چند جزئی بکار روند. نتیجه گیری شد که مدل فروندلیش تصحیح شده به خوبی با داده های تجربی بدست آمده در محدوده غلظت اولیه و PH مورد مطالعه مطابقت می نماید.

منابع و مراجع

1. A. Hammami, F. Gonzalez, A. Ballester *, M.L. Blazquez, J.A. Munoz, Simultaneous uptake of metals by activated sludge, *Minerals Engineering*, 16 (2003) 723–729.
2. Volesky B., Advances in biosorption of metals: selection biomass types. *FEMS Microbiol Rev*, 14 (1994) 291-302.
3. Kapoor A, Viraraghavan T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technol* 61(1997) 221-227.
4. Delgado A, Anselmo AM, Novais JM. Heavy metal biosorption by dried powdered mycelium of *Fusarium flocciferum*. *Water Environ Res* 70 (1998) 370-375.
5. Saglam N, Say R, Denizli A, Patir S, Arica MY. Biosorption of inorganic mercury and alkylmercury species on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium. *Process Biochem* 34(1999) 725-730.
6. Tsezos M, Georgousis Z, Remoudaki E. Mechanism of aluminum interference on uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnol Bioeng* 55 (1997) 16-27.
7. Zhou JL. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi. *Appl Microbiol Biotechnol* 51 (1999) 686-693.
8. Brady JM, Tobin JM, Roux J-C. Continuous fixed bed biosorption of Cu^{2+} ions: application of a simple two parameter mathematical model. *J Chem Tech Biotechnol*. 74 (1999) 71-77.
9. Sag Y, Kustal T. The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal mixtures by *R. arrhizus*. *Process Biochem* 31 (1996) 561-572.
10. Figueira MM, Volesky B, Ciminelli VST. Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. *Biotechnol Bioeng* 54(1997) 344-350.
11. Aksu Z, Acikel U. A single-staged bioseparation process for simultaneous removal of copper (II) and chromium (VI) by using *C. vulgaris*. *Process Biochem* 49 (1999) 589-599.
12. Chong KH, Volesky B. Metal biosorption equilibria in a ternary system. *Biotechnol Bioeng*. 49 (1996) 629-638.
13. Chang J-S, Chen C-C. Quantitative analysis and equilibrium models of selective adsorption in multi-metal systems using a bacterial biosorbent. *Sep Sci Technol* 33 (1998) 611-632.
14. Sag Y, Akcael B, Kustal T. Evaluation, interpretation, and representation of three-metal biosorption equilibria using a fungal biosorbent. *Process Biochem* 37 (2001) 35-50.
15. Aksu Z, Kutsal T. A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. vulgaris*. *Environ Technol*. 11(1990) 979–87.
16. Aksu Z, Kutsal T, Gun S, Hacıosmanoğlu N, Gholaminejad M. Investigation of biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) ions to activated sludge bacteria. *Environ Technol*. 12 (1991) 915–21.
17. Mattuschka B, Straube G. Biosorption of metals by a waste biomass. *J Chem Technol Biotechnol*. 58 (1993) 57–65.
18. Wilde EW, Benemann JR. Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae. *Biotech Adv*. 11 (1993) 781–812.
19. Corder SL, Reeves M. Biosorption of nickel in complex aqueous waste streams by cyanobacteria. *Appl Biochem Biotechnol*. 45/46 (1994) 847–59.

20. Volesky B, May-Philips HA. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl Microbiol Biotechnol.* 42 (1995) 797–806.
21. Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy.* 44 (1997) 301–16.
22. Veglio F, Beolchini F, Gasbarro A. Biosorption of toxic heavy metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochem.* 32 (1997) 99–105.
23. Aksu Z. Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems. In: Wong Y-S, Tam NFY, editors. *Algae for waste water treatment.* Germany: Springer, 1998 37–53.
24. Donmez G, Aksu Z, Ozturk A, Kutsal T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochem.* 34 (1999) 885–92.
25. Ting YP, Lavson F, Prince IG. Uptake of cadmium and zinc by the algae *C. vulgaris*: Part II: Multi-ion species. *Biotech Bioeng.* 37 (1991) 445–55.
26. Aksu Z, Acykel U, Kutsal T. Application of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron(III) and chromium(VI) on *C. vulgaris*. *J Chem Technol Biotechnol.* 70 (1997) 368–78.
27. Veglio F, Beolchini F, Gasbarro A. Biosorption of toxic heavy metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochem.* 32 (1997) 99–105.
28. Williams CJ, Aderhold D, Edyvean RGJ. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Res.* 32 (1998) 216–24.
29. Aksu Z, Acykel U, Kutsal T. Investigation of simultaneous biosorption of copper(II) and chromium(VI) on *C. vulgaris* from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms. *Sep Sci Technol.* 34 (1999) 501–24.
30. Aksu Z, Acykel U. Modelling of a single-staged bioseparation process for simultaneous removal of iron(III) and chromium(VI) by using *Chlorella vulgaris*. *Biochem Eng J.* 4 (2000) 229–38.
31. Mamery N, Boudries N, Addour L, Belhocine D, Lounici H, Grib H, Pauss A. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. *Water Res.* 33 (1999) 1347–54.
32. McKay G, Al Duri B. Prediction of multi-component adsorption equilibrium data using empirical correlations. *Chem Eng J.* 41 (1989) 9–23.
33. Bellot JC, Condoret JS. Modelling of liquid chromatography equilibria. *Process Biochem.* 28 (1993) 365–76.
34. Al-Asheh S, Banat F, Al-Omari R, Duvnjak Z. Prediction of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere.* 41 (2000) 659–65.