

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΣΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΤΟΥ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΕΝΑΝ ΠΡΟΒΙΟΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Δημήτριος Αθανασόπουλος, Βασίλειος Συμεόπουλος

*Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Ραδιοχημείας, Πάτρα 26500,
Ελλάδα.*

Εισαγωγή

Μικροοργανισμοί, προϊόντα από φυτά, αλλά και ζωικής προέλευσης υλικά που αποτελούν τη βιομάζα, λειτουργούν ως βιορροφητές, δηλαδή ως υλικά που μπορούν να δεσμεύουν και συνεπώς να απομακρύνουν ρυπαντές από υδατικά συστήματα [1,2], με μια διεργασία γνωστή ως βιορρόφηση.

Επειδή η βιομάζα είναι ένας ανανεώσιμος πόρος, είναι εύκολα κατανοητό ότι η εφαρμογή της τεχνικής της βιορρόφησης είναι σύμφωνη με τις αρχές της Πράσινης Χημείας [3,4], έχοντας ως στόχο, μεταξύ των άλλων, τη μείωση της κατανάλωσης των μη ανανεώσιμων υλικών.

Σήμερα, ανεξάρτητα από τις πηγές ρύπανσης υδατικών συστημάτων με βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλίδια (εξόρυξη μεταλλευμάτων, παραγωγή γαλβανικών στοιχείων, βυρσοδεψία, παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα, παραγωγή πυρηνικής ενέργειας) [5], οικολογικοί και οικονομικοί λόγοι επιβάλλουν την απορρύπανση από τοξικά βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλίδια και την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων. Οι τρεις κατηγορίες βαρέων μετάλλων: τα τοξικά, τα ραδιονουκλίδια και τα πολύτιμα [6], έχουν κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι δεν αποικοδομούνται μετά την εισαγωγή τους στα οικοσυστήματα. Εισέρχονται σε κάποιο γεωχημικό κύκλο και καταλήγουν τελικά στον ανθρώπινο οργανισμό, μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ορισμένες φορές γίνεται επιτακτική η ανάγκη της ανάκτησης μετάλλων, όπως οι σπάνιες γαίες, με ολοένα αυξανόμενες χρήσεις σε ηλεκτρονικά συστήματα, για λόγους τόσο οικολογικούς όσο και οικονομικούς [7].

Τα χαρακτηριστικά που έχει ένας προβιοτικός μικροοργανισμός, όπως το ότι δυνητικά υπάρχει στην ανθρώπινη εντερική χλωρίδα, δεν την αποικίζει μόνιμα, επιβιώνει στις συνθήκες του πεπτικού συστήματος, δεν πέπτεται και τελικά αποβάλλεται [8], μπορούν να τον καταστήσουν ένα δυνητικό μέσο αποτοξίνωσης, σε περίπτωση μόλυνσης της τροφικής αλυσίδας με βαρέα μέταλλα.

Στη παρούσα εργασία διερευνάται η κινητική της δέσμευσης του U(VI), από τον προβιοτικό μικροοργανισμό *Lactobacillus bulgaricus* (*L. bulgaricus*). Για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα μοντέλα στις μελέτες βιορρόφησης.

Πειραματικό μέρος

■ Ανάπτυξη μικροοργανισμού *L. bulgaricus* – Παρασκευή βιομάζας

Η ανάπτυξη του *L. bulgaricus*, με σκοπό τη χρήση του ως ροφητικό υλικό, έγινε σε υγρή καλλιέργεια, εντός κωνικής φιάλης, χρησιμοποιώντας θρεπτικό μέσο MRS Broth της εταιρίας Merck, το οποίο είχε προηγουμένως αποστειρωθεί. Ο μικροοργανισμός αναπτύχθηκε χωρίς την παροχή αέρα στους 37 °C. Ακολούθησε η απομόνωση του μικροοργανισμού μετά από 24 ώρες ανάπτυξης με φυγοκέντρωση. Οι απομονωθείσες ποσότητες του μικροοργανισμού εκπλύθηκαν και αφού υπέστησαν λυοφιλίωση, ομογενοποιήθηκαν και αποθηκεύτηκαν στους -20 °C.

■ Πειράματα δέσμευσης U(VI) από το μικροοργανισμό *L. bulgaricus*

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα δέσμευσης U(VI), φέροντας σε επαφή, για προκαθορισμένο χρόνο, 25 mg λυοφιλοποιημένων κυττάρων του *L. bulgaricus*, με 10 mL διαλύματος U(VI), συγκέντρωσης 150 mg·L⁻¹, σε δύο τιμές pH, 1,60 και 5,00, στους 37 °C.

Ο αναλυτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων U(VI) που δεν δεσμεύτηκαν, έγινε με φασματοφωτομετρική μέθοδο, χρησιμοποιώντας Arsenazo III [9]. Η δέσμευση του μετάλλου προσδιοριζόταν από την διαφορά της αρχικής και της τελικής του συγκέντρωσης.

Αποτελέσματα – Συζήτηση

Η δέσμευση του μετάλλου εκφράστηκε με τα μεγέθη επί τοις εκατό απομάκρυνση, $R(\%)$ και την ποσότητα του προσροφημένου μετάλλου ανά μονάδα μάζας βιοροφητή, q (mg·g⁻¹) :

$$R(\%) = \frac{(C_{\alpha\rho\chi.} - C_{\tau\epsilon\lambda.})}{C_{\alpha\rho\chi.}} \cdot 100$$

$$q = (C_{\alpha\rho\chi.} - C_{\tau\epsilon\lambda.}) \cdot \frac{V}{m}$$

Όπου:

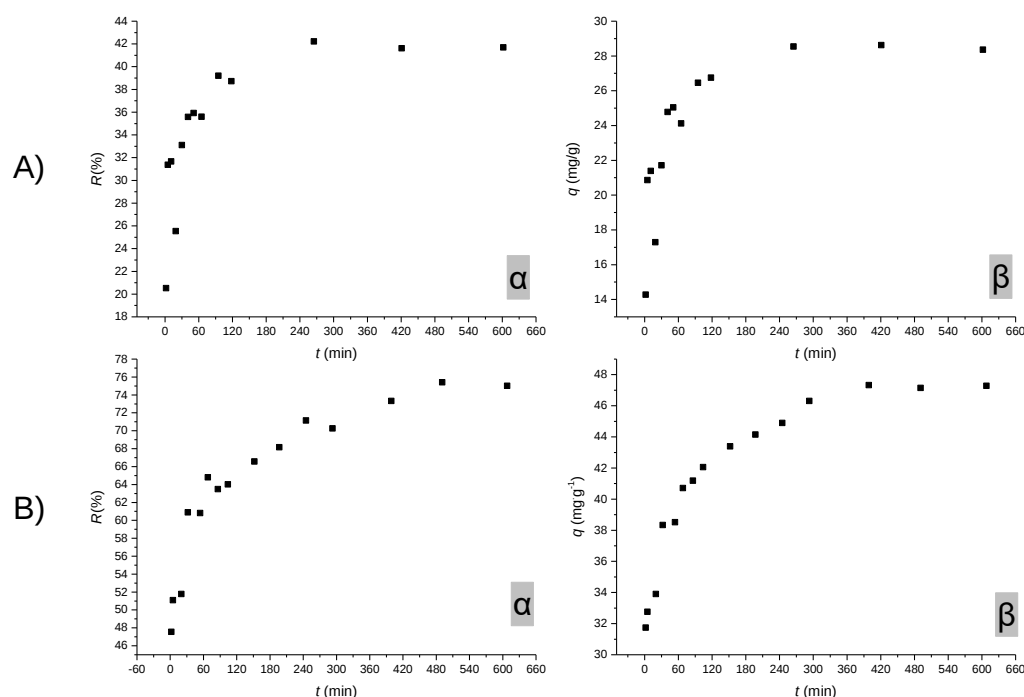
$C_{\alpha\rho\chi.}$: η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (mg·L⁻¹)

$C_{\tau\epsilon\lambda.}$: η τελική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (mg·L⁻¹)

V : ο όγκος του διαλύματος του μετάλλου (L)

m : η μάζα της ξηρής βιομάζας (g)

Στο Σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται κινητικά δεδομένα δέσμευσης U(VI) από το *L. bulgaricus*, χρησιμοποιώντας αρχική συγκέντρωση διαλύματος U(VI) ίση με $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, σε δυο τιμές pH, σε θερμοκρασία 37°C .



Σχήμα 1: Α) Η επί τοις εκατό απομάκρυνση, $R(\%)$, του U(VI) (α) και η ποσότητα του προσροφημένου U(VI), q , (β) από το *L. bulgaricus*, σε pH 1,60. Β) Η επί τοις εκατό απομάκρυνση, $R(\%)$, του U(VI) (α) και η ποσότητα του προσροφημένου U(VI), q , (β) από το *L. bulgaricus*, σε pH 5,00.

Γενικά, φαίνεται η τάση αυξανόμενου του pH να αυξάνεται η ρόφηση του μετάλλου από τον μικροοργανισμό, όπως και ο απαιτούμενος χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας.

Τα κινητικά μοντέλα που εφαρμόζονται στη βιορρόφηση διακρίνονται γενικά σε δυο κατηγορίες:

A) Στα μοντέλα που θεωρούν το φαινόμενο ως χημική αντίδραση, όπως το ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης, Elovich και Διπλής Εκθετικής.

B) Στα μοντέλα που βασίζονται σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όπως το μοντέλο Morris-Weber, τα διαγράμματα Boyd και η Εξίσωση Bahangam's.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν και οι δυο προσεγγίσεις του φαινομένου, εφαρμόζοντας γραμμική ή μη γραμμική παλινδρόμηση, ανάλογα με τον αριθμό των μεταβλητών.

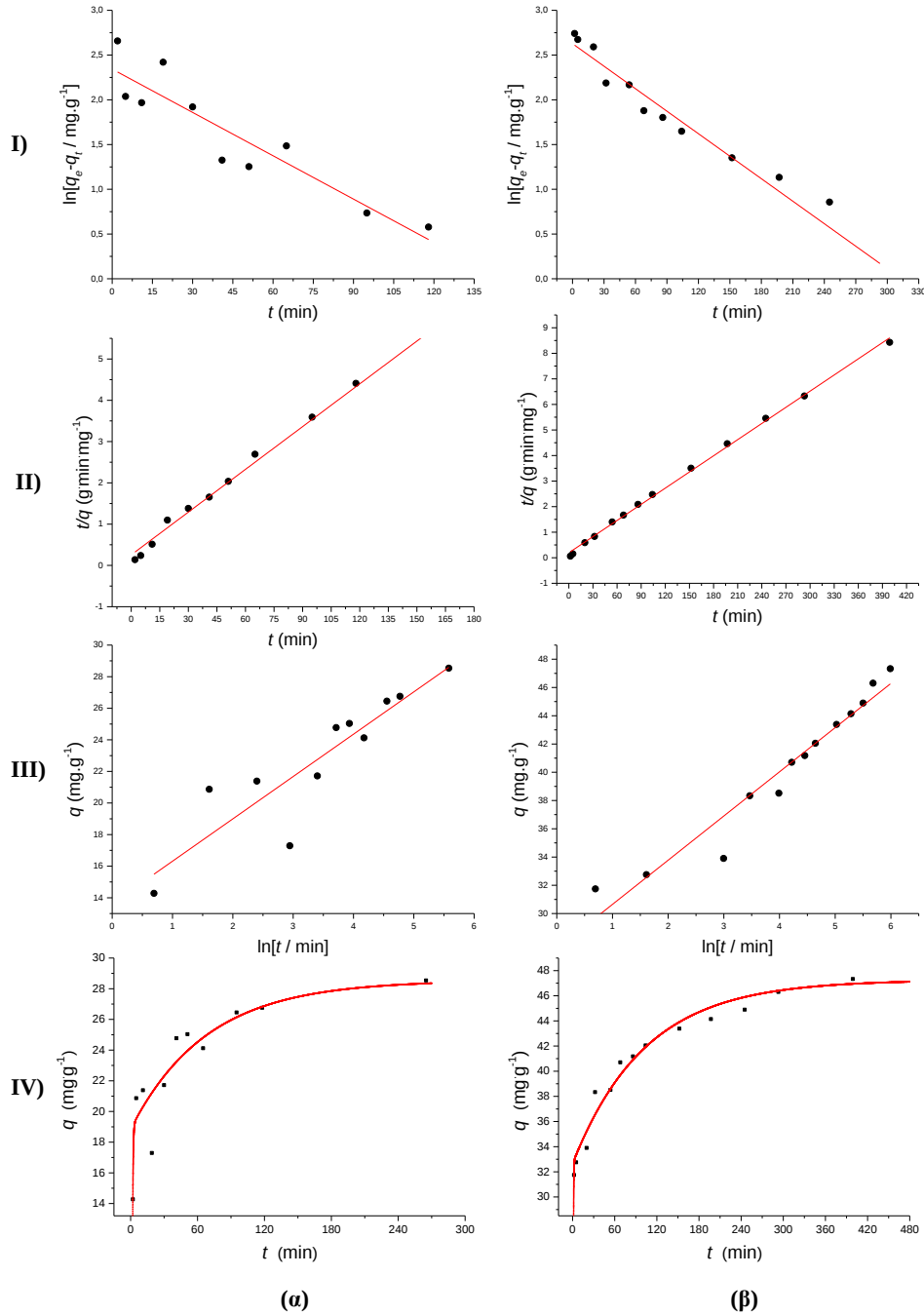
Οι εξισώσεις και οι τιμές των σταθερών του κάθε μοντέλου συνοψίζονται στον Πίνακα 1, ενώ οι αντίστοιχες γραφικές απεικονίσεις προσαρμογής εμφανίζονται στις γραφικές παραστάσεις του Σχήματος 2.

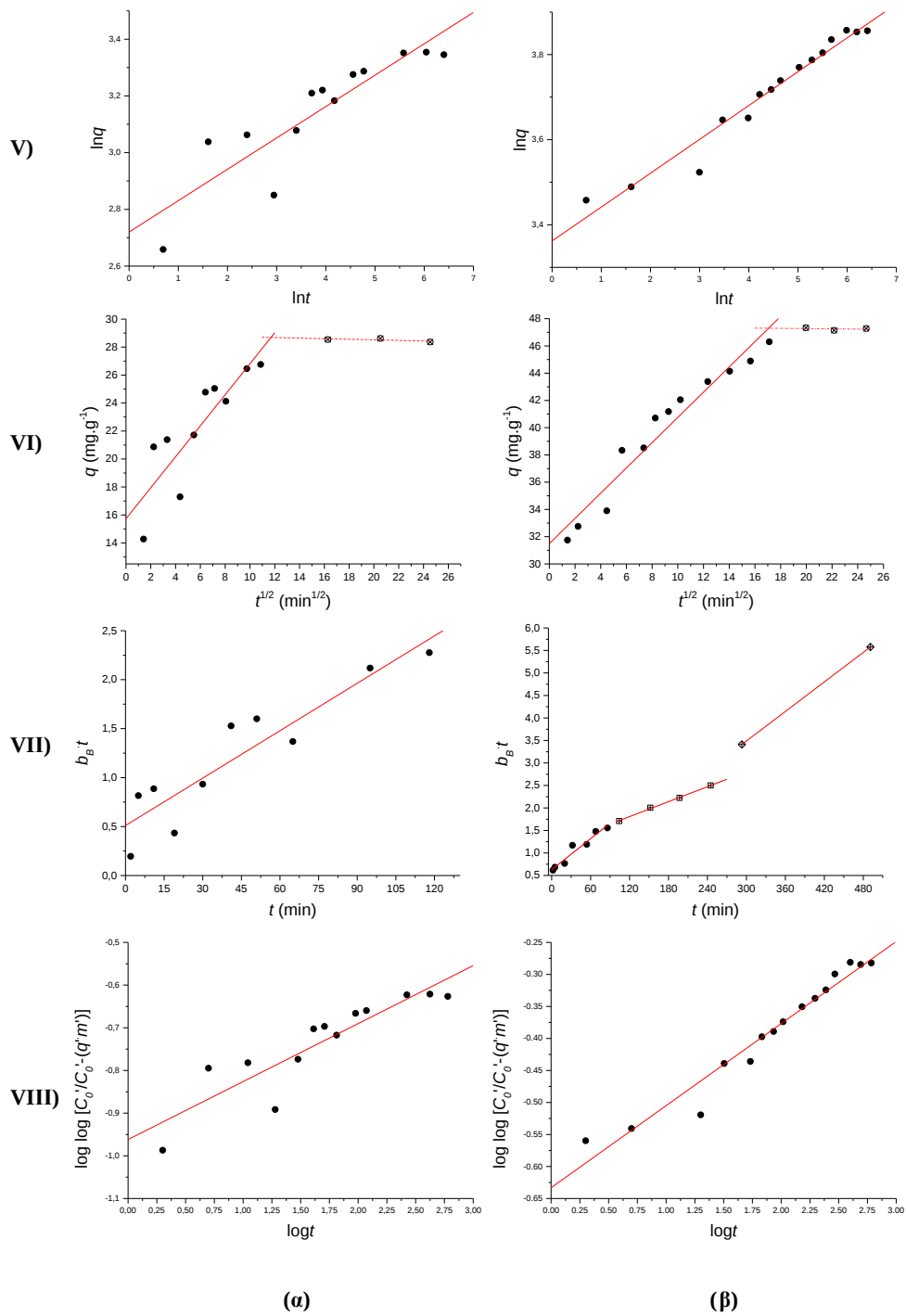
Ως κριτήριο καλύτερης προσαρμογής των μοντέλων χρησιμοποιήθηκε καταρχήν ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης (R^2), και ως αυστηρότερο κριτήριο η κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση $\Delta q(\%)$ ή το μέγεθος RMSE (Root Mean Square Error), που ορίζονται με τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\Delta q(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum [(q_{πειρ} - q_{θεωρ}) / q_{πειρ}]^2}{n-1}} [10], \quad RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{n-2}\right) \cdot \sum_{i=1}^n (q_{θεωρ} - q_{πειρ})^2} [11]$$

όπου $q_{πειρ}$, $q_{θεωρ}$ είναι οι πειραματικές και οι υπολογιζόμενες από το εκάστοτε μοντέλο τιμές της δέσμευσης, q , αντίστοιχα και n είναι ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων.

Το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή στο συντελεστή συσχέτισης (R^2) και την μικρότερη τιμή κανονικοποιημένης τυπικής απόκλισης ($\Delta q(\%)$) ή $RMSE$.





Σχήμα 2: Γραφικές παραστάσεις προσαρμογής των πειραματικών κινητικών δεδομένων: I) στην γραμμική μορφή του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης, II) στην γραμμική μορφή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, III) στην γραμμική μορφή του μοντέλου Elovich, IV) στην εξίσωση της Διπλής Εκθετικής, V) στην τροποποιημένη εξίσωση Freundlich, VI) στο μοντέλο Morris-Weber, VII) στα διαγράμματα Boyd και VIII) στην εξίσωση Bahangam's, για το *L. bulgaricus*, στους 37 °, σε pH 1,60 (α) και 5,00 (β).

Πίνακας 1: Προσαρμογή κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα ρόφησης U(VI) σε *L. bulgaricus*, σε δύο τιμές pH (1,60 και 5,00) και θερμοκρασία 37 °C.

Εφαρμογή μοντέλων κινητικής στα πειραματικά δεδομένα ρόφησης U(VI) σε <i>L. bulgaricus</i>	Μοντέλο - Εξίσωση	Τιμές σταθερών μοντέλου και παραμέτρων, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή του μοντέλου-εξίσωσης	R^2	Δq (%) [*] * ή RMSE αν δηλώνεται
Ψευδο-πρώτης τάξης [12]				
pH = 1,60	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$10^3 \cdot k_1 = 16 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0,83 ₄	85
pH = 5,00	<u>Γραμμική μορφή:</u> $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$	$10^3 \cdot k_1 = 8,4 \text{ min}^{-1}$ $q_e = 14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0,95 ₉	89
Ψευδο-δεύτερης τάξης [12]				
pH = 1,60	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$10^3 \cdot k_2 = 4,7 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_e = 29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0,99 ₇	25
pH = 5,00	<u>Γραμμική μορφή:</u> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	$10^3 \cdot k_2 = 2,3 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_e = 47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0,99 ₈	26
Elovich [13]				
pH = 1,60	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t}$	$10^{-1} \cdot \alpha = 43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $10^2 \cdot \beta = 37 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,79 ₄	9,9
pH = 5,00	<u>Γραμμική μορφή:</u> $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$10^{-3} \cdot \alpha = 21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $10^2 \cdot \beta = 32 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0,93 ₈	3,5
Εξίσωση Διπλής Εκθετικής [14]				
pH = 1,60	$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D_1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D_2} t)$	$D_1 = 24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $10^3 \cdot k_{D_1} = 15 \text{ min}^{-1}$ $10^{-1} \cdot D_2 = 78 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $10 \cdot k_{D_2} = 21 \text{ min}^{-1}$	—	1,6 (*RMSE)
pH = 5,00	<u>Γραμμική μορφή:</u>	$D_1 = 36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $10^3 \cdot k_{D_1} = 10 \text{ min}^{-1}$ $10^{-1} \cdot D_2 = 78 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $10 \cdot k_{D_2} = 28 \text{ min}^{-1}$	—	0,9 (*RMSE)
Τροποποιημένη Εξίσωση Freundlich [15]				
pH = 1,60	$\ln q_t = \ln(k C_o) + \left(\frac{1}{m}\right) \ln t$	$10^3 \cdot k = 90 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}$ $10 \cdot m = 90$ **	0,77 ₈	9,7
pH = 5,00		$10^2 \cdot k = 17 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}$ $m = 12$ **		
			0,95 ₈	2,7

** Όταν το q_t είναι εκφρασμένο σε $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, το C_o σε $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ και το t σε min

Morris & Weber [12]				
pH = 1,60	$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C$	$10 \cdot k_{id} = 11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C = 16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $D_e = 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	0,71 ₀	—
pH = 5,00		$10^2 \cdot k_{id} = 93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ $C = 31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $D_e = 5,9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	0,93 ₇	—
Όπως προκύπτουν από το πρώτο γραμμικό τμήμα				
Διάγραμμα Boyd [12, 16]				
pH = 1,60	$b_B \cdot t = -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$	$10^3 \cdot b_B = 16 \text{ min}^{-1}$ $D_i = 4,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,83 ₄	—
pH = 5,00		$10^3 \cdot b_B = 11 \text{ min}^{-1}$ $D_i = 3,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,92 ₈	—
Όπως προκύπτουν από το πρώτο γραμμικό τμήμα				
Εξίσωση Bahangam's [17]				
pH = 1,60	$\log \log \left(\frac{C'_0}{C'_0 - q'_m} \right) = \log \left(\frac{k_0 m'}{2.303 V} \right) + a \log t$	$10^2 \cdot a = 14^{***}$ $10 \cdot k_0 = 10^{***}$	0,79 ₁	—
pH = 5,00		$10^2 \cdot a = 13^{***}$ $10 \cdot k_0 = 21^{***}$		
*** Όταν το q' είναι εκφρασμένο σε $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, το C'_0 σε $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ και το t σε min			0,95 ₃	—

Από τον Πίνακα 1 και το Σχήμα 2, γίνεται φανερό ότι:

Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης αδυνατεί να προσαρμοστεί επιτυχώς στα πειραματικά δεδομένα και στις δύο τιμές pH.

Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης εμφανίζει υψηλό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης και μικρή κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση και στις δύο τιμές pH. Ως εκ τούτου, το μοντέλο προσαρμόζεται πολύ καλά και στις δύο περιπτώσεις. Γενικά, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης θεωρείται καταλληλότερο στην προσαρμογή πειραματικών δεδομένων δέσμευσης βαρέων μετάλλων σε αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας από ότι το ψευδο-πρώτης τάξης [12]. Επιπλέον, οι προβλεπόμενες από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, μέγιστες δεσμεύσεις, q_e , έχουν τιμή 29 και 47 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, σε pH = 1,60 και 5,00 αντίστοιχα, προσεγγίζοντας πολύ καλά την πειραματικά ευρεθείσα τιμή σε κάθε περίπτωση.

Το μοντέλο Elovich, έχει μικρή κανονικοποιημένη τυπική απόκλιση και στις δύο τιμές pH. Η καλή προσαρμογή του μοντέλου υποδεικνύει χημειορρόφηση [18].

Η προσαρμογή στην εξίσωση της Διπλής Εκθετικής ήταν και στις δύο τιμές pH πολύ καλή, παρέχοντας πολύ μικρές τιμές RMSE. Και στις δύο περιπτώσεις προέκυψε $k_{D2} \gg k_{D1}$, ενώ οι τιμές των D_1 και D_2 ήταν της ίδια τάξης μεγέθους και στις δύο περιπτώσεις [14].

Η προσαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης Freundlich, παρόλο που εμφανίζει μικρό συντελεστή γραμμικής συσχέτισης, έχει μικρή κανονικοποιημένη

τυπική απόκλιση. Συνεπώς, η τροποποιημένη εξίσωσης Freundlich προσαρμόζεται σχετικά καλά στα πειραματικά μας δεδομένα.

Από τη γραφική παράσταση VI (α και β) του Σχήματος 2 (Morris-Weber) και επειδή το πρώτο γραμμικό τμήμα και στις δύο περιπτώσεις δεν διέρχεται από την αρχή των αξόνων, συμπεραίνουμε ότι στο φαινόμενο συνεισφέρει η διάχυση μέσω του διεπιφανειακού λεπτού στρώματος. Όσο μεγαλώνει η τιμή της τεταγμένης επί την αρχή στην αντίστοιχη γραφική παράσταση (15,7 και 31,5 στις δυο τιμές pH), τόσο σημαντικότερη η συνεισφορά της διάχυσης μέσω διεπιφανειακού φιλμ. Οι παράλληλες προς τον άξονα xx' γραμμικές περιοχές των γραφημάτων με μηδενική κλίση, υποδηλώνουν ότι έχει επιτευχθεί φαινόμενη ισορροπία και η διάχυση έχει σταματήσει, σε χρόνους που βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα διαγράμματα q vs t και στις δύο τιμές pH. Από την κλίση του γραμμικού τμήματος κάθε γραφήματος Morris-Weber, εκτιμώνται οι αποτελεσματικοί συντελεστές διάχυσης (effective diffusion coefficient), De , ($2,3 \cdot 10^{-17}$ και $5,9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, σε pH = 1,60 και 5,00 αντίστοιχα), οι τιμές των οποίων υποδεικνύουν και στις δύο περιπτώσεις χημειορρόφηση [19].

Από τη γραφική παράσταση VII (α και β) του Σχήματος 2 (διαγράμματα Boyd), επειδή η καλύτερη ευθεία μεταξύ των σημείων δεν διέρχεται από την αρχή των αξόνων, έχουμε συμμετοχή στο όλο φαινόμενο, διάχυσης μέσω διεπιφανειακού λεπτού στρώματος, και στις δύο περιπτώσεις pH [16]. Όμως, οι υπολογιζόμενες τιμές των συντελεστών διάχυσης Di , δηλ. $4,8 \cdot 10^{-14}$ και $3,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, σε pH = 1,60 και 5,00 αντίστοιχα, δηλώνουν ότι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση και στις δύο περιπτώσεις [20].

Η καλή γραμμική προσαρμογή της εξίσωσης Bahangam's στα πειραματικά δεδομένα, υποδηλώνει ότι η δέσμευση του U(VI) ελέγχεται από την ενδοσωματιδιακή διάχυση [17], σε πλήρη συμφωνία με το μοντέλο Morris-Weber και τα διαγράμματα Boyd. Επιπλέον, σε pH = 1,60 παρατηρείται καλύτερη γραμμική προσαρμογή της εξίσωσης Bahangam's στα πειραματικά δεδομένα, σε πλήρη συμφωνία με το μοντέλο Morris-Weber που έδωσε μικρότερη τεταγμένη επί την αρχή, συνεπώς μεγαλύτερη συνεισφορά της ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Βιβλιογραφία

- [1] G.M Gadd., "Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (I):13–28. 2009.
- [2] W.A. Ahmad, J. Jaapar, and Zahari, M.A.K.M.. *Removal of heavy metals from wastewater*. In Concise Encyclopedia of Bioresource Technology, Ashok Pandey (ed.), Haworth Press Inc, New York, 152–157. 2004.
- [3] Α. Βαλαβανίδης, και Θ. Βλαχογιάννη, *Πράσινη Χημεία και Πράσινη Τεχνολογία. Από τη θεωρία στην πράξη για την προστασία του περιβάλλοντος και την αειφόρο ανάπτυξη*. Αθήνα: Σύγχρονα Θέματα. 2012.
- [4] Ελληνικό Δίκτυο Πράσινης Χημείας. Ανακτήθηκε 10 Σεπτεμβρίου 2017, από <http://www.chemistry.upatras.gr/hgcn/index.php/el>
- [5] G.M. Naja, and B. Volesky, *Metals in the environment: toxicity and sources*. Taylor & Francis and CRC Press, Boca Raton FL. 2009.
- [6] J. Wang, C. Chen, "Biosorbents for heavy metals removal and their future", *Biotechnology Advances*. 27:195–226. 2009.

- [7] B.Volesky, *Sorption and Biosorption*. BV Sorbex Inc., Montreal, Canada. 2003.
- [8] FAO/WHO, 2001. *Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria*. 2001.
- [9] Z. Marczenko, *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*. New York, J. Wiley & Sons. 1986.
- [10] Q. Sun, L. Yang. "The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle". *Water Research*, 37:1535–44. 2003.
- [11] P.K. Neghlani, M. Rafizadeh, F.A. Taromi, "Preparation of aminated polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: comparison with microfibers". *J. Hazard. Mater.* 186: 182–189. 2011.
- [12] P. Kotrba, M. Mackova, and T. Macek, *Microbial biosorption of metals*. 2011.
- [13] F.C. Wu, R.L. Tseng, and R.S. Juang, "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems". *Chem. Eng. J.*, vol. 150, no. 2–3, pp. 366–373. 2009.
- [14] S. Abbasizadeh, A.R. Keshtkar, and M.A. Mousavian, "Preparation of a novel electrospun polyvinyl alcohol/titanium oxide nanofiber adsorbent modified with mercapto groups for uranium(VI) and thorium(IV) removal from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 161–171. 2013.
- [15] H. S. Hassan, M. F. Attallah, and S. M. Yakout, "Sorption characteristics of an economical sorbent material used for removal radioisotopes of cesium and europium," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 286, no. 1, pp. 17–26. 2010.
- [16] M. Zamouche, S. Arris, and M. Bencheikh Lehocine, "Removal of Rhodamine B from water by cedar cone: Effect of calcinations and chemical activation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 3, pp. 1523–1531. 2014.
- [17] V. K. Gupta, I. Ali, and V. K. Saini, "Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry," *Water Res.*, vol. 41, no. 15, pp. 3307–3316. 2007.
- [18] J. Zhang, and R. Stanforth. "Slow Adsorption Reaction between Arsenic Species and Geothite (α -FeOOH): Diffusion or Heterogeneous Surface Reaction Control," *Langmuir* 21, 2895-2901. 2005.
- [19] S. Svilović, D. Rušić, and A. Bašić, "Investigations of different kinetic models of copper ions sorption on zeolite 13X," *Desalination*, vol. 259, no. 1–3, pp. 71–75. 2010.
- [20] J. Ramkumar, S. Chandramouleeswaran, B. S. Naidu, and V. Sudarsan, "Antimony phosphate nanoribbons: Sorbents for uptake of uranyl ion," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 298, no. 3, pp. 1845–1855. 2013.