

حذف زیستی فلز سنگین کبالت از پساب پتروشیمی ماهشهر با استفاده از مخمر *Saccharomyces cerevisiae* سرویزیه

حمیدرضا غفوری طالقانی*⁺

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

محمد امین درویشی

دانشکده مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

چکیده: هدف از این پژوهش حذف فلز سنگین کبالت از پساب پتروشیمی شهید تندگویان واقع در منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر با استفاده از روش زیستی می‌باشد. نخست پساب سنتزی استات کبالت به منظور بهینه سازی پارامترهای pH، دما، زمان تماس و غلظت زیست توده مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای بهینه در فرایند جذب زیستی، برای حذف کبالت، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، دما ۲۵ °C، دوز جذب ۱۰٪ حجمی و pH برابر ۵/۵، تعیین شد. پس از مشخص شدن نقطه بهینه متغیرها، آزمایش‌ها با پساب واقعی شرکت پتروشیمی شهید تندگویان انجام شد. بیشترین درصد حذف ۸۰٪ و بیشترین ظرفیت جذب برابر ۸۸/۲ mg/g به دست آمد. هم‌دماهای جذب گوناگونی از جمله لانگمیر، فروندلیچ، تمکین مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت که بهترین مدل تطبیق یافته با داده‌ها، مدل تمکین بود، همچنین مدل‌های سینتیکی گوناگون برای توصیف داده‌های سینتیکی به کار رفتند که مدل سینتیکی شبه درجه دوم با نتیجه‌ها منطبق بود. مطالعه‌های ترمودینامیکی نشان داد فرایند خود به خودی و گرماگیر است. سرانجام از پساب شرکت پتروشیمی دارد و با توجه به زیست سازگاری فرایند بهترین گزینه برای حذف این آلاینده‌ها به شمار می‌رود.

واژه‌های کلیدی: کبالت؛ جذب زیستی؛ ساکرومایسیس سرویزیه؛ زیست فناوری، پساب پتروشیمی.

KEYWORDS: Cobalt; Biosorption; *Saccharomyces cerevisiae*; Biotechnology; Petrochemical wastewater.

مقدمه

کبالت برای بدن انسان مضر است و اگر مقدار آن در هوای تنفسی از حد مجاز بیش تر باشد، مشکل‌های تنفسی مانند آسم و ذات الریه ایجاد می‌نماید [۲]. در صورتی که گیاهان در خاک آلوده به کبالت رشد کنند، ذره‌های بسیار ریز کبالت در اندام‌هایی از بدن گیاه که

پساب صنایع پتروشیمی به واسطه استفاده از کاتالیست‌ها، دارای مقدارهای زیادی فلزهای سنگین می‌باشند، از همین رو یکی از منابع اصلی آلوده کننده محیط زیست به شمار می‌روند [۱] یکی از فلزهای سنگینی که در پساب پتروشیمی ها یافت می‌شود کبالت است.

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: H.Taleghani@umz.ac.ir

مورد استفاده توسط بشر به شمار می‌رود. اگر چه ساکارومایسیس یک جاذب متوسط می‌باشد ولی به واسطه ویژگی یگانه‌اش در مقایسه با دیگر میکروارگانیسم‌ها، همچنان به عنوان یک مخمر دلخواه در مطالعه‌های جذب می‌باشد. ساکارومایسیس به آسانی در مقیاس بزرگ کشت و با استفاده از فناوری‌های تخمیر ساده و محیط کشت ارزان رشد داده می‌شود و به عنوان مخمر بی‌خطر و ایمن شناخته می‌شود، بنابراین جاذب‌هایی که از این مخمر ساخته می‌شوند می‌تواند به آسانی و به راحتی به کار گرفته شوند [۱۰]. در زمینه جذب زیستی فلزهای سنگین توسط این مخمر پژوهش‌های زیادی انجام شده است. دوناسیمتو و همکاران در سال ۲۰۱۹ میلادی جذب زیستی فلز سنگین مس از پساب با استفاده از مخمر ساکارومایسیس سرویزیه را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها بازده حذف مس را ۷۶٪ و بیشینه ظرفیت جذب را ۴۷۳ mg/g گزارش کردند [۱۱]. فادل و همکاران در سال ۲۰۱۷ میلادی با استفاده از مخمر ساکارومایسیس سرویزیه فلز سنگین منگنز را از منابع آب‌های زمینی حذف کردند. در این پژوهش در شرایط بهینه فرایند، بیش‌ترین میزان ظرفیت جذب ۴۱۳ mg/g به دست آمد [۱۲].

هدف از این پژوهش حذف فلز سنگین کبالت از پساب پتروشیمی با استفاده از مخمر سایکرومایسیس می‌باشد. در واحد CTA پتروشیمی شهید تندگویان واقع در منطقه اقتصادی ویژه ماهشهر به منظور تولید PET از کاتالیست‌هایی استفاده می‌شود که ترکیبی از استات کبالت و استات منگنز است که باعث آلودگی پساب به این فلزها می‌شود. این پتروشیمی واحدی مجزا برای تصفیه پساب دارد و مواد آلی موجود در پساب توسط باکتری‌های بی‌هوازی در یک راکتور و همچنین توسط باکتری‌های هوازی در حوضچه‌های مجزا، جداسازی می‌شود، اما در صورت وجود فلزهای سنگین، راندمان جداسازی این باکتری‌های هوازی و بی‌هوازی به شدت کاهش یافته و باعث می‌شود که مواد آلی و آلاینده‌های این شرکت به دریا سرازیر شود. مطالعه اثر پارامترهای محیطی و آزمایشگاهی مانند pH، دما، زمان تماس و غلظت مخمر مصرفی در پساب پتروشیمی بر میزان جذب و همچنین بررسی هم‌دماهای جذب (لانگمویر، فرنلیچ و تمکین) و محاسبه پارامترهای مربوط به آن‌ها نیز از دیگر اهداف این پژوهش می‌باشد. در ادامه سینتیک و ترمودینامیک جذب نیز به منظور بررسی سرعت فرایند و ترمودینامیک آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

مورد استفاده انسان است، مانند میوه‌ها و دانه‌های گیاه انباشته می‌شود [۳]. خاک‌هایی که در نزدیکی معادن قرار دارند، دارای مقدار زیادی کبالت می‌باشند، بنابراین مصرف چنین گیاهانی توسط انسان سبب بروز آسیب‌های فراوانی می‌شود [۴].

روش‌های حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی شامل فناوری‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی است [۵]. روش‌های جداسازی متداول شامل تبادل یونی، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، صاف‌سازی، فناوری‌های غشایی، تخلیص، جذب سطحی، تبخیر، تصفیه الکتروشیمیایی، تصفیه زیستی و غیره می‌باشند. با این وجود، ترسیب شیمیایی و تصفیه الکتروشیمیایی به ویژه زمانی که غلظت یون فلزی در محلول آبی در بازه‌ی ۱-۱۰۰ mg/L باشد، غیر مؤثر می‌باشد و نیز مقدارهای بالایی از لجن تولید می‌کند که نیازمند تصفیه با مشکل‌های بسیار است. تبادل یون و فناوری‌های غشایی و فرایند جذب سطحی، به هنگام تصفیه مقدارهای زیادی از آب و پساب دارای فلزهای سنگین با غلظت کم، بسیار پرهزینه بوده و استفاده از آن در مقیاس بزرگ با مشکل‌هایی همراه است [۶].

در میان روش‌های گوناگون حذف فلزهای سنگین، روش زیستی به دلیل‌های سازگاری با محیط زیست، هزینه پائین، کارایی بالا، نیاز نداشتن به مواد شیمیایی، امکان احیای جاذب و امکان بازیافت فلز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷]. یکی از روش‌های زیستی حذف فلزهای سنگین جذب زیستی است. در این روش، مواد زیستی مانند باکتری‌ها، مخمرها، جلبک‌ها و باقی‌مانده مواد کشاورزی با ایجاد کمپلکس با فلزهای، به دلیل وجود گروه‌های خاص، منجر به جداسازی انواع فلزهای از محیط‌های آبی می‌شود. مکانیسم عمل جذب زیستی به طور معمول یا مربوط به اتصال شیمیایی بین گروه‌های روی جاذب و یون‌های فلزی (جذب متابولیک) و یا واکنش تبادل یون بخاطر ظرفیت تبادل یونی بالای جاذب است (جذب فیزیکی شیمیایی) [۸].

امروزه جاذب‌های زیستی زیادی برای حذف فلزهای سنگین مورد استفاده قرار گرفته است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان جلبک‌های دریایی مانند ساگارکاسیوم ناتانس^(۲)، باکتری مانند باسیلوس سابتیلیس^(۲)، قارچ مانند ریزوپوس آریزوس^(۳) و مخمر مانند سایکرومایسیس سرویزیه^(۴) را نام برد [۹].

ساکارومایسیس سرویزیه یکی از پرکاربردترین مخمرهای صنعتی

(۱) *Sargassum natans*(۲) *Bacillus subtilis*(۳) *Arrhizus Rhizopus*(۴) *S. cerevisiae*

بخش تجربی

میکروارگانیزم و محیط کشت

در این پژوهش از مخمر سایکرومایسیس سرویزیه (PTCC5010) که از مرکز کلکسیون میکروارگانیزم های صنعتی ایران خریداری شد، استفاده شد. مخمر در محیط کشت استرلیزه به مدت ۴۸ ساعت رشد داده شد. ترکیب درصد محیط کشت بر مبنای گرم بر لیتر عبارت است از: گلوکز ۱۵، عصاره مخمر ۱، MgSO_4 ۲٫۵، KH_2PO_4 ۱، K_2HPO_4 ۰٫۲، $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ۰٫۹. محیط کشت به وسیله اتوکلاو در فشار ۱٫۵ بار و دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه استرلیزه شد.

ویژگی های پساب پتروشیمی

ترکیب درصد فلزها در پساب شرکت پتروشیمی شهید تندگویان شامل Fe_2O_3 ، K_2O ، MgO ، CaO ، Na_2O ، SO_3 ، P_2O_5 به ترتیب ۵۰، ۱۵، ۱۱، ۹، ۸، ۶ و ۱ درصد می باشد. میزان غلظت فلز کبالت فلزها طبق اطلاعات طراحی، باید بین ۱-۵ ppm باشد. در واقعیت طبق نمونه های گرفته شده از پساب، میزان فلز کبالت در بازه ۳-۱۱۰ ppm می باشد.

بازه ی pH پساب بین ۴-۶٫۸، دبی جریان پساب $36/5 \text{ m}^3/\text{h}$ و میزان COD آن ۱۹۲۰۰ PPM می باشد. به منظور افزایش روایی و پایایی پژوهش، چندین مرتبه از پساب نمونه گرفته شده و میزان کبالت آن اندازه گیری شد و برای انجام آزمایش های جذب فلز توسط مخمر به کار گرفته شد.

روش انجام آزمایش

انجام این پژوهش به دو بخش تقسیم بندی شده است. در مرحله اول یک پساب که دارای فلزهای سنگین کبالت می باشد سنتز شد و بهینه سازی شرایط آزمایش در این حالت صورت پذیرفت. مرحله دوم شامل به کارگیری شرایط بهینه مرحله اول در پساب واقعی می باشد. به منظور تهیه پساب سنتزی، از کبالت استات که در زمره کاتالیست های واحد CTA پتروشیمی شهید تندگویان می باشد استفاده شد. این پساب با افزودن ۰٫۵ گرم کبالت استات $(\text{CO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ به یک لیتر آب مقطر، تهیه شد. پساب سنتز شده نخست با افزودن محیط کشت غنی سازی شد و در ادامه ۱۸ میلی لیتر از پساب غنی شده به آن افزوده و استرلیزه شد. در مرحله بعد، ۲ میلی لیتر از محیط کشت با غلظت ۱٫۵ g/L از مخمر به آن تلقیح شد. و به مدت ۶ ساعت درون دستگاه انکوباتور قرار داده شد. سرانجام پساب از صافی غشایی

جدول ۱- بازه ی پارامترهای تاثیرگذار بر حذف فلز کبالت

پارامتر	واحد	بازه ی تغییرها
دما	°C	۲۰-۴۰
pH	-	۳-۶
زمان تماس	دقیقه	۱۰-۱۴۴۰
غلظت زیست توده	درصد حجمی	۱۰-۲۰
غلظت یون فلزی	ppm	۲۹-۹۳

با تخلخل ۰٫۴۵ میکرون عبور داده شد. این پساب در مرحله پایانی به میزان ۱۰۰ برابر رقیق سازی و برای تعیین میزان جذب فلز کبالت توسط دستگاه جذب اتمی مورد ارزیابی قرار گرفت. این مرحله ها برای آزمایش های مربوط به بررسی اثر دما، اثر غلظت زیست توده، غلظت فلز، زمان تماس، و pH با تغییر در این پارامترها با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها انجام شدند.

درصد جداسازی و ظرفیت جذب مخمر

به منظور محاسبه درصد جداسازی یون های فلزی کبالت از پساب سنتزی به وسیله جاذب از معادله (۱) استفاده شد. همچنین ظرفیت جذب جاذب از معادله (۲) به دست می آید [۱۳].

$$\% R_e = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times v \quad (2)$$

که در آن، q_t (mg/g) ظرفیت جذب جاذب در هر لحظه، C_o غلظت اولیه یون های فلزی در محلول، C_e غلظت یون فلزی پس از برقراری تعادل، V حجم اولیه محلول، و m جرم جاذب می باشد.

بررسی سینتیک جذب کبالت توسط ساکرومایسیس سرویزیه

در یک فرایند جذب به منظور درک سازوکار و کارایی فرایند با جزئیات بیشتر، می بایست به مطالعه ی مفاهیم سینتیکی پرداخت. افزون بر ظرفیت جذب، اطلاعات سینتیکی یک جاذب در مقیاس آزمایشی بسیار دارای اهمیت می باشد. با استفاده از تحلیل های سینتیکی می توان ثابت های تعادل و ثابت های سینتیکی را تعیین کرد. با بررسی تعدادی از فرایندهای جذب سطحی در حذف آلاینده ها از محیط، کوشش های در جهت توجیه مکانسیم آن ها انجام گرفته

جدول ۱- معادله‌های سینتیکی مورد بررسی در این مطالعه.

شماره معادله	نمودار	مدل خطی	معادله	مدل سینتیکی
(۳)	$\log(q_e - q_t) \text{ vs } t$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	شبه درجه اول
(۴)	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	شبه درجه دوم
(۵)	$q_t \text{ vs } \ln t$	$q_e = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) \ln t$	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	الوویج

جدول ۲- ویژگی‌های هم‌دمای مورد بررسی.

شماره معادله	نمودار	مدل خطی	مدل غیرخطی	هم‌دما
(۶)	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs } C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	لانگمویر
(۷)	$q_e \text{ vs } \ln C_e$	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	تمکین
(۸)	$\log q_e \text{ vs } \log C_e$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	فرندلیچ

لانگمویر، q_m (mg/g) بیش‌ترین ظرفیت جذب و b (L.mg/g) ثابت لانگمویر، در معادله هم‌دمای تمکین B (J/mol) و A (L/g) ثوابت تمکین و در معادله هم‌دمای فرندلیچ K_F و $(1/n)$ ثابت‌های معادله فرندلیچ می‌باشند

بررسی ترمودینامیکی جذب کبالت توسط سایکرومایسیس سرویزیه

پارامترهای ترمودینامیکی به درک بهتر اثر دما در فرایند جذب سطحی کمک می‌کند. یکی از بزرگ‌ترین تفاوت‌های بین جذب فیزیکی و شیمیایی، مقدار آنتالپی جذب است. سه پارامتر ترمودینامیکی انرژی آزاد استاندارد (ΔG)، آنتالپی استاندارد (ΔH) و آنتروپی استاندارد (ΔS) با استفاده از مطالعه‌های ترمودینامیکی بررسی و تعیین می‌شوند. مقدارهای ΔH و ΔS به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا معادله به دست آمده از نمودار خطی $\ln k_c$ در برابر $1/T$ محاسبه می‌شوند. مقدارهای ΔG را نیز می‌توان با استفاده از معادله‌ی (۱۱) تعیین نمود [۱۴].

$$-\ln K_C = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (۹)$$

$$K_C = \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (۱۰)$$

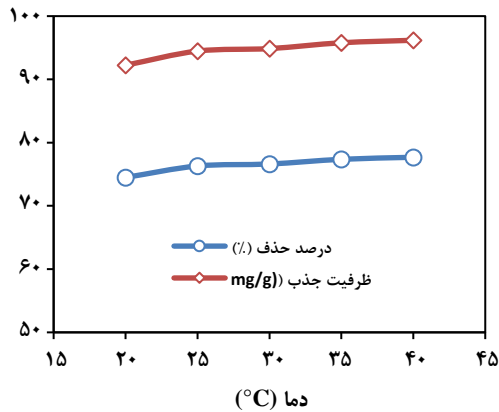
$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (۱۱)$$

که نتیجه‌های این بررسی‌ها در سال‌های اخیر به صورت مدل‌های سینتیکی بسیاری ارایه شده است [۱۴]. جدول ۲ بیانگر رابطه‌ها و چگونگی ترسیم مدل‌های سینتیکی مورد بررسی در این پروژه است. که در آن q_e (mg/g) نشان‌دهنده میزان جذب تعادلی بر واحد جرم جاذب، k_1 (1/min) ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول، k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم، α و β (mg/g) ثابت‌های معادله الوویج هستند.

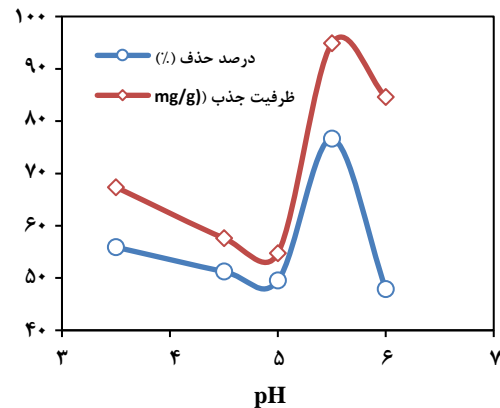
بررسی هم‌دمای جذب کبالت با استفاده از مخمر سایکرومایسیس سرویزیه

به‌طور کلی، منحنی هم‌دمای جذب یک منحنی ارزشمند به منظور توصیف ابقا و یا عبور ماده از محیط متخلخل در دما و pH ثابت است. در طول سال‌ها، تعداد بسیار زیادی از انواع معادلات هم‌دمای جذب ارایه شده که در این مدل‌ها از معیارهای متفاوتی استفاده شده است. هم‌دمای دو مؤلفه‌ای لانگمویر، فرندلیچ و تمکین در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی بهتر هم‌دمای ذکر شده، شکل خطی، غیرخطی و چگونگی ترسیم آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است [۱۵].

در این معادله‌ها q_e (mg/g) و C_e (mg/L) به ترتیب نشان‌دهنده میزان جذب تعادلی و غلظت تعادلی جزء جذب شونده و سایر پارامترها ثابت‌های معادله مربوطه می‌باشد. در معادله هم‌دمای



شکل ۲- اثر دما بر راندمان حذف و ظرفیت جذب فلز کبالت.



شکل ۱- اثر pH بر راندمان حذف و ظرفیت جذب فلز کبالت.

نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، اثر متغیرهای عملیاتی pH، دما، زمان تماس و غلظت مخمر بر میزان حذف فلز کبالت مورد بررسی قرار گرفته است. میزان نمونه‌ها پیش و پس و بعد از انجام آزمایش‌ها، اندازه‌گیری شد و میزان جذب فلز کبالت بر اساس mg/g در نظر گرفته شد و بهترین شرایط عملیاتی تعیین شد.

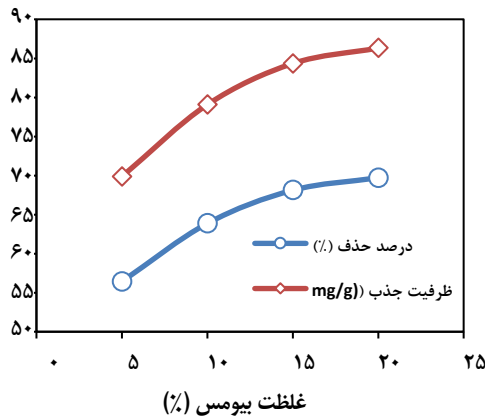
اثر pH محلول بر روی میزان جذب یون‌های کبالت توسط مخمر

اثر پنج pH گوناگون شامل ۳/۵، ۴/۵، ۵، ۵/۵ و ۶ بر روی میزان جذب یون‌های کبالت توسط مخمر مورد بررسی قرار گرفت. وابستگی جذب فلز به pH می‌تواند به نوع و حالت یونی گروه‌های عاملی موجود روی سطح جامد و نوع گونه حاضر در محلول وابسته باشد. تعامل گروه کربوکسیل و گروه‌های عاملی با یون آمینی به میزان پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی دیواره سلول وابسته است که این خود نیز به pH محلول وابسته است. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود در pH برابر ۳/۵ میزان جذب کم بوده و با افزایش pH تا ۵ میزان جذب همچنان روند کاهشی دارد. با افزایش pH، گروه‌های عاملی پروتون خود را از دست می‌دهند و محل‌های باردار منفی تشکیل می‌دهند. از pH برابر ۵ تا pH برابر ۵/۵ روند جذب با یک شیب تندی افزایش پیدا می‌کند، در pH بالاتر از ۵/۵ یون‌های کبالت به دلیل بالا بودن غلظت یون‌های OH⁻ رسوب می‌کنند و در pH برابر ۵/۵ تا ۶ دوباره کاهشی می‌شود. در pH پایین، لیگاندهای دیواره سلول به یون‌های هیدرونیوم (H₃O⁺) نزدیک می‌شوند که کاتیون‌ها را در دسترس لیگاندها به عنوان نتیجه‌ای از نیروی دافعه، قرار می‌دهد و با کاهش pH این نیروی دافعه

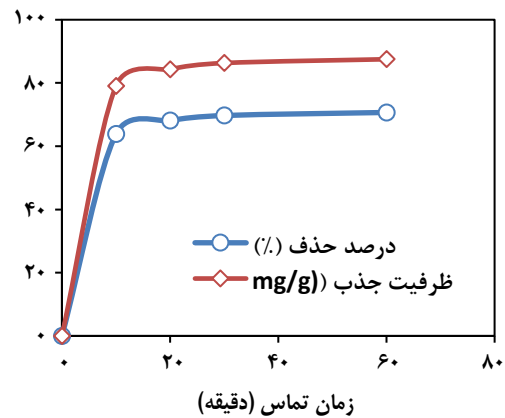
قوی‌تر می‌شود [۱۶]. به عبارت دیگر، در pH پایین برخی از محل‌های اتصال به کاتیون‌های دو ظرفیتی Co²⁺ دسترسی ندارند. بنابراین pH برابر ۵/۵ که یک مقدار متوسط است بهترین pH در بین آزمایش‌های انجام شده برای جذب کبالت، توسط سلول‌های مخمر ساکرومایسیس سرویزیه می‌باشد. پژوهشی در سال ۲۰۰۸ میلادی نشان داد که ظرفیت جذب مخمر ساکرومایسیس سرویزیه با فلز کادمیوم همراه با افزایش pH بیشتر می‌شود و در pH معادل ۵ به بیش‌ترین میزان جذب می‌رسد و در pH بالاتر از pH بهینه، میزان جذب کاهش می‌یابد [۱۷]. در پژوهشی دیگر تأثیر سه pH گوناگون ۲، ۴ و ۶ بر جذب مس توسط مخمر ساکرومایسیس سرویزیه آماده‌سازی شده توسط سود، بررسی شد و pH معادل ۶ به عنوان pH بهینه گزارش شد [۱۸]. پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۴ میلادی نشان داد که ظرفیت جذب مخمر ساکرومایسیس سرویزیه با یون‌های اورانیل در pH معادل ۴/۵ بیش‌ترین مقدار را دارد [۱۹].

اثر دما بر روی میزان جذب یون‌های کبالت

اثر پنج دما شامل ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سلسیوس در pH معادل ۵/۵، بر حذف فلز کبالت مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود با افزایش دما میزان جذب اندکی افزایش می‌یابد. در دمای ۲۰ درجه سلسیوس درصد حذف ۷۴/۴٪ و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس ۷۷/۶٪ می‌باشد. ولی با توجه به هزینه بالای افزایش دمای محلول، آزمایش‌ها دمای محیط یعنی ۲۵ سلسیوس انجام شد. در پژوهشی حذف یون اورانیل توسط مخمر ساکرومایسیس سرویزیه در چهار دما شامل ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت که نشان داد که بیش‌ترین



شکل ۴- تأثیر غلظت زیست توده بر میزان حذف فلز کبالت



شکل ۳- تأثیر زمان تماس مخمر بر میزان جذب فلز کبالت.

جذب کبالت افزایش می‌یابد و همچنین نشان دادند که ۹۰٪ جذب فلزات مس و کبالت در همان ۱۰ دقیقه اول رخ می‌دهد و زمان تعادلی جذب ۱۲۰ دقیقه می‌باشد [۲۳].

اثر غلظت مخمر بر روی میزان جذب یون کبالت

تأثیر غلظت جاذب بر میزان جذب در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش غلظت جاذب میزان حذف و نیز ظرفیت جذب یون کبالت افزایش یافت. بنابراین می‌توان این پارامتر را یکی از پارامترهای مؤثر در جذب یون کبالت دانست. با افزایش غلظت جاذب نقطه‌های فعال که توانایی جذب یون‌های آلودگی را دارند افزایش می‌یابند. در پژوهشی جذب بیولوژیک مس و منگنز توسط ساکرومایسیس سرویزیه مورد بررسی قرار گرفت و با افزایش غلظت مخمر ساکرومایسیس سرویزیه میزان جذب فلز منگنز افزایش یافت [۲۴]. کرونا و همکاران جذب انتخابی سلنیوم و آنتیموان را توسط مخمر ساکرومایسیس سرویزیه در شرایط 37°C و pH معادل ۱۰ و زمان تماس ۳۰ دقیقه مورد بررسی و مطالعه قرار دادند که با افزایش غلظت مخمر میزان جذب افزایش یافت [۲۵]. پارواتی و همکاران جذب منگنز توسط جذب فلز منگنز توسط *آسپیریلوس نایجر* و *ساکرومایسیس سرویزیه* را مورد مطالعه قرار دادند که با افزایش غلظت زیست توده میزان جذب نیز افزایش می‌یابد [۲۱].

جذب کبالت با پساب واقعی

همان‌گونه که اشاره شد در این پژوهش هدف اصلی، حذف فلز سنگین کبالت با استفاده از روش جذب زیستی و نیز بهینه‌سازی

ظرفیت جذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس رخ می‌دهد [۱۸]. پارک و همکاران جذب کادمیوم توسط دو گونه از ساکرومایسیس - سرویزیه در دمای ۵ تا ۵۵ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که با افزایش دما میزان جذب برای هر دو گونه از مخمر افزایش یافته است [۲۰].

اثر زمان تماس بر روی میزان جذب یون‌های کبالت

اثر زمان تماس مخمر بر میزان حذف فلز کبالت در بازه ۱۰-۷۲ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود با افزایش زمان تماس، میزان جذب فلز توسط مخمر افزایش می‌یابد. جذب یون‌های کبالت در ۳۰ دقیقه اول بسیار تند صورت گرفته است و پس از حدود ۶۰ دقیقه سامانه به حالت تعادل رسیده است. دلیل اصلی افزایش میزان جذب با گذشت زمان را می‌توان در افزایش احتمال برخورد یون‌های فلزی با نقاط فعال روی جاذب دانست.

پارواتی و همکاران جذب فلز منگنز توسط *آسپیریلوس نایجر* و *ساکرومایسیس سرویزیه* را مورد مطالعه قرار دادند و زمان تماس تعادلی را به ترتیب، ۶۰ و ۲۰ دقیقه گزارش نمودند [۲۱]. از میر و همکاران جذب زیستی کادمیوم، مس، نیکل، منگنز و روی را از محلول آبی توسط باکتری‌های گرمادوست مورد مطالعه قرار دادند و بیش‌ترین ظرفیت جذب منگنز در شرایط دمای ۷۰ درجه سلسیوس و pH معادل ۵، در زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. در زمان تماس‌های بیش‌تر از ۶۰ دقیقه میزان جذب ثابت باقی ماند [۲۲]. اکبری و همکاران در مطالعه خود در مورد جذب زیستی مس و کبالت توسط جلبک قهوه‌ای *C. indica*، دیدند که با افزایش زمان تماس، میزان

پارامترهای سه مدل سینتیکی به همراه مقادیرهای R^2 برای جذب کبالت در جدول ۵ نشان داده شده است. در میان مدل‌های مطالعه شده، مقدار q_{exp} با مقدار به دست آمده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تطابق بیشتری دارد. تابعیت از معادلات درجه دوم بیانگر این است که فرایند جذب وابسته به غلظت جذب‌شونده می‌باشد. زیرا معادله شبه درجه دوم به طور عموم بر پایه ظرفیت جذب پایه‌گذاری شده است. در پژوهش/زمیر و همکاران که جذب زیستی کادمیوم، مس، نیکل، منگنز و روی از محلول آبی توسط باکتری‌های گرمادوست مورد مطالعه قرار گرفت، دو مدل سینتیکی درجه اول و درجه دوم مورد استفاده قرار گرفت که بیش‌ترین میزان مطابقت در جذب منگنز در مدل سینتیکی درجه دوم دیده شد [۲۲].

جیالامویدیس و همکاران طی مطالعه‌های خود در مورد سینتیک جذب زیستی منگنز از محلول آبی، چهار مدل سینتیکی شامل مدل سینتیکی درجه اول و دوم و ویج و نفوذ درون ذره‌ای را مورد بررسی قرار دادند و بیش‌ترین میزان مطابقت را با مدل درجه دوم گزارش کردند [۲۶]. در پژوهش‌های اکبری و همکاران بر روی جذب زیستی دو فلز کبالت و مس توسط جلبک قهوه‌ای، سه مدل سینتیکی درجه اول و درجه دوم و وبر-موریس برای جذب فلزات کبالت و مس بررسی شد. آن‌ها نیز بیش‌ترین مطابقت جذب را در مدل سینتیکی درجه دوم دیدند [۲۳].

مطالعه‌های هم‌دمای جذب

توانایی جذب فلزات سنگین با استفاده از مدل‌های هم‌دمای جذب بیان می‌شود. با توجه به مدل لانگمویر بیشینه ظرفیت جذب برای کبالت ۱۹۸/۶ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. ضریب فرندلیچ (n) باید دارای مقدارهایی باشد که در بازه‌ی ۱-۱۰ قرار گیرد تا به صورت جذب مطلوب شناخته شود و با توجه به n به دست آمده (۱/۳۶۷) از برآزش مدل فرندلیچ بر داده‌های جذب می‌توان چنین نتیجه‌گیری نمود که جذب یون‌های کبالت توسط مخمر از مطلوبیت خوبی برخوردار است. با توجه به جدول ۶ جذب یون‌های کبالت توسط مخمر ساکرومایسیس سرویزیه با دوز هم‌دمای فرندلیچ و تمکین تطابق خوبی دارد. البته با توجه به ضریب R^2 با هم‌دمای تمکین مطابقت بیش‌تری دارد.

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۴ میلادی برای جذب زیستی یون فلزات منگنز و آلومینیوم از محلول آبی انجام شد، سه مدل هم‌دمای جذب، هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیچ و BET مورد بررسی قرار گرفت. مدل لانگمویر با ضریب همبستگی $R^2=0.93$

جدول ۴- میزان جذب کبالت در پساب شرکت پتروشیمی تندگویان.

ظرفیت جذب (mg/g)	درصد حذف (%)	C_e (ppm)	C_0 (ppm)
۳۱٫۵	۸۰	۶	۳۰
۵۶٫۶	۷۸٫۱	۱۲	۵۵
۶۹٫۷	۷۶٫۸	۱۶	۶۹
۸۱٫۶	۷۶٫۵	۱۹	۸۱
۸۸٫۲	۷۲٫۱	۲۶	۹۳

جدول ۳- مدل‌های سینتیکی جذب کبالت

مدل سینتیکی شبه درجه اول	k_1 (min ⁻¹)	۰٫۰۰۳۲۲
	q_e (mg.mg ⁻¹)	۵٫۰۷
	R^2	۰٫۸۲۸
مدل سینتیکی شبه درجه دوم	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	۰٫۰۰۳۶۶
	q_e (mg.mg ⁻¹)	۹٫۰۹
	R^2	۰٫۹۹۹۸
مدل سینتیکی ویج	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	۱۳۵۶۶٫۵
	β (mg.g ⁻¹)	۰٫۲۵۵۸
	R^2	۰٫۸۱۵

فرایند می‌باشد. در مرحله اول از پساب سنتزی استات کبالت برای پی بردن به پارامترهای بهینه استفاده شد و آزمایش‌ها به روش تک متغیره صورت پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد شرایط بهینه به صورت، دما ۲۵ درجه سلسیوس، pH برابر ۵/۵، درصد حجمی زیست توده برابر ۲۰٪ و زمان تماس ۳۰ دقیقه می‌باشد. پس از انجام آزمایش‌ها با پساب سنتزی و بهینه سازی شرایط، آزمایش‌های حذف با پساب واقعی که از شرکت پتروشیمی شهید تندگویان گرفته شده است، انجام شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود مخمر توانایی بالایی در جذب فلز از پساب واقعی از خود نشان داده است.

مطالعه‌های سینتیکی جذب کبالت

یکی از مهم‌ترین فاکتورها برای طراحی سامانه جذب، پیش‌بینی فرایند سرعت جذب می‌باشد که توسط سینتیک سامانه کنترل می‌شود. سینتیک جذب به ویژگی فیزیکی و شیمیایی ماده جذب شونده بستگی دارد که مکانیسم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

فردلیج و تمکین ارزیابی شدند که ضریب همبستگی برای منگنز به ترتیب ۰/۹۸۹، ۰/۹۷۵ و ۰/۹۵۷ مشخص شد که مدل لانگمویر برای جذب منگنز مطابقت بهتری نسبت به مدل‌های دیگر داشته است و بیشترین میزان جذب در مدل لانگمویر ۱۰/۶۱ mg/g گزارش شد [۱۲۷]. در پژوهش‌های پارواری و همکاران تنها همدمای فردلیج ارزیابی شد که ضریب همبستگی برای آسپیریلوس نایجر و ساکرومایسیس سرویسیه به ترتیب ۰/۹۱۸۸ و ۰/۹۵۰۳ گزارش شد [۲۱].

مطالعات ترمودینامیکی برای جذب کبالت

با توجه به جدول ۷ مقادیر منفی پارامتر ΔG نشان می‌دهد که فرایند حذف کبالت توسط مخمر، از لحاظ استوکیومتری امکان‌پذیر بوده و خودبخودی انجام خواهد گرفت. همچنین با افزایش دما میزان خودبخودی بودن فرایند جذب افزایش می‌یابد. مقادیر مثبت پارامتر ΔH نشان می‌دهد که فرایند مورد نظر گرماگیر بوده و با افزایش دما میزان جذب بالا خواهد رفت. مقادیر مثبت ΔS بیانگر افزایش بی‌نظمی است که نشان می‌دهد که راندمان با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرایند جذب افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که زیست توده سایکرومایسیس سرویسیه ظرفیت خوب و بازده بالایی برای حذف فلز سنگین کبالت از پساب پتروشیمی ماهشهر دارد. همچنین پارامترها و متغیرهای گوناگونی از جمله دما، pH، زمان تماس و غلظت زیست توده بر این فرایند اثر گذار است که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی نشان داد مدل سینتیکی شبه درجه دوم و همدمای تمکین برای جذب فلز کبالت بیشترین مطابقت را دارد. بیشترین ظرفیت جذب فلز کبالت ۸۸/۲ mg/g بوده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۴

جدول ۶ - ثابت‌های همدمای جذب در پساب شرکت پتروشیمی تندگویان.

مقدارهای ثابت‌ها	پارامتر	مدل
۱۹۸/۶	q_{max} (mg/g)	لانگمویر
۰/۰۳۳	b	
۰/۹۲۹	R^2	
۸/۸۹	K_f	فردلیج
۱/۳۶۷	n	
۰/۹۴۸	R^2	
-۴۰/۹۲	a	تمکین
۹۲/۴۸	b	
۰/۹۸۶	R^2	

جدول ۷ - پارامترهای ترمودینامیکی جذب کبالت توسط مخمر.

T (K)	ΔG (Kj.mol ⁻¹)	ΔS (Kj.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH (Kj.mol ⁻¹)
۲۹۳/۱۵	-۳/۲۸	۰/۰۳۳	۶/۲۹
۲۹۸/۱۵	-۳/۵۸		
۳۰۳/۱۵	-۳/۶۸		
۳۰۸/۱۵	-۳/۸۵		
۳۱۳/۱۵	-۳/۹۶		

و بیشترین ظرفیت جذب منگنز ۱۸/۸۸ میلی‌گرم بر گرم جاذب گزارش شد [۲۷]. در پژوهش جیالامویدیس و همکاران بیشینه ظرفیت جذب منگنز در مدل لانگمویر توسط جاذب سودوموناس برابر با ۱۰۹ mg/g، توسط زایلوسوس برابر با ۵۹ mg/g و توسط تریسپورا برابر با ۴۰ mg/g به دست آمد [۲۶]. پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۱ میلادی، حذف روی و کادمیوم و منگنز از محلول آبی توسط ساقه ذرت مورد بررسی قرار داد و همدمای جذب لانگمویر،

مراجع

- [1] Hasan R., Chong C.C., Setiabudi H.D., Synthesis of KCC-1 Using Rice Husk Ash for Pb Removal from Aqueous Solution and Petrochemical Wastewater, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **14(1)**: 196-204 (2019).

- [2] Keegan G.M., Learmonth I.D., Case C., [A Systematic Comparison of the Actual, Potential, and Theoretical Health Effects of Cobalt and Chromium Exposures from Industry and Surgical Implants](#), *Crit. Rev. Toxicol.*, **38(8)**: 645-674 (2008).
- [3] Araissi M., Elaloui E., Moussaoui Y., [The Removal of Cadmium, Cobalt and Nickel by Adsorption with Na-Y Zeolite](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)* **39(5)**: 169-179 (2020).
- [4] Zhuang S., Wang J., [Removal of Cobalt Ion from Aqueous Solution Using Magnetic Graphene Oxide/Chitosan Composite](#), *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **38(s1)**: S32-S41 (2019).
- [5] Haq Nawaz B., Rubina K., Muhammad Asif H., [Biosorption of Pb\(II\) and Co\(II\) on Red Rose Waste Biomass](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30(4)**: 81-87 (2011).
- [6] Wu S.H., Pendleton P., [Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **243(2)**: 306-315 (2001).
- [7] Sana S., Roostaazad R., Yaghmaei S., [Biosorption of Uranium \(VI\) from Aqueous Solution by Pretreated Aspergillus Niger Using Sodium Hydroxide](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **34(1)**: 65-74 (2015).
- [8] He J., Chen J.P., [A Comprehensive Review on Biosorption of Heavy Metals by Algal Biomass: Materials, Performances, Chemistry, and Modeling Simulation Tools](#), *Bioresour. Technol.*, **160**: 67-78 (2014).
- [9] Ayangbenro A., Babalola O., [A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents](#), *Int. J. Env. Res. Public Health*, **14(1)**: 94 (2017).
- [10] Amirnia S., Ray M.B., Margaritis A., [Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions Using Saccharomyces Cerevisiae in a Novel Continuous Bioreactor–Biosorption System](#), *Chem. Eng. J.*, **264**: 863-872 (2015).
- [11] do Nascimento J.M., de Oliveria J.D., Rizzo A.C.L., Leite S.G.F., [Biosorption Cu \(II\) by the Yeast Saccharomyces Cerevisiae](#), *Biotechnology Reports*, **21**: e00315 (2019).
- [12] Fadel M., Hassanein N.M., Elshafei M.M., Mostafa A.H., Ahmed M.A., [Biosorption of Manganese from Groundwater by Biomass of Saccharomyces Cerevisiae](#), *Hbrc Journal*, **13(1)**: 106-113 (2017).
- [13] Kheshtzar I., Ghorbani M., Pashai Gatabi M., Soleimani Lashkenari M., [Facile Synthesis of Smartaminosilane Modified-SnO₂/Porous Silica Nanocomposite for High Efficiency Removal of Lead Ions and Bacterial Inactivation](#), *J. Hazard. Mater.*, **359**: 19-30 (2018).
- [14] Ali R.M., Hamad H.A., Hossein M.M., Malash G.F., [Potential of Using Green Adsorbent of Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions: Adsorption Kinetics, Isotherm, Thermodynamic, Mechanism and Economic Analysis](#), *Ecol. Eng.*, **91**: 317-332 (2016).
- [15] Kırbıyık Ç., Pütün A.E., Pütün E., [Comparative Studies on Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions by Biosorbent, Bio-Char and Activated Carbon Obtained from Low Cost Agro-Residue](#), *Water Sci. Technol.*, **73(2)**: 423-436 (2016).

- [16] Zhou J., Zn Biosorption By *Rhizopus Arrhizus* and Other Fungi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*,
- [17] Ghorbani F., Younesi H., Ghasempouri S.M., Zinatizadeh A.A., Amini M., Daneshi A., Application of Response Surface Methodology for Optimization of Cadmium Biosorption in an Aqueous Solution by *Saccharomyces Cerevisiae*, *Chem. Eng. J.*, **145(2)**: 267-275 (2008).
- [18] Dhankhar R., et al., *Saccharomyces Cerevisiae*: A Potential Biosorbent for Biosorption of Uranium, *International Journal of Engineering Science and Technology*, **3(6)** (2011).
- [19] Peyvandi, S., Faghihian, H., Biosorption of Uranyl Ions from Aqueous Solution by *Saccharomyces Cerevisiae* Cells Immobilized on Clinoptilolite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **301(2)**: 537-543 (2014).
- [20] Park, J.K., Lee, J.W., Jung, J.Y., Cadmium Uptake Capacity of Two Strains of *Saccharomyces Cerevisiae* Cells. *Enzyme Microb. Technol.*, **33(4)**: 371-378 (2003).
- [21] Parvathi K., Kumar R.N., Nagendran R., Biosorption of Manganese by *Aspergillus Niger* and *Saccharomyces Cerevisiae*, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **23(5)**: 671-676 (2007).
- [22] Özdemir S., Kilinc E., Poli A., Nicolaus B., Güven K., Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from Aqueous Solutions by Thermophilic Bacteria, *Geobacillus Toebii* Sub. Sp. *Decanicus* and *Geobacillus Thermoleovorans* Sub. Sp. *Stromboliensis*: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chem. Eng. J.*, **152(1)**: 195-206 (2009).
- [23] Akbari M., Hallajisani A., Keshtkar A.R., Shahbeig H., Ghorbanian S.A., Equilibrium and Kinetic Study and Modeling of Cu (II) and Co (II) Synergistic Biosorption from Cu (II)-Co (II) Single and Binary Mixtures on Brown Algae *C. Indica*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3(1)**: 140-149 (2015).
- [24] Meitei M.D., Prasad M.N.V., Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela Polyrrhiza* (L.) *Schleiden*: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Ecol. Eng.*, **71**: 308-317 (2014).
- [25] Pérez-Corona T., Madrid Y., Cámara C., Evaluation of Selective Uptake of Selenium (Se (IV) and Se (VI)) and Antimony (Sb (III) and Sb (V)) Species by Baker's Yeast Cells (*Saccharomyces cerevisiae*). *Anal. Chim. Acta*, **345(1-3)**: 249-255 (1997).
- [26] Gialamouidis D., Mitrakas M., Liakopoulou-Kyriakides M., Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies on Biosorption of Mn (II) from Aqueous Solution by *Pseudomonas* sp., *Staphylococcus Xylosus* and *Blakeslea Trispora* Cells, *J. Hazard. Mater.*, **182(1-3)**: 672-680 (2010).
- [27] SO K., SO O., SA B., Biosorption of Manganese (II) and Aluminium (III) Ions from Aqueous Solution by Immobilized *Trichoderma Asperellum* BHU216. (2014).