فصل چهارم

روشهای حذف فلزات سنگین از محلول های آبی

در سال های اخیر استفاده از روش های زیست شناختی و به کارگیری میکروارگانیسم ها جهت پاکسازی آلاینده های محیطی از جمله فلزات سنگین مورد توجه ویژه قرار گرفته است. از آنجا که فلزات سنگین در طبیعت ازبین نمی روند، نیاز به تکنولوژی هایی است که آن ها را حذف و از پساب جدا کند . روش های حذف فلزات سنگین از پساب از لحاظ منشا حیاتی به دو دسته بیوتیک (روش هایی که منشا حیاطی دارند) و آبیوتیک (روش هایی که منشا حیاتی ندارند) تقسیم می شوند.
از جمله روشهای آبیوتیک فرایندهایی مانند جذب، ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، الکترو دیالیز، تبخیر ، رسوب دهی و اسمز معکوس هستند.

اما این روش ها، وقتی غلظت مجاز فلز سنگین در پساب کم باشد (کمتر از ۱ mg/L) مؤثر نبوده و بسیار گران هستند. جذب زیستی فلزات سنگین، یک تکنولوژی نسبتاً جدید برای تصفیه ی پساب های صنعتی است و هدف از آن، حذف فلزات سمی و پاک سازی محیط زیست و همچنین بازیافت فلزات با ارزش است. از مزایای مهم تکنولوژی جذب زیستی، می توان به مؤثر بودن آن در کاهش غلظت یون های فلز سنگین به مقادیر بسیار پایین، قابلیت تولید مجدد جاذب، عدم تولید لجن، امکان بازیافت فلز و استفاده از مواد جاذب زیستی ارزان مثل جلبک های طبیعی که به وفور یافت می شوند، اشاره کرد.

این روش یک فناوری نوظهور و مقرون به صرفه است که به شدت با فناوری های موجود و در دسترس مانند تبادل یونی، اسمز معکوس و استفاده از کربن فعال شده رقابت می کند؛ زیرا خصوصیات کلیدی از قبیل کم هزینه بودن، کارایی بالا، قابلیت احیای میکروارگانیسم ها، عدم نیاز به افزودن مواد مغذی، امکان استخراج فلزات سنگین از ساختار میکروارگانیسم و به حداقل رساندن لجن حاوی مواد شیمیایی، این فرایند را از سایر روش ها متمایز کرده است از آنجا که میکروارگانیسم ها، دوست دار محیط زیست، دارای رشد سریع و ظرفیت جذب و راندمان بالا هستند، در فرآیند های حذف فلزات سنگین از توانایی آنها در جذب فلزات استفاده می کند . در ادامه به بحث در مورد انواع روشهای حذف فلزات سنگین از پساب و مقایسه آنها می پردازیم.

روشهای مختلفی برای حذف یون های فلزی وجود دارد که می توان به دو دسته ی کلی روشهای فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی نمود.

۴-۱-روش های فیزیکی

صافی های غشایی[1] : از معایب این روش تولید لجن و افت فشار می باشد.

تبخیر[2] : از معایب این روش این است که فلز به صورت انتخابی از محلول جدا نمی شود، بالا بودن هزینه های ثابت و عملیاتی و هم چنین وقت گیر بودن آن نیز می باشد.

[1] Membrane Filtration
[2] Evaporation

جذب سطحی[1] : معمولا به کمک کربن فعال صورت می گیرد که از معایب این روش قیمت بالای جاذب و همچنین هزینه احیای و کاهش ظرفیت جذب و وزن جاذب پس از مصرف است.

اسمز معکوس[2] : برای حذف یون های فلزی از پساب های رقیق با کمک غشا نیمه تراوا است. که این عمل در فشاری بیش از فشار اسمزی صورت می گیرد. عیب این روش هزینه بالای آن است.

۴-۲-روش های شیمیایی

الکترو دیالیز[3] : با بکارگیری از پتانسیل الکتریکی، کاتیون ها و آنیون های موجود در محلول به سوی الکترود ها حرکت می کنند. در این روش امکان تشکیل هیدروکسید های فلزی وجود دارد.

ترسیب شیمیایی [4]: این روش با افزودن عوامل رسوب دهنده مانند زاج سفید ، آهک، نمک های آهن و ... انجام می شود. و برای حذف فلزات سنگین با غلظت بالا و برخی نمک های فلزی که در آب حل نمی شوند استفاده می شود. در این روش هزینه های ثابت کم می باشد اما به دلیل اینکه پساب تولید شده هزینه نگهداری بالایی دارد مناسب نیست.

تبادل یونی[5] : این روش بعد از ترسیب دومین روش حذف فلزات سنگین از پساب هاست. در اینجا یونهای فلزی با یون های روی رزین تعویض می شوند. هزینه بالا و حذف جزئی یون های خاص از جمله معایب این روش است اما فلزات سنگین را تا حد غلظت ppb حذف می کنند.

سیمانی شدن[6]: یک نوع رسوب دهی با مکانیسم الکترو شیمیایی می باشد که در این روش فلزی با پتانسیل اکسیداسیون بالاتر جایگزین فلزی با اکسیداسیون پایین تر می گردد.

انعقاد[7]: این روش با استفاده از یک عامل منعقد کننده شیمیایی انجام می شود.

انعقاد الکتریکی[8]: یک روش الکترو شیمیایی است که در آن از جریان الکتریکی استفاده می شود.

۴-۳-روشهای زیستی

اگر چه تکنولوژی های معمول برای جداسازی غلظت های بالای فلزات سنگین کافی می باشند اما اغلب برای کاهش غلظت آنها تا رسیدن به حد استاندارد مورد قبول، کار آمد نمی باشند. بنابراین در مورد

---

[1] Surface Adsorption
[2] Reverse osmosis
[3] Electro dialysis
[4] chemical precipitation
[5] Ion exchange
[6] Ceimeutation
[7] Cougulation
[8] Electro- Cougulation

پساب های رقیق، روشهای مذکور پرهزینه و ناکارآمد می باشند. به همین دلیل امروزه فرایند جداسازی با استفاده از میکرو ارگانیسم ها (روش های زیستی) که نسبت به روش های قبلی بازدهی و کارایی بالاتری دارند و از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه می باشند، توجهات زیادی را به خود جلب کرده اند.

جذب فلز توسط میکرو ارگانیسم ها می تواند با سیستم های مرده (جذب زیستی یا Biosorption) یا زنده (تجمع زیستی یا Bioaccumulation) صورت گیرد .

فرایند بیولوژیکی برای حذف فلزات سنگین از محلول ها به سه دسته تقسیم بندی می شود :

۱- جذب فلز بر روی سطح جاذب.

۲- دگرگونی شیمیایی یون های فلزی.

۲- جذب درون سلولی یون فلزی.

فرآیند های ۲ و۳ با استفاده از سلول های زنده انجام می شود و جزء تجمع بیولوژیکی هستند، اما فرایند جذب بیولوژیکی مستقل از متابولیسم صورت می گیرد.

مطالعات امکان سنجی برای کارهای بامقیاس بزرگ نشان می دهند که فرایند های جذب زیستی کاراتر از فرایند های تجمع زیستی می باشند. در سیستم های زنده تقاضای بیولوژیکی و شیمیایی به اکسیژن و غذا بالاست، از طرف دیگر سمیت فلز و دیگر عوامل نامناسب نیز، نگهداری آنها را به صورت زنده مشکل می سازد. در جدول (۴-۱) مقایسه بین ویژگی های جذب زیستی و تجمع زیستی صورت گرفته است.

جدول۴-۱- مقایسه جذب زیستی و تجمع زیستی

ویژگی	تجمع زیستی	جذب زیستی
قیمت	فرایندی پر هزینه	معمولا کم هزینه (اکثرا جاذب ها از پسماند صنایع بدست می آیند و هزینه ها مربوط به حمل ونقل وسایر هزینه های عملیاتی کم می باشد)
pH	فرایند و شرایط زندگی سلول ها شدیدا تابع pH است	به میزان زیادی به pH محلول وابسته است و در محدوده ی وسیعی از pH انجام میشود
دما	تاثیر شدیدی روی فرایند دارد	روی فرایند تاثیر می گذارد
نگه داری و ذخیره سازی	نیازمند انرژی خارجی متابولیسمی به منظور نگهداری محیط کشت دارد	به راحتی نگه داری و ذخیره می شود
انتخاب پذیری	بهتر از جذب زیستی	ضعیف است با اصلاح شیمیایی جاذب بهتر می شود
تطبیق پذیری	انعطاف زیادی ندارند و متاثر از غلظت بالای فلز یا نمک است	مناسب است. سایت های پیوندی با یون های متعددی سازگاری دارند.
میزان حذف سمیت	به دلیل اینکه سلول های زنده به غلظت های بالای مواد حساسند معمولا میزان جذب کم است	بسیار بالا. برخی از مواد زیستی به اندازه وزن خشک خود سمیت را از محلول حذف می کنند.
شدت حذف سمیت	معمولا کند تر از جذب زیستی است زیرا تجمع درون سلولی طولانی است	معمولا سریع است
تمایل به برقراری پیوند	بستگی به سمیت آلوده کننده دارد.	در شرایط مساعد میزان تمایل زیاد است.
احیا و استفاده دوباره از جاذب	از آنجایی که اکثر مواد سمی درون سلول جمع می شود، امکان احیا و استفاده بسیار محدود است.	امکان احیای مناسب جاذب و استفاده مجدد از آن در سیکل های مکرر وجود دارد.
جمع آوری ماده سمی	با فرض امکان پذیری، امکان استفاده از سلول ها در سیکل بعدی وجود ندارد	با انتخاب شونده مناسب، جمع آوری ماده سمی امکان پذیر است. در بسیاری موارد محلولهای اسیدی یا قلیایی به منظور جمع آوری ماده سمی به کار می رود

۴-۳-۱-جذب زیستی

جذب زیستی، توانایی توده زیستی در جمع آوری فلزات سنگین از پساب از طریق فعالیت های متابولیکی غیر مستقیم یا راه های شیمیایی جذب است. جلبک ها، کپکها ، مخمر ها، باکتری ها و قارچ ها از جمله این جاذب ها هستند. این توانایی می تواند از طریق مکانیسم های متفاوتی شامل فرایند های فیزیکی و شیمیایی جذب بر سطح دیواره سلولی و مکانیسم های مرتبط با متابولیسم میکروبی نظیر انتقال و رسوب دهی اعمال شود. سلول های زنده و میکروبی می تواند جذب فلزات سنگین از جمله کادمیوم، آرسنیک، جیوه، مس، آهن، اورانیوم، توریوم و... را انجام دهند. این عمل می تواند به وسیله ترکیبات ترشح شونده مثل انواع متابولیت های سلولی، ترکیبات پلی ساکارید و سایر اجزای دیواره سلولی انجام شود. مکانیسم های جذب توسط سلول های زنده و مرده با هم متفاوت است و میزان جذب و ظرفیت پذیرش و تغلیظ فلزات در میکروارگانیسم های مختلف نیز یکسان نمی باشد.

فواید عمده:

- هزینه پایین فرآیند جذب و بازیافت فلز
- بازدهی بالا در غلظت های پایین
- عملکرد در دامنه وسیعی از دما و pH
- عدم نیاز به مواد مغذی فراوان
- بازیافت آسان جاذب های زیستی
- وجود منابع ارزان و در دسترس جاذب های زیستی

برخی از این جذب کننده های زیستی قادرند طیف وسیعی از فلزات سنگین را حذف کنند، در حالی که برخی نیز تنها انواع خاصی از فلزات را جذب می کنند.

ساختار پیچیده میکروارگانیسم ها آنها را توانمند می کند تا به طرق مختلف فلزات را جذب کنند. این فرایندها را می توان از دو جنبه طبقه بندی کرد:

طبقه بندی بر اساس وابستگی به متابولیسم سلولی که به دو دسته وابسته به متابولیسم و مستقل از متابولیسم تقسیم بندی می شوند.

طبقه بندی بر اساس محل جذب فلز از محلول که به سه دسته تجمع فلز در خارج از سلول، جذب سطحی و جمع آوری فلز در داخل سلول تقسیم می شوند.

انتقال فلز از میان دیواره سلولی ، سبب تجمع آن درون میکروارگانیسم می شود. این نوع جذب در ارتباط با سیستم دفاعی فعال ارگانیسم است که در حضور فلز سنگین واکنش نشان می دهد. فلزات سنگین به واسطه انتقال دهنده های یون های مهم متابولیکی مانند پتاسیم، منیزیم و سدیم از میان غشاهای سلول میکروبی انتقال می یابند. تعادل این سیستم در حضور فلزاتی با بار و شعاع یونی مشابه با یون های ضروری برهم میخورد.

در صورت واکنش بین فلز و گروه های ساختاری موجود بر روی سطح سلول میکروبی، فرایند جذب مستقل از متابولیسم انجام می شود. این نوع جذب نسبتا سریع و برگشت پذیر است.

۴-۳-۱-۱-عوامل موثر بر جذب زیستی

این عوامل عبارتند از:

دما: تغییر دما موجب تغییر فعالیت سطح و انرژی سنتیک حل شونده می شود. هرچند، دمای بالاتر موجب آسیب فیزیکی بیوجاذب می شود. برخی از نمونه ها در اثر افزایش دما میزان جذب بیشتری از خود نشان می دهند، به عنوان مثال جذب یون آهن توسط جلبک سبز با افزایش دما از حدود ۴۵°C تا ۱۵°C افزایشی در حدود ۳۰ درصد از خود نشان می دهد اما افزایش شدید دما باعث کاهش میزان جذب می شود که به دلیل تخریب سایت جاذب رخ می دهد.
در برخی نمونه ها در اثر افزایش دما، میزان جذب کاهش می یابد به عنوان مثال میزان جذب یون آرسنیک توسط جلبک قرمز با افزایش دما کاهش می یابد.

pH : این عامل بر روی شیمی محلول و جاذب اثر می گذارد و می تواند سبب تغییر فعالیت گروه های ساختاری در توده زیستی و یا رقابت یون های فلزی شود. بر اساس مطالعات صورت گرفته میزان جذب دو فلز مس و سرب توسط قارچ آسپرزیلوس با افزایش pH افزایش یافته و به یک مقدار ماکزیمم رسیده و سپس کاهش می یابد. مقادیر pH ماکزیمم به نوع فلز بستگی دارد که در مورد سرب و مس pH بهینه جذب به ترتیب ۴ و ۵ است.

اثر زمان تماس: مطالعات انجام گرفته در این زمینه نشان داده که جذب در دو مرحله صورت می گیرد؛ مرحله اول مرحله سریع جذب روی سطح است و مرحله دوم مرحله آهسته انتقال جرم داخلی می باشد. در مرحله اول اکثر سایت های جاذب خالی بوده و جذب به سرعت بر روی جاذب انجام می شود اما با گذشت زمان نفوذ یون فلزی از بین یون های جذب شده و اتصال به سایت های خالی باعث کند تر شدن عملیات جذب می گردد.

غلظت زیست توده : به طور معمول غلظت کمتر جاذب موجب افزایش ظرفیت جذب و کاهش درصد حذف جذب شونده می شود . هرچند افزایش غلظت زیست توده از یک محدوده خاص به دلیل تداخل جایگاه های اتصال سبب کاهش جذب می شود.

اثر غلظت اولیه یون فلزی: با افزایش غلظت یون فلزی، میزان جذب افزایش می یابد و در نهایت با اشباع جاذب، میزان جذب به مقدار ثابتی می رسد و بعدا از آن، اضافه کردن یون فلزی تاثیری بر میزان جذب نخواهد داشت. غلظت اولیه فلزی یک نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت دربرابر انتقال جرم یون فلزی در فاز های مایع و جامد ایجاد می کند و با افزایش میزان غلظت اولیه، نیروی محرکه انتقال جرم بین دو فاز افزایش می یابد. به دنبال آن میزان جذب افزایش می یابد اما درصد حذف یون فلزی با افزایش غلظت کاهش می یابد زیرا در غلظت های بالاتر میزان سایت های در دسترس کمتر می شود.

قدرت یونی: تاثیر قدرت یونی می تواند ناشی از رقابت بین یون ها یا تغییر در فعالیت فلز باشد.

پیش تصفیه: این کار با اصلاح دیواره سلولی که اتصال یون های فلزی را تغییر می دهد، صورت می گیرد، این روش ها شامل شستن زیست توده با مواد شوینده، ارتباط دادن با حلال های آلی و قلیایی یا اسیدی نمودن می باشد. پیش تصفیه می تواند ویژگی ها یا گروه های سطحی یا هردو را صلاح کند.

اثر دور هم زدن: با دور هم زدن مناسب، مقاومت در برابر انتقال جرم کاهش می یابد. با افزایش دور هم زدن، به سبب افزایش توربولانسی و کاهش لایه مرزی، شدت نفوذ حل شونده از بالک مایع به لایه مرزی اطراف ذره جامد بیشتر و در نتیجه میزان جذب افزایش می یابد.

۴-۳-۱-۲-مکانیسم های جذب زیستی

به علت پیچیدگی دیواره سلولی مواد زیستی و هم چنین به علت شیمی محلول کمپلکس فلزات و ناتوانی در تعیین دقیق کمپلکس های حاضر در محلول، فهم مکانیسمی که میکرو ارگانیسم ها فلزت را جذب می کنند بسیار مشکل وپیچیده است.

جذب زیستی با استفاده از میکروارگانیسم ها عمدتا مربوط به لیگاندهای موجود در مولکول های دیواره پلیمری آن ها می باشد. جذب زیستی ترکیبی از چند مکانیسم نظیر جاذبه الکترو استاتیک، کمپلکس شدن، تبادل یون، نیروهای کوالانس، نیروهای واندروالس، جذب زیستی و ریز رسوب گذاری می باشد.

فرایند جذب یون های فلزی توسط جاذب زیستی را می توان شامل دو مرحله دانست. مرحله اول، حرکت یون از توده محلول حاوی یون و رسیدن به سطح جاذب می باشد که فرایند نسبتا سریعی می باشد و می توان با استفاده از روش های خاص سرعت این مرحله را بالا برد(برای مثال بهم زدن محلول) مرحله دوم، انتقال جزء حل شده از سطح جاذب به جایگاه های فعال داخلی و ایجاد پیوند بین دو جزء حل شده و جایگاه های فعال می باشد که این فرایند نسبتا کند است. پلیمرهای دیواره سلولی شامل تعداد زیادی از گروه های شیمیایی نظیر هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل، سولفیدریل، تیو اتر، سولفانات، آمین، ایمین، آمید، ایمیدازول، فسفونات و فسفو دی استر می باشد (جدول (۴-۲)).

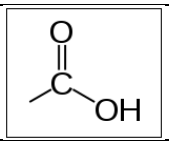
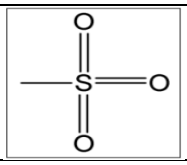
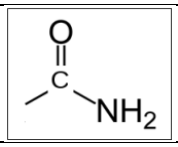
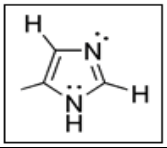
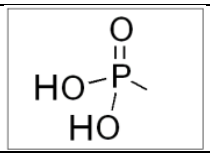
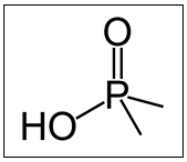
این گروه های شیمیایی بیوپلیمرها را در جایگاه پیوندی قرار می دهند و اتمهای لیگاندی را برای تشکیل کمپلکس هایی با یون های فلزی فراهم می کنند. میزان جذب بدست آمده با استفاده از جاذب های زیستی وابسته به فاکتور های مختلفی نظیر تعداد جایگاه ها در جاذب زیستی، حالت شیمیایی جایگاه ها، دسترسی جایگاه ها و جاذبه بین جایگاه ها و فلز می باشد.

۴-۴-جذب فلزات سنگین با انواع جاذب های بیولوژیکی

در اوایل دهه ۸۰ به توانایی برخی از میکروارگانیسم ها در تجمع فلزی پی برده شد. تحقیقات بیشتر نشان داد که میکروارگانیسم های مرده یا غیر فعال شده نیز می توانند یون های فلزی را با مکانسیم های متعدد فیزیکی و شیمیایی جذب کنند. فراوانی ماده بیولوژیکی مهم ترین عامل انتخاب یک جاذب به منظور فرآیند جذب بیولوژیکی است. علاوه بر آن به دلیل ملاحضات اقتصادی، جاذب بیولوژیکی یا از پسماند صنایع مختلف و یا از طبیعت به دست می آید. جلبک ها، قارچ ها، مخمرها، باکتری ها، پوست

برخی جانوران آبزی، پسماند سلولوزی میوه ها و سبزی جات و مواد پلی ساکاریدی از جمله جاذب های بیولوژیکی هستند که ظرفیت بالایی در جذب بیولوژیکی از خود نشان داده اند. برخی جاذب های بیولوژیکی محدوده وسیعی از فلزات سنگین را جذب کرده و برخی دیگر فقط برای یک فلز مناسب هستند. جاذب های بیولوژیکی در برابر فشار عملیاتی پایدار بوده، دارای تخلخل و یا به اصطلاح برای یون های فلزی شفاف هستند و سرعت و میزان جذب آنها حتی بعد از عملیات احیا بالاست. در اینجا به برخی از جاذب های بیولوژیکی اشاره می کنیم.

جدول (۴-۲)گروه های عاملی اصلی موثر در جذب زیستی

نام گروه عاملی	ساختار	اتم لیگاند
Hydroxyl	-OH	O
Carbonyl	>C=O	O
Caboxyl		O
Sulfhydryl	-SH	S
Sulfonate		O
Secondary Amine	>NH	N
Amide		N
Imine	=NH	N
Imidazole		N
Amine	-NH2	N
Phosphonate		O
Thioether	>S	S
Phosphodiester		O

۴-۴-۱-باکتری ها

باکتری ها فراوان ترین و متنوع ترین میکروارگانسیم ها هستند و بخش قابل توجهی از کل زیست توده ها را تشکیل می دهند. در اوایل دهه ۱۹۸۰، برخی از میکرو ارگانیسم ها با ظرفیت بالا برای تجمع فلزی یافت شد. در برخی از میکروارگانیسم های دریایی که قابلیت جذب سرب و کادمیوم را داشتند، غلظت این عناصر نسبت به غلظتشان در آب به ترتیب $۱۰^{۵}$ ×۱/۷ و$۱۰^{۵}$ ×۱/۰ برابر بیشتر بود. باکتری ها جاذب بیولوژیکی خوبی به شمار می روند زیرا نسبت مساحت به حجم آنها بالاست. باکتری ها اشکال متنوعی دارند. از انواع باکتری های که دارای پتانسیل مناسب برای جذب فلزات می باشند باکیلوس ها را می توان نام برد.

باکتری ها به خاطر اندازه کوچکشان، حضورشان در همه جا ، توانایی رشد در شرایط کنترل شده و انعطاف پذیری با طیف گسترده ای از شرایط محیط زیستی به عنوان جاذب های زیستی مورد استفاده قرار گرفتند.

گونه هایی از باکتری ها مانند Scherichia, Micrococcus, Streptomyces, Pseudomonas, Bacillus برای جذب فلزات یا مواد آلی مورد آزمایش قرار گرفته اند در جدول (۴-۳) برخی از نتایج مهم جذب فلز با استفاده از زیست توده باکتریایی با توجه به برخی منابع منتشر شده جمع آوری شده است. در موارد کاربرد لازم نیست که مقدار ظرفیت جذب فلز به حداکثر خود برسد. برخی از این مقادیر از طرق آزمایش بدست می آیند و برخی دیگر طبق مدل لانگمویر پیش بینی شده اند. جدول (۴-۳) همچنین اطلاعات اولیه برای برسی امکان استفاده از زیست توده باکتریایی برای حذف یونهای فلزی را فراهم می کند.

باکتری ممکن است عناصر زیادی را جذب کند یا بسته به نوع گونه، ممکن است فقط عناصر خاصی را جذب کند. این احتمال وجود دارد که در آینده، میکروارگانیسم ها با استفاده از فناوری DNA که بر اساس اصلاحات ژنتیکی می باشد ، برای جذب یک عنصر خاص و یا یک گروه از عناصر مورد استفاده قرار بگیرند.

جدول ۴-۳- ظرفیت جذبی برخی باکتری ها برای حذف فلزات سنگین

یون های فلز	گونه ها ی باکتری	ظرفیت جذب (mg/g)
کادمیوم	Aeromonas caviae	۱۵۵/۳
	Enterobacter sp	۴۶/۲
	Pseudomonas aeruginosa	۴۲/۴
	Pseudomonas putida	۸/۰
	Pseudomonas sp.	۲۷۸/۰
	Staphylococcus xylosus	۲۵۰/۰
	Streptomyces pimprina	۳۰/۴

	Streptomyces rimosus	۶۹/۹
کروم	Bacillus coagulans	۳۹/۹
	Bacillus megaterium	۳۰/۷
	Zoogloea ramigera	۲
	Aeromonas caviae	۲۸۴/۴
	Bacillus coagulans	۳۹/۹
	Bacillus licheniformis	۶۹/۴
	Bacillus megaterium	۳۰/۷
	Bacillus thuringiensis	۸۳/۳
	Pseudomonas sp.	۹۵/۰
	Staphylococcus xylosus	۱۴۳/۰
مس	Bacillus firmus	۳۸۱/۰
	Bacillus sp.	۱۶/۳
	Bacillus subtilis	۲۰/۸
	Enterobacter sp.	۳۲/۵
	Micrococcus luteus	۳۳/۵
	Pseudomonas aeruginosa	۲۳/۱
	Pseudomonas cepacia	۶۵/۳
	Pseudomonas putida	۶/۶
	Pseudomonas putida	۹۶/۹
	Pseudomonas putida	۱۵/۸
	Pseudomonas stutzeri	۲۲/۹
	Sphaerotilus natans	۶۰/۰
	Sphaerotilus natans	۵/۴
	Streptomyces coelicolor	۶۶/۷
	Thiobacillus ferrooxidans a	۳۹/۸
آهن	Streptomyces rimosus	۱۲۲/۰
نیکل	Bacillus thuringiensis	۴۵/۹
	Streptomyces rimosus	۳۲/۶
	Bacillus sp.	۹۲/۳
	Bacillus firmus	۴۶۷/۰
	Corynebacterium glutamicum	۵۶۷/۷

سرب	Enterobacter sp.	۵۰/۹
	Pseudomonas aeruginosa	۷۹/۵
	Pseudomonas aeruginosa	۰/۷
	Pseudomonas putida	۲۷۰/۴
	Pseudomonas putida	۵۶/۲
	Streptomyces rimosus	۱۳۵/۰
پالادیم	Desulfovibrio desulfuricans	۱۲۸/۲
	Desulfovibrio fructosivorans	۱۱۹/۸
	Desulfovibrio vulgaris	۱۰۶/۳
پلاتین	Desulfovibrio desulfuricans	۶۲/۵
	Desulfovibrio fructosivorans	۳۲/۳
	Desulfovibrio vulgaris	۴۰/۱
توریوم	Arthrobacter nicotianae	۷۵/۹
	Bacillus licheniformis	۶۶/۱
	Bacillus megaterium	۷۴/۰
	Bacillus subtilis	۷۱/۹
	Corynebacterium equi	۴۶/۹
	Corynebacterium glutamicum	۳۶/۲
	Micrococcus luteus	۷۷/۰
	Zoogloea ramigera	۶۷/۸
اورانیوم	Arthrobacter nicotianae	۶۸/۸
	Bacillus licheniformis	۴۵/۹
	Bacillus megaterium	۳۷/۸
	Bacillus subtilis	۵۲/۴
	Corynebacterium equi	۲۱/۴
	Corynebacteriumglutamicum	۵/۹
	Micrococcus luteus	۳۸/۸
	Nocardia erythropolis	۵۱/۲
	Zoogloea ramigera	۴۹/۷
	Streptomyces rimosus	۳۰/۰
	Bacillus firmus	۴۱۸/۰
	Aphanothece halophytica	۱۳۳/۰

روی	Pseudomonas putida	۶/۹
	Pseudomonas putida	۱۷/۷
	Streptomyces rimosus	۳۰/۰
	Streptomyces rimosus	۸۰/۰
	Streptoverticillium cinnamoneum	۲۱/۳
	Thiobacillus ferrooxidans	۸۲/۶
	Thiobacillus ferrooxidans	۱۷۲/۴

۴-۴-۲- قارچ ها

با این که قارچ ها یک گروه بزرگ و متنوع از میکروارگانیسم ها هستند، اما سه گروه از قارچ ها از اهمیت کاربردی بیشتری برخوردارند: کپک ها[۱] ، مخمرها[۲] و سنگ قارچ ها[۳] . در بسیاری از موارد مشاهده شده است که قارچ های رشته ای[۴] و مخمرها عناصر فلزی را جذب می کنند.

قارچ ها همه جا حضور دارند، چه در محیط های طبیعی و چه در فرآیند های صنعتی که نقش مهمی دارند. قارچ ها طیف وسیعی از ساختار ها را دارا هستند: از مخمر تک سلولی تا قارچ های چند ساختاری که بسیاری از آنها بدن های پیچیده ماکروسکوپیک دارند. مهم ترین کارکرد قارچ ها عبارت است از :

۱- تجزیه مواد آلی

۲- به عنوان یکی از عوامل بیماری زای حیوانات و گیاهان

۳- به عنوان اجزای فاسد شده مواد طبیعی و سنتز شده

۴- به عنوان تولید کنندگان موادی که از لحاظ اقتصادی مهم هستند، مانند اتانول، اسید سیتریک، آنتی بیوتیک، پلی ساکارید، آنزیم ها و ویتامین ها مورد استفاده قرار می گیرند.

اهمیت یون های فلزی در متابولیسم قارچ و مخمر از سالها قبل شناخته شده است . حضور فلزات سنگین بر فعالیت های متابولیک قارچ ها و مخمرها تاثیر می گذارد و می توان بر فرایندهای تخمیری تجاری نیز تاثیر بگذارد که باعث می شود رفتار قارچ نسبت به حضور فلزات سنگین مورد توجه قرار بگیرد.

نتایج حاصل از مطالعات منجر به استفاده از قارچ ها و مخمرها برای حذف فلزات سمی (مانند سرب و کادمیوم) از فاضلاب و بازیابی فلزات گران بها (مانند طلا و نقره) از آب های فرایندی شد . سلول های قارچی مرده و زنده هردو دارای توانایی قابل توجهی برای گرفتن فلزات سنگی و گران بها می باشند.

---

[1] Mold
[2] Yeast
[3] Mushroom
[4] Filamentous fungus

در زمینه جذب زیستی، تحقیقات گسترده ای بر روی کپک ها و مخمر ها انجام شده و نتایج بدست آمده، گزارش وبررسی شده است. کپک ها قارچ های رشته ای هستند و مخمرها، قارچ های تک سلولی هستند. از مهم ترین مخمرهای تجاری می توان مخمر های مورد استفاده در نانوایی را نام برد.
سلول های مخمری بسیار بزرگتر از سلول های باکتریایی است و می توان از طریق میکروسکوپ براساس اندازه، آنها را از سلول های باکتری تشخیص داد.
رشد قارچها و مخمرها به آسانی صورت می گیرد ، که بازده بالایی در تولید زیست توده دارند و می توانند از لحاظ ژنتیکی و ساختاری مورد دستکاری قرار بگیرند. قارچ ها بصورت گسترده درانواع مختلف فرایندهای تخمیر صنعتی در مقیاس بزرگ استفاده می شوند.
به عنوان مثال، Aspergillus در تولید اسید سیتریک و آنزیم ها مانند آمیلاز و لیپاز استفاده می شود و Saccharomyces cerevisiae در تولید مورد غذایی و نوشیدنی ها مورد استفاده قرار می گیرد.
زیست توده می تواند به راحتی و به ارزانی به مقدار قابل توجهی تهیه شود ویا به عنوان یک محصول جانبی از فرآیند های تخمیر صنعتی به وجود آید و برای جذب فلزات سنگین و رادیونوکلئیدها مورد استفاده قرار بگیرد. این کار باعث می شود تا قارچ ها به عنوان مواد خام اولیه برای بدست آوردن جاذب های زیستی مناسب مورد توجه واقع شوند .
استفاده از زیست توده به عنوان جاذب برای کنترل آلودگی فلزات سنگین می تواند برای صنایعی که در حال حاضر به زیست توده به عنوان زباله نگاه می کنند، تولید درآمد کنند و همچنین هزینه های مرتبط با دفن زیست توده به عنوان زباله را نیز از بین ببرد . همچنین می توان زیست توده را با استفاده از تکنیک های تخمیر و محیط های ارزان برای رشد، پرورش داد.

۴-۴-۲-۱-مخمرها

زیست توده مخمر با موفقیت به عنوان جاذب زیستی برای حذف طلا، نقره، کادمیوم، کبالت، کروم، مس، نیکل، سرب، اورانیوم، توریوم و روی از محلول های آبی استفاده شده است.
مرتبه بزرگی ظرفیت جذب فلزات توسط مخمر Saccharomyces cerevisiae را می توان طبق جدول (۴-۴) تخمین زد.
مخمرهای نوع Saccharomyces ، Candida و Pichia جاذب های زیستی پربازده ای برای جذب یون های فلزی هستند. بسیاری از مخمرها می توانند طیف گسترده ای از یون های فلزی و یا تنها یک یون را جذب کنند.
تعدادی از منابع ثابت کرده اند که Saccharomyces cerevisia می تواند فلزات گرانبها را بازیابی نماید و رادیونوکلئیدها را از محلول های آبی با مقادیر متفاوت پاک کند.

جدول۴-۴-تخمین مرتبه بزرگی ظرفیت جذب فلزات در جذب زیستی با مخمر
S. cerevisiae

یون فلز	ظرفیت جذب
سرب	۰/۱
مس	۲۰≤
روی	۳۰≤
کادمیوم	۱۰۰-۱۰
جیوه، کروم و نیکل	به ندرت بیش از ۴۰
فلزات گران بها مانند نقره،طلا پلاتین و پالادیوم	حدود ۵۰
توریوم	حدود ۶۵
اورانیوم	۳۰۰-۱۵۰

۴-۴-۲-۲- قارچ ها ی رشته ای

یکی از معروفترین خانواده قارچ های رشته ای، خانواده می باشد. گونه های مختلفی از این خانواده تحت شرایط گوناگون به عنوان جاذب زیستی مناسب برای حذف یون های فلزی مورد آزمایش قرار گرفته اند. در جدول (۵-۱) میزان ظرفیت برخی از این گونه ها آورده شده است.

جدول۴-۵ ظرفیت جذب قارچ های رشته ای نوع Penicillium

یون فلز	گونه قارچ رشته ای	ظرفیت جذب (mg/g)
آرگون	Penicillium purpurogenum	۳۵/۶
	Penicillium canescens	۲۶/۴
کادمیوم	Penicillium canescens	۱۰۲/۷
	Penicillium chrysogenum	۱۱
	Penicillium chrysogenum	۵۶
	Penicillium chrysogenum	۳۹
	Penicillium chrysogenum(modified)	۲۱۰/۲
	Penicillium chrysogenum	۵۶
	Penicillium chrysogenum	۲۱/۵
	Penicillium digitatum	۳/۵
	Penicillium notatum	۵/۰
	Penicillium purpurogenum	۱۱۰/۴

۱/۵	Penicillium spinulosum (Non-growing)	
۰/۴	Penicillium spinulosum (Growing, mid-linear phase)	
۸۴/۵	Penicillium spinulosum	
۳	Penicillium spp.	
۱۸/۶	Penicillium chrysogenum (raw)	کروم(III)
۲۷/۲	Penicillium chrysogenum (Alkaline pretreatment)	
۳۶/۵	Penicillium purpurogenum	کروم(VI)
۹	Penicillium chrysogenum	مس
۱۰۸/۳	Penicillium chrysogenum(modified)	
۹۲	Penicillium chrysogenum(modified)	
۱۱/۷	Penicillium chrysogenum	
۲۰/۴۷	Penicillium griseofulvum (immobilized)	
۸۰	Penicillium notatum	
۲۰۷/۶۸	Penicillium simplicissimum	
۲/۴	Penicillium spinulosum (Non-growing)	
۶/۳	Penicillium spinulosum (Growing, lag period)	
۳	Penicillium spp.	
۲-۰/۴	Penicillium italicum	
۱/۵۱	Penicillium griseofulvum (free)	
۵۴/۸	Penicillium canescens	جیوه
۷۰/۴	Penicillium purpurogenum	
۸۲/۵	Penicillium chrysogenum (surface imprinted	نیکل
۵۶/۲	Penicillium chrysogenum(wastebiomass)	
۵۵	Penicillium chrysogenum(modified)	
۱۳/۲	Penicillium chrysogenum (raw)	
۱۹/۲	Penicillium chrysogenum (Alkaline pretreatment	
۲۶۰	Penicillium chrysogenum(modified	
۲۱۳/۲	Penicillium canescens	سرب
۲۰۴	Penicillium chrysogenum(modified	

۹۶	Penicillium chrysogenum	
۱۱۶	Penicillium chrysogenum	
۵/۵	Penicillium digitatum	
۲۵۲/۸	Penicillium purpurogenum	
۲۹۸/۰۱	Penicillium simplicissimum	
۵/۰	Penicillium sp.	
۶/۰	Penicillium spp.	
۱۵۰	Penicillium chrysogenum	توریوم
۱۴۲	Penicillium chrysogenum	
۷۰	Penicillium chrysogenum	اورانیوم
۵۲/۷	Penicillium janthinellum	
۱/۴	Penicillium sp.	
۱۶۵	Penicillium spp.	
۶/۵	Penicillium chrysogenum	روی
۶/۸	Penicillium chrysogenum (Alkaline pretreatment	
۲۵/۵	Penicillium chrysogenum (Alkaline pretreatment	
۰/۲	Penicillium italicum	
۲۳	Penicillium notatum	
۰/۲	Penicillium spinulosum (Growing, mid-linear phase)	
۱/۳	Penicillium spinulosum (Non-growin)	
۱۳	Penicillium chrysogenum	

۴-۴-۳-جلبک ها

جلبک ها به خاطر ظرفیت جذب بالا و فراوانی ودر دسترس بودن در دریاها و اقیانوس ها در تحقیقات برای توسعه جاذب های زیستی مورد توجه خاصی قرار دارند. با این حال در مقایسه با دیگر زیست توده ها (مانند قارچ و باکتری ها) مطالب کمتری در مورد آنها وجود دارد که برای سیستم های چند فلزی این اطلاعات کمتر نیز می باشد.

این موضوع نسبتا جدید است و در چند سال گذشته در مجامع علمی مورد توجه قرار گرفته است. بر اساس آماری که از بررسی های انجام شده بر روی جذب زیستی به دست آمده است، جلبک ها ۱۵٪ و ۸۵٪ کمتر از قارچ ها و باکتری ها مورد مطالعه قرار گرفته اند.

بر اساس مقالات ارائه شده، جلبک های قهوه ای در میان سه گروه جلبک ها (قرمز، سبز و قهوه ای) بیشترین توجه را به خود اختصاص داده است چون ظرفیت جذب بالاتری برای جلبک های قهوه ای نسبت به جلبک های سبز و قر مز بدست آمده است. در جدول (۱-۶) حداکثر میزان جذب برای چند یون فلزی در سیستم های تک یونی بدون پیش تصفیه با استفاده از هر سه نوع جلبک آورده شده است.

جدول۴-۶- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب (mmol/g) با استفاده از جلبک های قهوه ای، قرمز و سبز

یون فلزی	جلبک قهوه ای	جلبک قرمز	جلبک سبز
کادمیوم	۰/۹۳۰	۰/۲۶۰	۰/۵۹۸
نیکل	۰/۸۶۵	۰/۲۷۲	۰/۵۱۵
روی	۰/۶۷۶	-	۰/۳۷۰
مس	۱/۰۱۷	-	۰/۵۰۴
سرب	۱/۰۱۷	۰/۶۵۱	۰/۸۱۳

جلبک های قهوه ای به علت ساختار ویژه دیواره سلولی قادر به جذب رادیونوکلئیدها و فلزات سنگین سمی هستند بنیان های هیدروکسیل و سایر بنیان ها در ترکیبات اسید آلژینیک و فوکویدان مهم ترین عوامل جذب رادیو ایزوتوپ ها و فلزات سنگین در دیواره سلولی این جلبک ها می باشد. همانطور که از نام این جلبک ها پیداست اغلب آنها به رنگ قهوه ای و تعدادی نیز به رنگ زرد مایل به قهوه ای دیده می شوند که علت آن وجود رنگریزه فوکوزانتین در کروپلاست آن ها است که رنگ سبز را تحت تاثیر قرار می دهد. از حدود ۱۶۰ گونه جلبک دریایی که به عنوان غذا استفاده می شود ۵۴ گونه متعلق به جلبک های قهوه ای است. جلبک های قهوه ای به طور کلی در آبهای شور دریا ها و اقیانوس ها زندگی می کنند. همچنین تراکم آنها در آبهای سرد نیم کره شمالی بیشتر است. جدول(۴-۷) حداکثر جذب گونه های مختلف جلبک های قهوه ای را برای فلزات مختلف نشان می دهد.

جدول ۴-۷-حداکثر ظرفیت جذب گونه های مختلف جلبک ها ی قهوه ای

یون فلزی	گونه جلبک قهوه ای	میزان جذب (mg/g)
طلا	Sargassum natans	۳۹۹/۹۱
	Ascophyllum nodosum	۲۳/۶۴
کادمیوم	Ascophyllum nodosum	۲۱۴/۶۸۴
	Ascophyllum nodosum	۱۳۲/۶۳۲
	Sargassum natans	۱۳۱/۵۰۸
	Sargassum vulgare	۸۸/۷۹۶
	Sargassum fluitans	۷۹/۸۰۴
	Sargassum muticum	۷۶/۴۳۲
	Sargassum filipendula	۷۴/۱۸۴

	Fucus vesiculosus	۷۳/۰۶
کبالت	Ascophyllum nodosum	۱۰۰/۱۸۱
مس	Laminaria japonica	۱۰۱/۰۴۴۵
	Fucus vesiculosus	۷۴/۹۸۹
	Sargassum vulgare	۵۹/۱۰۱۵
	Sargassum filipendula	۵۶/۵۵۹۵
	Sargassum fluitans	۵۰/۸۴
آهن	Sargassum fluitans	۵۵/۲۹۱۵
نیکل	Sargassum fluitans	۴۴/۰۱۷۵
	Ascophyllum nodos	۴۰/۴۹۶۱
	Sargassum natans	۲۴/۰۶۲۹
	Fucus vesiculosus	۲۲/۸۸۹۱
	Sargassum vulgare	۵/۲۸۲۱
سرب	Ascophyllum nodosum	۲۷۱/۴۳۲
	Sargassum natans	۲۵۲/۷۸۴
	Fucus vesiculosus	۲۲۹/۹۹۲
	Sargassum vulgare	۲۲۷/۹۲
اورانیوم	Sargassum fluitans	۳۷۸/۴۲
روی	Laminaria japonica	۹۱/۵۷۴
	Sargassum fluitans	۷۷/۱۸۳۸
	Fucus vesiculoses	۵۲/۳۲۸

۴-۴-۳-۱-ساختاره دیواره سلولی جلبک قهوه ای

دیواره سلولی جلبک حداقل از دو لایه تشکیل شده است. لایه درونی متشکل از یک اسکلت میکروفیبری است که باعث استحکام دیواره سلولی می شود و لایه خارجی یک ماتریس بی شکل است. ماتریس به داخل اسکلت فیبری نفوذ نمی کند بلکه با آن پیوند هیدروژنی برقرار می کند. لایه فیبری داخلی جلبک های قهوه ای از یک سلولز پلیمری تشکیل شده است. علاوه بر سلولز پلیمری جلبک های قهوه ای، آلژینات هم که به استحکام دیواره و انعطاف پذیری آن کمک می کند، وجود دارد. فوکویدان یک پلی ساکارید سولفات استر شاخه دار است که نه تنها در ماتریس لایه خارجی بلکه در دیواره داخلی سلول نیز وجود دارد و هیدرولیز اسیدی آن منجر به تشکیل گالاکتوز و زایلوز در اسید اورانیک می شود.

آلژینیک اسید در تمام جلبک های قهوه ای دیده می شود. این اسید هم در دیواره سلولی و هم در داخل سلول وجود دارد. میزان این اسید در سلول به عمقی که جلبک در آن رشد می کند و همین طور تغییرات مربوط به فصل و یا مراحل رشد بستگی دارد.
در جلبک های قهوه ای S.glaucescens ، آلژینات موجود در دیواره سلولی مهم ترین ترکیب در جذب فلزات سنگین است. این ترکیب به صورت ژل در دیواره سلول، که متخلخل و قابل عبور برای یون های کوچک است وجود دارد. این مساله در سطح مولکول، جذب فیزیکی که بر مبنای مفهوم سطح ویژه استوار است کاملا جدا می کند.

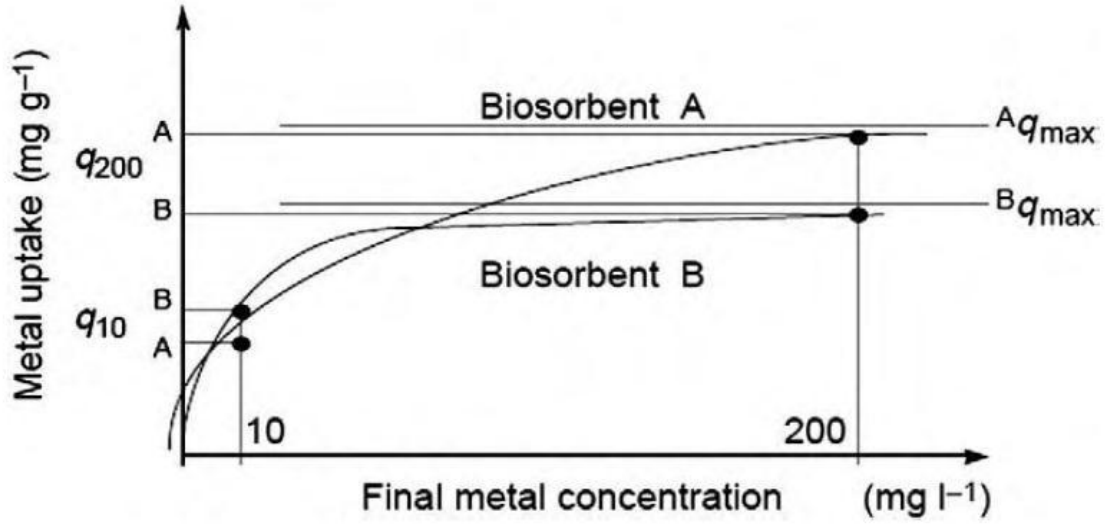
۴-۴-۳-۲-گروه های عاملی موثر در جذب زیستی توسط جلبک قهوه ای

گروه کربوکسیلیک فراوان ترین گروه عاملی اسیدی در جلبک قهوه ای هستند. ظرفیت جذب جلبک ها به طور مستقیم به میزان گروه های کربوکسیلیک که بر روی پلیمر آلژینات قرار گرفته بستگی دارد. مکانیسم جذب فلزاتی نظیر Fe^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+}، Cd^{2+} و ... در pH نزدیک به ضریب تفکیک کربوکسیلیک (pKa≈ ۵) رخ می دهد. ارتباط بین میزان جذب و گروه های کربوکیسلیک را می توان به کمک ایجاد مانع بر روی این گروه ها به کمک استری کردن جلبک ها نشان داد. زیرا مقدار جذب به میزان زیادی کاهش می یابد. بعد از گروه کربوکسیلیک، سولفونیک اسید موجود در فوکویدان، فراوان ترین گروه عاملی موجود در جلبک های قهوه ای و دومین عامل موثر در فرآیند جذب زیستی به جز در است pH های پایین است. گروه های هیدروکسیل در پلی ساکارید ها به مقدار کم موجود است و در pH های پایین عامل موثری در فرایند جذب به شمار می رود. مکانیسم های جذب زیستی محدوده وسیعی دارند و انواع مکانیسم های فیزیکی و شیمیایی را شامل می شوند.
مکانیسم های مهم در جذب زیستی توسط جلبک های قهوه ای، تبادل یونی، کیلیت شدن و کمپلکس فعال می باشد.

۴-۵-ارزیابی و انتخاب جاذب زیستی

پاسخ به این سوال که چطور از میان تعداد فراوان جاذب زیستی، جاذب مناسب را برای یک جداسازی انتخاب کنیم مشکل است. اساس علمی غالب برای انتخاب جاذب، ایزوترم تعادلی است. در درجه دوم اهمیت نیز سرعت نفوذ قرار دارد. ویژگی هایی که جاذب باید داشته باشد تا بتوان از آن در مقیاس های صنعتی استفاده نمود، عبارتند از: جذب و دفع سریع و پر بازده، داشتن قابلیت احیا شدن و استفاده مجدد، داشتن شکل، اندازه و خواص فیزیکی مناسب برای استفاده در سیستم های پیوسته، انتخاب پذیری بالا و ارزان و در دسترس بودن. ارزیابی سیستم های جذب بر اساس ایزوترم جذب می باشد که از آزمایش های تماس ناپیوسته تحت شرایط محیطی یکسان (برای مثال قدرت یونی) به دست آمده است. فقط زمانی می توان دو سیستم جذب را باهم به صورت کمی مقایسه نمود که غلظت های تعادلی(نهایی

و باقی مانده) یکسان باشد. به عنوان مثال در شکل(۴-۱) برای جاذب های A و B این مقایسه در غلظت های ۱۰ و ۲۰۰mg/l صورت گرفته است. مقایسه حد اکثر ظرفیت جذب نیز می تواند مفید باشد.
مقایسه عملکرد جاذب براساس درصد حذف فلز نیز معیار دیگری است که اغلب استفاده می شود. هرچند که چون محدوده غلظت فلز مشخص نمی شود ممکن است به نتیجه گیری های نادرست منجر شود. حتی اگر تمام پارامترهای آزمایش نیز داده شده باشند. درصد حذف تنها می تواند برای یک مقایسه کیفی و نسبی مورد استفاده قرار بگیرد.
وجود یون های درگیر در محلول بسته به اینکه گونه جدید چطور با جاذب و یون اصلی برهم کنش میدهد، باعث پیچیده تر شدن ارزیابی سیستم جذب می گردد. ارزیابی و توجیه سیستم های جذب با سه یون فلزی یا بیشتر اگر برای تمام موارد کاربردی غیر ممکن نباشد، بسیار پیچیده است.



شکل(۴-۱)مقایسه عملکرد جاذب های A و B

۴-۶- مدل های ایزو ترم جذب تعادلی

مدل های ایزوترم، نتایج آزمایشی را در قالب فرمول های کاربردی با پارامترهای مفید در می آورد به طوری که در طراحی ها به راحتی قابل استفاده باشند. به عبارت دیگر، ایزوترم جذب نموداری از میزان جذب (q_e) و غلظت تعادلی فلز (C_e) است.
برخی از مدل های ایزوترم جذب تعادلی دو پارامتری عبارتند از: لانگمویر[۱]، فرندلیچ[۲]، تمکین[۳] ، دوبینین-رادوشکویچ[۴] و فلوری-هاگینز[۵] .
از مدل های ایزوترم جذب تعادلی سه پارامتری نیز می توان از مدل ردلیش-پترسون[۶] نام برد.

[1] Langmuir
[2] Freundlich
[3] Temkin
[4] Dubinin-Radushkevich
[5] Flory-Haggins
[6] Redlish-Peterson

۴-۶-۱-ایزوترم لانگمویر

ایزوترم لانگمویر معمولا برای تعیین پتانسیل جذب تعادلی و سنجش کارایی زیست توده های مختلف استفاده می شود. در ابتدا این مدل برای توصیف عملکرد کربن فعال در جذب گاز به کار گرفته شد. در ایزوترم لانگمویر، پیوند های سطحی ناشی از نیروهای فیزیکی در نظر گرفته می شوند. لذا جذب فقط به صورت تک لایه ای انجام می شود و فرض بر این است که میل کششی همه جایگاه ها برای جذب شونده یکسان است. این ایزوترم به طور وسیعی برای توصیف رفتار تعادلی بین فاز مایع و یک فاز جامد استفاده می شود.

در ساده ترین حالت فرضیات زیر برای این مدل در نظر گرفته شده است:

- کسری از سایت های جذب سطحی، در تعادل و در دما و فشار گاز، توسط مولکول های جذب شده اشغال شده اند (θ) و کسری از آنها که آزاد هستند ($\theta-1$) می باشد.
- کلیه سایت های جذب یکنواخت و هموژن می باشد.
- فقط یک ماده جذب شدنی وجود دارد.
- یک مولکول از ماده جذب شده با یک سایت فعال واکنش می دهد.
- بین مولکول های جذب شده هیچ برهم کنشی وجود ندارد.

این مدل به خوبی با مقادیر وسیعی از اطلاعات آزمایشگاهی مطابقت دارد. این ایزوترم به شکل سهمی است و به صورت زیر بیان می شود:

$$\mathrm{qe} = \frac{q_{\max}\ b_L C_e}{1+b_L C_e} \qquad (۱-۴)$$

که در آن $q_{\max}$ بیانگر تعداد کل سایت های جاذب زیستی است که برای پیوند با فلزات در دسترس هستند. و دارای یکای میلی گرم بر گرم است .

پارامتر qe بیانگر تعداد سایت های پیوند واقعی است که از جذب شونده، اشغال شده است. b_l ثابت تعادل لانگمویر و دارای یکای لیتر بر میلی گرم می باشد. مدل لانگمویر برای تخمین بیشینه میزان جذب به کار می رود. ثابت b_L میزان و وابستگی بین جایگاه های فعال و فلز را نشان می دهد و تابعی از انرژی جذب می باشد. مقدار بالای b_L نشانگر شیب تند در ابتدای منحنی ایزوترم جذب می باشد که نماینده میزان بالای کشش بین جاذب و جذب شونده است. بنابراین برای یک جاذب بطور کلی بالا بودن $q_{\max}$ و شیب تند در ابتدای منحنی مطلوب به نظر می رسد.

فرم خطی لانگمویر به شکل زیر است:

$$\frac{1}{\mathrm{q_e}} = \frac{1}{q_{\max}\ b_l c_e} + \frac{1}{q_{\max}} \qquad (۲-۴)$$

۴-۶-۲-ایزوترم فرندلیچ

این مدل در سال ۱۹۰۷ به عنوان یک رابطه ی تجربی توسط فرندلیچ ارائه شد اما بعدها برای مدل سازی جذب چند لایه ای روی سطوح ناهمگن یا سطوحی با جایگاه های فعال متفاوت از نظر کنش و میل ترکیبی با جذب شونده به کار گرفته شد. این مدل برعکس مدل لانگمویر، بیشینه ظرفیت جاذب را مشخص نمی کند و به همین علت فقط در غلظت های پایین تا متوسط کاربرد دارد. در این مدل فرض می شود ابتدا جایگاه های قوی تر پر می شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان پرشدگی جایگاه، کاهش می یابد. این ایزوترم به شکل نمایی است و به شکل زیر ارائه می شود:

$$q_e = K_F\, C^{1/n_F} \qquad (۳-۴)$$

که در آن K_f و n_f ثابت های فرندلیچ می باشند. در ایزوترم فرندلیچ ، K_f وn_f، به ترتیب میزان وشدت جذب را نشان می دهند. مقدار n_f بین یک تا ده نشان دهنده جذب مناسب می باشد. فرم خطی مدل فرندلیچ که یک معادله لگاریتمی است به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n_F)\log C_e \qquad (۴-۴)$$

۴-۶-۳-ایزوترم تمکین

فرضیه اولیه این مدل ، بر اساس این است که گرمای جذب به دلیل اثر متقابلی که جاذب و جذب شونده روی هم دارند در لایه های مختلف جذب برای همه مولکول ها به طور خطی پایین می آید.
این مدل عموما به شکل زیر استفاده می شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(a_{Te}\, C_e) \qquad (۵-۴)$$

که b_{Te}، ثابت تمکین است و با واحد ژول بر مول بیان می شود و با گرمای جذب رابطه دارد. a_{Te} ثابت ایزوترم تمکین با واحد لیتر بر گرم، R ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.K) وT دمای مطلق بر مبنای کلوین است.

۴-۶-۴-ایزوترم دو بینین-رادشکویچ

در این ایزوترم فرض می شود که مشخصه های منحنی جذب با ساختار متخلخل جاذب در ارتباط است. معادله این ایزوترم به شکل زیر است.

$$q_e = q_{DR} \exp(-B_{DR}\, \epsilon\, \varepsilon_{DR}^2) \qquad (۶-۴)$$

$$\epsilon\, \varepsilon_{DR}^2 = RT\ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \qquad (۷-۴)$$

که q_{DR} و B_{DR} ثابت های مدل دوبینین-رادشکویچ هستند که به ترتیب با واحدهای میلی گرم بر گرم و مجذور مول بر مجذور کیلوژول بیان می شود. εDR پتانسیل پولانی است. از مزایای این ایزوترم عدم وابستگی به دماست.

۴-۶-۵-ایزوترم فلوری- هاگینز

مدل فلوری- هاگینز برای محاسبه درجه پوشش سطحی جذب شونده روی جاذب به کار می رود. این ایزوترم به صورت زیر است:

$$\log\frac{\theta}{C_i} = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1-\theta) \quad (۸-۴)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_i} \quad (۹-۴)$$

که θ درجه پوشش سطح، K_{FH} ثابت تعادل و n_{FH} نمای این مدل است. ثابت تعادل K_{FH} برای محاسبه انرژی آزاد گیبس (ΔG^o) در رابطه زیر بکار می رود:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{FH} \quad (۱۰-۴)$$

برای این فرایند که جذب زیستی به صورت خود به خودی امکان پذیر می باشد، مقدار ΔG^o باید منفی باشد. مدل فلوری-هاگینز رابطه ای بین میزان جذب وغلظت تعادلی مشخص نمی کند؛ اما بیان کننده رابطه غلظت اولیه و تعادلی است. از مدل سازی خطی این ایزوترم، طبق معادله، اگر انرژی آزاد گیبس مقداری مثبت به دست آمد، نشان می دهد که این مدل نمی تواند داده های تجربی را به خوبی برازش کند.

۴-۶-۶-ایزوترم ردلیش – پترسون

در سال ۱۹۵۹، ردلیش و پترسون طراحی ساده ای از ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ به این صورت ارائه دادند:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_E}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (۱۱-۴)$$

که در آن K_{RP} و a_{RP} ثابت های مدل ردلیش- پترسون می باشند و به ترتیب با یکاهای لیتر بر گرم و لیتر بر میلی گرم بیان می شوند و β_{RP} بین صفر و یک تغییر می کند. مقدار β_{RP} تعیین کننده محدوده عملکرد معادله است که به ازای $\beta_{RP}=1$ به شکل معادله لانگمویر و به ازای $\beta_{RP}=0$ به شکل قانون هنری در می آید. این معادله در غلظت های بالا به معادله فرندلیچ نزدیک می شود.

۴-۷-مدل های سنتیک جذب

سنتیک جذب برای برسی مکانیسم کنترل کننده در فرایند جذب زیستی مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی بکار می رود. متداول ترین این مدل ها، مدل های شبه درجه اول وشبه درجه دوم هستند.

۴-۷-۱-مدل شبه درجه اول

در مدل شبه درجه اول که مدل Lagergren هم نامیده می شود، فرض می شود که سرعت اشغال سایت جذب متناسب با تعداد سایت های اشغال نشده است :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (۱۲-۴)$$

در این معادله q_t و q_e به ترتیب میزان جذب فلز در زمان t ومیزان جذب فلز در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم بوده و K_1 ثابت سرعت واکنش درجه اول بر حسب 1/min است. با انتگرال گیری از معادله و اعمال شرط اولیه q(0)=0 معادله زیر بدست می آید:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (۱۳-۴)$$

از برازش خطی این معادله بر داده های آزمایشگاهی، می توان مقادیر q_e و K_1 را به دست آورد.

۴-۷-۲-مدل شبه درجه دوم

در مدل شبه درجه دوم، فرض می شود که سرعت اشغال سایت های جذب متناسب با مجذور تعداد سایت های اشغال نشده است :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (۱۴-۴)$$

که در آن K_2 ثابت سرعت واکنش درجه دوم بر حسب g/mg.min است. با انتگرال گیری از معادله و اعمال شرط اولیه q(0) =۰ ، معادله زیر به دست می آید:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_t} + K_2 t \quad (۱۵-۴)$$

این معادله معمولا به شکل خطی زیر مورد استفاده قرار می گیرد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۱۶-۴)$$

با رسم نقاط t/q_t بر حسب t که از داده های آزمایشی به دست آمده اند، مقدار q_e و K_2 را می توان از شیب و عرض از مبدا خط حاصل، تعیین کرد.

۴-۷-۳- مدل نفوذ درون ذره ای

مدل نفوذ درون ذره ای به صورت زیر تعریف می شود:

$$q_t = K_P t^{1/2} + C \quad (۱۷-۴)$$

K_P ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای و C ثابت جذب است که از برازش خطی داده های آزمایشی q_t بر حسب $t^{1/2}$ به دست می آیند .برای بررسی مدل سینتیکی نفوذ درون ذره ای، باید نمودار خطی q_t بر

حسب $t^{1/2}$ رسم شود و با تعیین معادله خط و میزان ضریب همبستگی، مقدار ثابت های K_P و C به دست آید.

۴-۸-تجهیزات فرآیندی جذب زیستی

از تجهیزات فرایندی که برای تماس جاذب زیستی با پساب مورد استفاده قرار می گیرد می توان ستون های بستر سیال، مخازن همزن دار، ستون های بستر پالسی و ستون های بستر ثابت را نام برد.

۴-۸-۱-ستون های بستر سیال

ذرات جاذب زیستی در این ستون ها در اثر جریان پیوسته و رو به بالای مایع به حالت سیال در می آیند در این سیستم عمل اختلاط نسبت به سیستم های دیگر بهتر صورت می گیرد. در اثر سیالیت سیستم، جاذب ها حجم بزرگی را اشغال می کنند، بنابراین در مقایسه با سیستم های بستر ثابت به فضای بیشتری نیاز دارند. همچنین در سیستم های بستر سیال در اثر سایش زیاد، بخش زیادی از ذرات جامد به هدر می رود. از معایب دیگر این سیستم ها می توان به راحت نبودن کنترل شرایط عملیاتی آنها، مصرف انرژی زیاد جهت سیالی کردن بستر جاذب و همچنبن پیچیده و مشکل بودن بازیابی و احیای جاذب اشباع شده اشاره کرد. با توجه به اینکه شیب غلظت بین توده محلول و جاذب به علت اختلاط کامل در این سیستم ها ، کم می باشد لذا نیروی محرکه انتقال جرم نیز کم می باشد. در نتیجه محلول خروجی از ستون کاملا عاری از یون های فلزی نیست. این مسئله شاید بزرگترین عیب این سیستم ها باشد. از مزایای این سیستم ها می توان به سطح تماس بالای جامد با سیال و امکان کار با محلول های حاوی مواد معلق خارجی اشاره کرد. لذا در این سیستم ها نیاز به جداسازی ذرات جامد همراه محلول نمی باشد.

در این ستون بستر سیال، حجم بستر بیش از ۳۰ – ۴۰ درصد افزایش می یابد. ستون های بستر سیال معمولا دارای ارتفاع حدود ۳ متر می باشند که بیش از نیمی از آن را با جاذب زیستی پر می کنند. با این سیستم ها می توان در شدت جریان های خیلی بالا (۲۰۰۰۰۰l/d) کار کرد. برای احیای جاذب اشباع شده هم می توان با خارج کردن ستون از فرآیند، جاذب داخل آن را احیا کرد و هم می توان در حالی که ستون در حال کار است جاذب اشباع شده را از پایین ستون خارج کرده و جاذب تازه را از بالا وارد ستون کرد.

۴-۸-۲-مخازن هم زن دار

در این نوع سیستم های تماس دهنده جاذب با محلول، مقدار اختلاف غلظت که عامل انتقال جرم بین محلول و جاذب است، بسیار کم می باشد. در یک مرحله، غلظت جزء حذب شونده در کل حجم مخزن

یکسان و برابر با مقادر آن در غلظت جریان خروجی است. این سیستم ها تحت شرایط زیر می توانند مورد استفاده قرار بگیرند:

- غلظت خروجی اهمیت چندانی نداشته باشد.
- جاذب زیستی به صورت پودر گرانول باشد.
- نیاز به یک مرحله جداسازی جامد از مایع باشد(برای مثال غربال سازی یا فیلتراسیون).
- در حالتی که بتوان چندین سیستم از این نوع را به صورت سیستم جریان مخالف در کنار هم قرار داد.

هم زدن در مخزن به دو صورت مکانیکی یا نیوماتیکی انجام می شود. میزان همردن طوری تنظیم می شود که همیشه حالت هموژن در مخزن بر قرار باشد و انتقال جرم به خوبی انجام شود. باید ملاحضه شود که حجم مخزن به اندازه کافی برای محلول سوسپانسیونی بزرگ باشد. برای حجم های زیاد محلول ورودی و رسیدن به حالت استاندارد در خروجی از چندین مخزن پشت سر هم ، به طور سری استفاده می شود. تعداد مراحل و زمان اقامت محلول برای هر مرحله، با لحاظ کردن شرایط بهینه کارایی سیستم معین می شود.

مخازن همزن دار در حالتی که به صورت جریان پیوسته استفاده شود اصطلاحا راکتور های CSTR نامیده می شود. این راکتورها را می توان به صورت های مخالف و جریان مقاطع استفاده نمود. در حالت جریان مخالف بین محلول حاوی ماده جذب شونده و جاذب، بازدهی بالاتر می باشد. در این حالت جاذب تازه در ورود به سیستم در تماس با محلول حاوی کمترین ماده جذب شونده قرار می گیرد و جاذب خروجی از سیستم که مقدار زیادی جذب شونده را جذب کرده استدر خروجی در تماس با محلول ورودی که حاوی بیشترین میزان ماده جذب شونده می باشد قرار می گیرد. این فرآیند باعث می شود که شیب غلظت که میزان نیروی محرکه که انتقال جرم را تعیین می کند در طول فرآیند بیشترین مقدار خود را داشته باشد. برای اینکه یک سیستم با جریان مخالف داشته باشیم باید در بین مراحل جاذب را از محلول جدا کنیم (معمولا با استفاده از فیلتر و یا فرایند ته نشینی). برای عملیاتی کردن این سیستم نیاز است که جاذب را به صورت گرانول درآوریم. از لحاظ عملکرد، در صورتی که تعداد مراحل راکتورهای CSTR به بی نهایت میل کند همانند یک ستون بستر ثابت رفتار می کنند و همچنین از لحاظ تئوری، ستون های بستر سیالی از لحاظ اختلاط مابین راکتورهای CSTR و ستون بستر ثابت می باشند.

۴-۸-۳-ستون های بستر پالسی

با جدا کردن قسمت اشباع شده بستر از قسمت های تازه و اشباع نشده در ستون بستر ثابت می توان از تمام طول ستون به طور موثر استفاده کرد. در طراحی های مختلف ستون ها، قسمت اشباع شده بستر از کار گرفته می شود و جاذب تازه از انتها وارد می شود. این عمل به طور متناوب انجام می شود. ویژگی این ستون ها این است که بستر به طور مداوم و موثر و بدون نیاز به خاموشی موقت در حال کار است. جاذب اشباع شده جهت باز تولید فرستاده می شود

۴-۸-۴-ستون های بستر ثابت

عملکرد ستون های جذب زیستی همانند عملکرد ستون های جذب که قبلا در روش جذب سطحی و تبادل یون بیان شد می باشد. در مواردی که گرانول های جاذب زیستی همانند آکنه دارای استحکام مناسب می باشند، می توان در ستون های بستر ثابت، بستری بی حرکت و ساکن از این دانه های جاذب زیستی تشکیل داد. این ذرات جامد اجازه عبور جریان حاوی یون های فلزی را می دهند. با عبور جریان محلول از بین بستر(معمولا جریان پایین رونده) یون های فلزی به علت تماس با جاذب به تدریج از فاز مایع به جاذب منتقل می شود و این محلول در عبور از بستر مدام در تماس با جاذب تازه تر قرار می گیرد. قسمت بالایی بستر معمولا با مایع با بیشترین ماده جذب شونده در تماس می باشد(اگر جریان محلول در ستون از بالا به پایین باشد) لذا زودتر از قسمت پایینی اشباع می شود. به عبارت دیگر قسمت پایینی که با مایع رقیق برخورد دارد نسبت به قسمت بالایی تازه تر است. وقتی که تمام بستر اشباع شد، ستون از سرویس خارج شده و جهت احیای جاذب و بازیابی ماده جذب شونده تحت فرایند شستشو یا احیا قرار می گیرد.

در بعضی موارد ممکن است از دو یا چند ستون استفاده شود بطوریکه اگر یکی از ستون ها در موقعیت جذب باشد ستون دیگری در موقعیت دفع یا احیا می باشد. ستون ها ممکن است جهت کنترل بهتر عمل جذب، به صورت سری و یا جهت افزایش ظرفیت سیستم، بطور موازی عمل کنند. ستون های بستر ثابت می توانند حد اکثر قطر ۱/۵ متر و طول ۵ متر داشته با شند. مزایای این سیستم شامل شکل ساده و بسیار موثر ستون بستر ثابت، قابلیت اجرای عملیات جریان پیوسته، نداشتن محدودیتی در افزایش مقیاس آن عدم نیاز به جداسازی جامد –مایع و امکان انجام فرایند احیاء و شستو شوی در جا می باشد. اما این سیستم دارای معایبی نظیر عدم استفاده از محلول سوسپانسیونی، نیازمند به استفاده حداقل دو ستون (یکی در حال جذب و دیگری در حال دفع)، بسیار حساس بودن به افت فشار و پیچیدگی استفاده از شیر ها و لوله ها در این سیستم می با شد.

۴-۸-۴-۱-مدل سازی ستون بستر ثابت

برای طراحی، بهینه سازی، بررسی پاسخ دینامیک و همچنین تعیین بازده عملیات ستون بستر ثابت از مفهوم منحنی شکست استفاده می شود. این منحنی، شکل پروفایل غلظت بر حسب زمان می باشد. زمان شکست، t_b، زمانی است که غلظت فلز در جریان خروجی به ۵ ٪ میزان غلظت ورودی می رسد. در زمان تهی سازی یا تخلیه، t_e، که غلظت فلز در جریان خروجی به ۹۵٪ میزان غلظت ورودی می رسد، عملیات ستونی پایان می پذیرد. در این لحظه ممکن است فرایند احیا قبل از فعال سازی برای مرحله بعدی صورت می گیرد. تعیین این پارامترها از طریق داده های آزمایشگاهی بستگی زیادی به شرایط عملیاتی دارد. منحنی شکست مستقیما بر امکان پذیر بودن و صرفه اقتصادی پدیده جذب اثر می گذارد.

میزان فلز جذب شده در ستون از محاسبه مساحت بالای منحنی شکست با روش انتگرال گیری عددی بدست می آید از تقسیم جرم فلز (m_{ad}) بر جرم جلبک موجود در بستر(M) ، ظرفیت جذب جاذب بدست می آید.

هنگامی که مواد جذب شونده به صورت چند جزئی همراه سیال وارد بستر می شوند، منحنی شکست رفتار پیچیده تری از خود نشان می دهد. بررسی منحنی شکست در تمام موارد نشان می دهد که عمدتا دو نوع موقعیت در بررسی فرآیندهای جذب خواهیم داشت. اولین موقعیت مربوط به جداسازی اجزاء یک مخلوط می باشد. هنگامی که جداسازی یک یا چند جزء مورد نظر باشد، بررسی دقیق رفتار تک تک اجزاء لازم است. موقعیت بعدی هنگامی رخ می دهد که هدف خالص سازی هوا یا هر سیال دیگری باشد.در این حالت رفتار عمومی بستر مورد نظر می با شد