



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

جذب بیولوژیکی اورانیوم توسط جلبک قهوه ای Cystoseria

محمد حسن خانی^۱، علیرضا کشتکار^{۲*}، بهروز میثمی^۱، محمود فیروز زارع^۲،
رضا جلالی^۲

۱- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی - صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۳۶۵

۲- سازمان انرژی اتمی ایران، معاونت تولید سوخت هسته ای، آزمایشگاههای جابر بن

حیان - صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶

arkeshkar@yahoo.com

چکیده

جذب بیولوژیکی فلزات سنگین یک روش موثر برای جداسازی و بازیابی فلزات سنگین از محلولهای آبی می باشد. پسابهای معدنی و هسته ای مقادیر زیادی اورانیوم وارد محیط زیست می کنند. وجود مقادیر کمی از اورانیوم طبیعی در آبهای سطحی علیرغم رادیواکتیویته ضعیف آن به خاطر سمیت بالا خطرات زیادی به همراه دارد. در این مقاله جذب بیولوژیکی اورانیوم توسط جلبک قهوه ای سیستوسریا در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و غلظت بیوماس ۲g/L بررسی شد. تاثیر pH بر میزان جذب تعادلی سه جلبک معمولی، پروتونه شده و تصفیه شده با کلرید کلسیم در محلولی با غلظت اورانیوم ۳۵۰ mg/L نشان داد که در هر سه مورد بیشترین میزان جذب در pH حدود ۴/۵ (۲۴۰ mg/g) حاصل می شود. همچنین مشاهده شد که جلبک پروتونه شده میزان جذب اورانیوم بالاتری نسبت به دو نوع جلبک دیگر دارد. مدلسازی ایزوترم جذب تعادلی اورانیوم به کمک معادلات دو پارامتری لانگمیر و فرنرلیچ و معادله سه پارامتری ردلیش - پترسون انجام گردید و مشاهده شد که مدل ردلیش - پترسون انطباق بهتری با داده های تجربی دارد.

کلمات کلیدی: جذب بیولوژیکی، جلبک قهوه ای، سیستوسریا، اورانیوم، مدلسازی تعادلی

مقدمه

ورود پسابهای حاوی فلزات سنگین از فرایندهای صنعتی مختلف نظیر صنایع هسته ای، آب فلزکاری، باطری سازی، رنگ سازی، استخراج فلزات از معادن و غیره به سیستمهای آب طبیعی باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی شده است. صنایع هسته ای و معادن اورانیوم مقادیر زیادی اورانیوم وارد محیط زیست می کنند [1]. اورانیوم از خطرناکترین فلزات آلاینده می باشد که نه به خاطر رادیواکتیویته اش بلکه به خاطر سمیت بالا، سلامت محیط زیست را تهدید می کند [2,3]. اثرات بیولوژیکی فلزات آلاینده با ایجاد تغییر در ساختار پلانکتونها شروع می شود، چرا که جذب فلزات سنگین توسط میکرو ارگانیسمها، منبع تغذیه پلانکتونها واقعیتهای مسلم است [4]. گیاهان از پلانکتونها، جانوران از گیاهان و انسانها از گیاهان و جانوران تغذیه می کنند، بدین ترتیب فلزات آلاینده طی زنجیره غذایی تمام موجودات زنده را تحت تاثیر خود قرار می دهند. این مسئله موجب شده است که کاربرد روشهای مختلف مثل استخراج با حلال، رسوب گذاری، اکسیداسیون یا احیای شیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس، جداسازی غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی و تبخیر برای جداسازی، حذف و بازیابی فلزات سمی یا گرانبها رو به گسترش و توسعه بنهد. ولی در مورد پسابهای رقیق و خیلی رقیق روشهای مذکور ناکارا و پرهزینه هستند و به همین دلیل امروزه فرایندهای جداسازی بیولوژیکی که نسبت به روشهای مذکور بازدهی و کارایی بالایی دارند و از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه می باشند، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [5,6,7,8].

جداسازی بیولوژیکی فلزات دارای مزایایی چون هزینه های عملیاتی پایین، بازدهی بالا، ظرفیت بالای پذیرش فلز، انتخاب پذیری و عدم تولید لجنهای شیمیایی می باشد [9]. جذب فلز توسط میکروارگانیسمها می تواند با سیستمهای مرده^۱ (جذب بیولوژیکی) یا زنده^۲ (تجمع بیولوژیکی) صورت بگیرد. مطالعات امکان سنجی برای کارهای با مقیاس بزرگ نشان می دهند که فرایندهای جذب بیولوژیکی کاراتر از فرایندهای تجمع بیولوژیکی می باشند [10,11]. در سیستمهای زنده تقاضای بیولوژیکی و شیمیایی به اکسیژن و غذا بالا است، از طرفی دیگر سمیت فلز و دیگر عوامل نامناسب، نگهداری آنها را به صورت زنده مشکل می سازد.

جلبکها به عنوان مواد تجدید پذیر، قابل دسترس و فراوان در طبیعت، به خاطر ارزان بودن، داشتن سطح نسبتاً زیاد و میل ترکیبی بالا قادر به جذب بیولوژیکی فلزات سنگین و رادیونوکلیدها با راندمان بالا و هزینه پایین هستند. محققین انواع مختلفی از جلبکها را برای جذب بیولوژیکی فلزات مورد آزمایش قرار داده اند که از این بین جلبکهای قهوه ای بسیار موثرتر از دیگر گونه های آن نشان داده اند [12,13]. در کار حاضر یک نوع جلبک قهوه ای دریایی بنام سیستوسریا^۳ مورد آزمایش قرار می گیرد. از نقطه نظر کاربردی توسعه مدل ریاضی برای تشریح رفتار تعادلی و سینتیکی یک سیستم جذب به منظور استفاده در طراحیهای صنعتی ضروری می باشد. بدین منظور مدلهای جذب لانگمیر^۴ و فرندلیچ^۵ با وجود سادگیشان در تشریح رفتار تعادلی سیستمهای جذب بسیار موفق نشان داده اند [4-12].

¹ Biosorption

² Bioaccumulation

³ Cystoseria

⁴ Langmuir

⁵ Freundlich

هدف از کار حاضر ارزیابی توان و ظرفیت جلبک قهوه ای سیستمسوریا در جذب بیولوژیکی اورانیوم، بررسی تاثیر عواملی مثل غلظت اولیه فلز و pH سیستم، اثر پیش تصفیه جاذب در میزان جذب فلز و اندازه گیری داده های تعادلی به منظور مدلسازی فرایند جذب با استفاده از مدل‌های تعادلی لانگمیر و فرن‌دلیچ و ردلیش-پترسون^۶، به عنوان ابزار اولیه لازم برای طراحی برجهای جذب بیولوژیکی می باشد.

مدلسازی تعادل جذب بیولوژیکی

به منظور طراحی یک سیستم جذب برای جداسازی یونهای فلزی، یافتن رابطه ای مناسب برای تشریح نتایج آزمایشات تعادلی در جذب بیولوژیکی ضروری است. در این کار مدل‌های تعادلی لانگمیر، فرن‌دلیچ و ردلیش-پترسون برای برازش داده های تعادلی مورد آزمایش قرار گرفته اند. مدل لانگمیر بصورت رابطه ایزوترم هیپربولیک زیر می باشد:

$$q = q_{\max} \cdot C_e / (b + C_e) \quad (1)$$

که q_{\max} ماکزیمم مقدار جذب شده تحت شرایط داده شده و b ضریبی است که به میل ترکیبی جاذب و جذب شونده بستگی دارد. رابطه ایزوترم لانگمیر را می توان با رسم $1/q$ بر حسب $1/C_e$ یا C_e/q بر حسب C_e خطی کرد و ثابتهای مدل با استفاده از فرم خطی آن به راحتی قابل تعیین هستند. مدل فرن‌دلیچ بصورت رابطه نمایی زیر می باشد:

$$q = kC_f^{1/n} \quad (2)$$

که k و n ثابتهای مدل فرن‌دلیچ می باشند و با استفاده از فرم خطی آن به راحتی قابل تعیین هستند. رابطه فرن‌دلیچ یک رابطه تجربی است که بر عکس مدل لانگمیر ماکزیمم ظرفیت جاذب را مشخص نمی کند و فقط در غلظتهای پایین تا متوسط کاربرد دارد. در این مطالعه از مدل سه پارامتری ردلیش-پترسون نیز برای بهبود کیفیت برازش داده های تجربی استفاده شد. این مدل بصورت رابطه زیر می باشد:

$$q = a.C_e / (1 + b.C_e^n) \quad (3)$$

که a ، b و n ، پارامترهای ردلیش-پترسون می باشند. مقدار n مابین صفر تا یک قرار دارد، که برای مقدار یک معادله (۳) به معادله لانگمیر تبدیل می شود. ثابتهای این مدل برخلاف مدل‌های دو پارامتری لانگمیر و فرن‌دلیچ بصورت نمودار خطی قابل تعیین نیست و باید از روشهای غیر خطی و حداقل کردن مربعات خطا تعیین شوند.

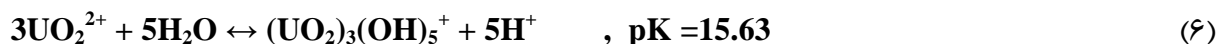
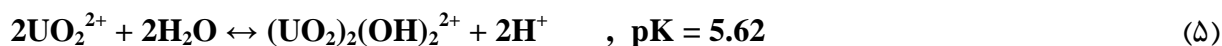
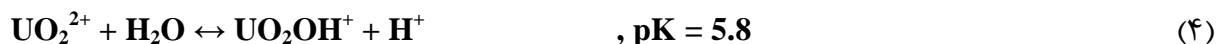
⁶ Redlich-Peterson

آزمایشات تجربی

جاذب بیولوژیکی بکار برده شده در آزمایشات یک نوع جلبک قهوه ای خلیج فارس بنام سیستمسیریا با اندازه ذرات بین ۱-۲۵ mm بود. همچنین در آزمایشات از اورانیل نیترات، کلرید کلسیم و اسید کلریدریک ساخت کمپانی مرک استفاده شد. آزمایشات تعادلی بر روی سه نوع جلبک شامل جلبک معمولی، جلبک پروتونه شده با اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال و جلبک پیش تصفیه شده با کلرید کلسیم ۰/۱ نرمال انجام گرفت. روش پیش تصفیه بدین صورت بود که مقدار ۱۰ گرم بایومس را در یک لیتر از محلولهای فوق ریخته و بعد از چند ساعت تماس، آنها را چندین بار با آب مقطر شسته، تا اینکه pH محلول شستشو به مقدار ثابتی رسید، سپس عملیات خشک کردن با قرار دادن آنها در اون در درجه حرارت ۶۰ درجه سانتیگراد و در طول یک شبانه روز انجام شد. آزمایشات تعادلی در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی لیتری که حاوی ۱۰۰ ml محلول اورانیل نیترات با غلظت مشخص و ۰/۲ گرم جلبک بود در دستگاه شیکر انکوباتور^۷ در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و سرعت ۱۵۰ rpm انجام گرفت. در طول آزمایشات به منظور تنظیم pH از محلولهای اسید کلریدریک و سود ۰/۰۵ نرمال استفاده شد. آنالیز اورانیوم و تنظیم pH به ترتیب توسط دستگاههای ICP-AES^۸ و pH متر دیجیتالی انجام گردید. در آزمایشات سیستم پس از گذشت سه ساعت به حالت تعادل رسید. در این مقاله میزان جذب تعادلی بر حسب میلی گرم اورانیوم جذب شده به ازای هر گرم جلبک (بر مبنای خشک) بیان شده است.

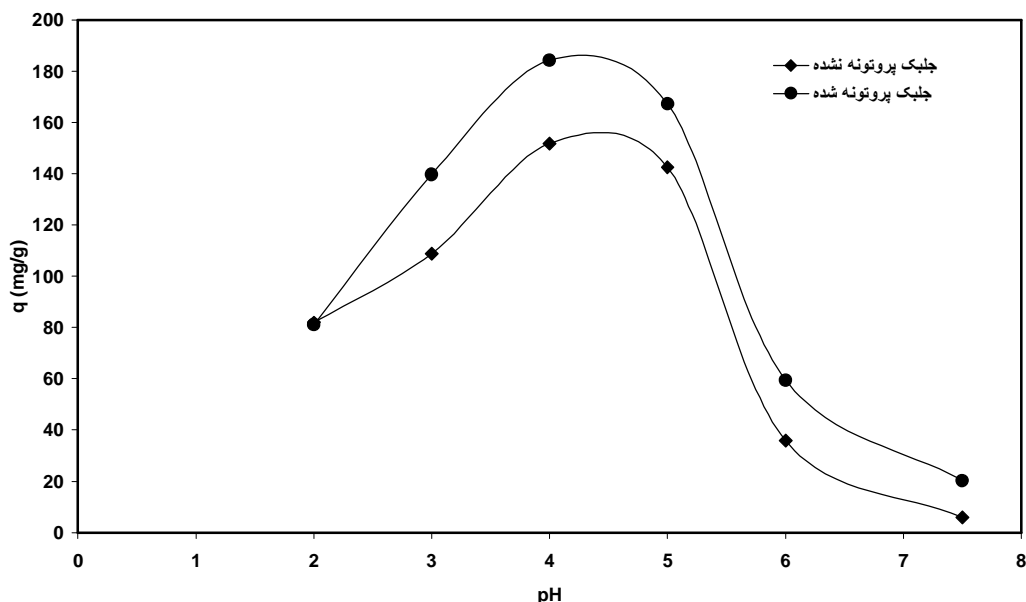
نتایج تجربی

جذب بیولوژیکی اورانیوم توسط جلبک سیستمسیریا بمنظور بررسی تاثیر pH، غلظت فلز و نوع پیش تصفیه در این مقاله مطالعه شد. جهت بررسی تاثیر pH، محلولی با pH های اولیه ۷/۵، ۶، ۵، ۴، ۳، ۲ تهیه شد و در طول آزمایش pH محلول بطور مرتب ثابت نگه داشته شد. در شکل (۱) تاثیر pH بر روی جذب بیولوژیکی اورانیوم توسط جلبک سیستمسیریا در دو حالت پروتونه شده و نشده نشان داده شده است. همانطور که در شکل مذکور دیده می شود، بیشترین مقدار جذب در هر دو حالت پروتونه شده و نشده در دامنه pH های بین چهار تا پنج و در حدود pH برابر ۴/۵ رخ می دهد. یکی از دلایل این پدیده نوع یونهای اورانیوم هیدرولیز شده موجود در محلول در pH های مختلف می باشد. در دامنه pH های بین دو تا پنج اورانیوم موجود در محلول بیشتر بصورت یونهای UO_2^{2+} ، $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ، UO_2OH^+ ، $(UO_2)_3(OH)_5^+$ می باشد [14]. با توجه به واکنشهای هیدرولیز اورانیل که در زیر نشان داده شده اند، طبق اصل لوشاتلیه در pH های اسیدی واکنشهای تعادلی به سمت چپ پیش رفته و مقدار یون UO_2^{2+} نسبت به یونهای دیگر بیشتر می شود و بر عکس در pH های نزدیک چهار، مقدار یونهای هیدرولیز شده افزایش می یابد. واکنشهای هیدرولیز UO_2^{2+} بصورت زیر می باشند:



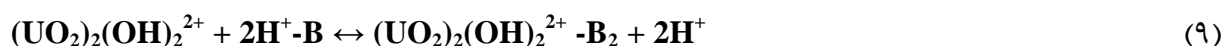
^۷ Shaker Incubator

^۸ Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer



شکل ۱- تاثیر pH بر میزان جذب تعادلی اورانیوم توسط جلبک قهوه ای سیستوسریا (غلظت اولیه ۳۵۰ ppm ، غلظت جاذب ۲ g/l ، دما ۳۰ درجه سانتیگراد ، سرعت همزدن ۱۵۰ rpm)

مکانیزم اصلی جذب اورانیوم، تبادل یونی می باشد و واکنشهای تبادل یونهای هیدرولیز شده UO_2^{2+} بصورت زیر می باشند:

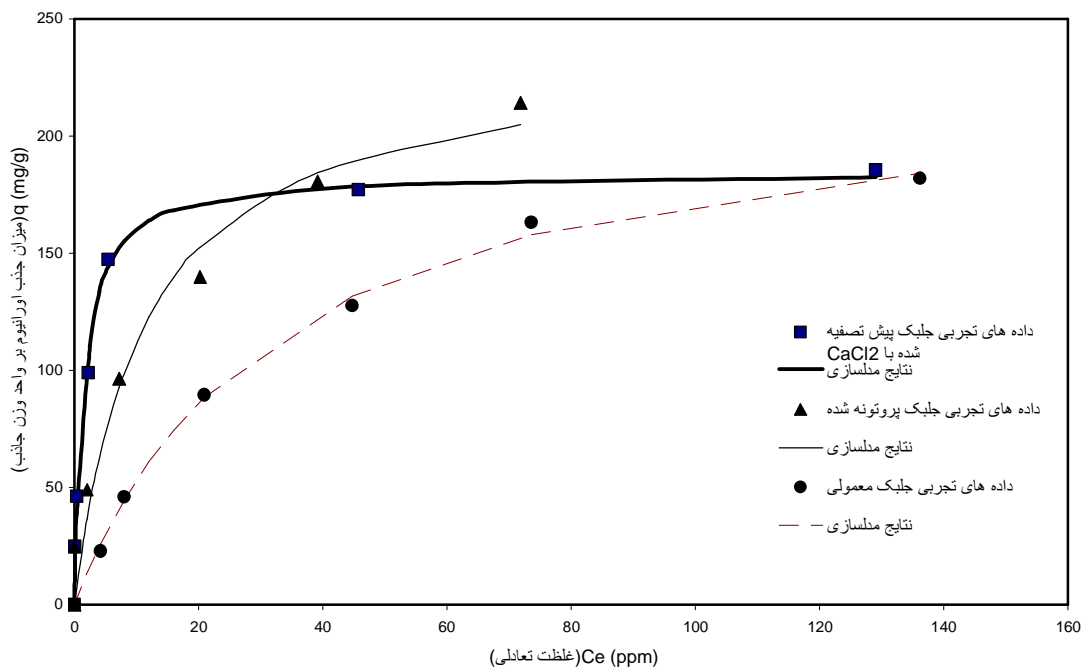


نسبتهای استوکیومتری U/H^+ در واکنشهای (۷) تا (۹) به ترتیب برابر ۱، ۳ و ۱ در مقایسه با نسبت ۰/۵ در واکنش تبادل یونی (۱۰) است. نسبتهای تبدالی مذکور نشان می دهند که میزان جذب یونهای هیدرولیز شده اورانیوم نسبت به UO_2^{2+} خیلی بیشتر است و از آنجا که در دامنه $4 < pH < 5$ طبق واکنشهای تعادلی (۴) تا (۶) اورانیوم بیشتر به شکل یونهای هیدرولیز شده می باشد ، لذا بیشترین مقدار جذب در دامنه pH های بین چهار تا پنج و به ویژه در $pH = 4/5$ رخ می دهد. در pH های بیشتر از شش، اورانیوم موجود در محلول بصورت ترکیبات جامد محلول و در pH های کمتر از دو بصورت ترکیبات آنیونی نیز ظاهر می گردد ، که قابل تعویض با پروتون گروههای عامل موجود در سایتهای جلبک نیستند [14].

از دلایل دیگر پدیده فوق، وجود رابطه قوی بین جذب بیولوژیکی فلزات با تعداد بارهای سطحی منفی جاذب می باشد که تعداد بارهای سطحی منفی به تجزیه گروههای عامل بستگی دارد. به دلیل اینکه اغلب گروههای

عامل فقط در pH های نزدیک خنثی تجزیه می شوند، در pH های زیر چهار مقدار جذب اورانیوم کمتر می باشد [15]. رقابت بین پروتونها و یونهای فلزی برای جذب در سایتهای جاذب در pH های پایین نیز از دیگر عوامل پایین بودن جذب در pH های زیر چهار می باشد، که توسط محققین مختلف مثل بندتی^۹ و همکاران در سال ۱۹۹۵ [16]، فارست و روکس^{۱۰} در سال ۱۹۹۲ [17] و فارست و وولسکی^{۱۱} در سال ۱۹۹۶ [18] مطرح شد.

به منظور بررسی اثر غلظت فلز، ایزوترمهای جذب بیولوژیکی اورانیوم توسط جلبک سیستوسریا در سه حالت پروتونه شده با HCl، پیش تصفیه شده با CaCl₂ و بدون پیش تصفیه برای غلظتهای اولیه ۴۰۰، ۵۰۰، ۳۰۰، ۲۰۰ و ۱۰۰ ppm در pH برابر با ۴/۵ بدست آورده شد. در شکل ۲ (ایزوترم جذب لانگمیر)، شکل ۳ (ایزوترم جذب فرندلیچ) و شکل ۴ (ایزوترم جذب ردلیش- پترسون) نتایج تجربی میزان جذب به همراه نتایج حاصل از مدلسازی ایزوترم تعادلی نشان داده شده است. همانطور که در اشکال مذکور مشاهده می شود، در غلظتهای پایین، میزان جذب یونهای فلز اورانیوم بطور خطی با غلظت افزایش می یابد و در غلظتهای بالا، سایتهای فعال قابل دسترس با افزایش غلظت به تدریج کاهش یافته و در نهایت جاذب اشباع می شود.

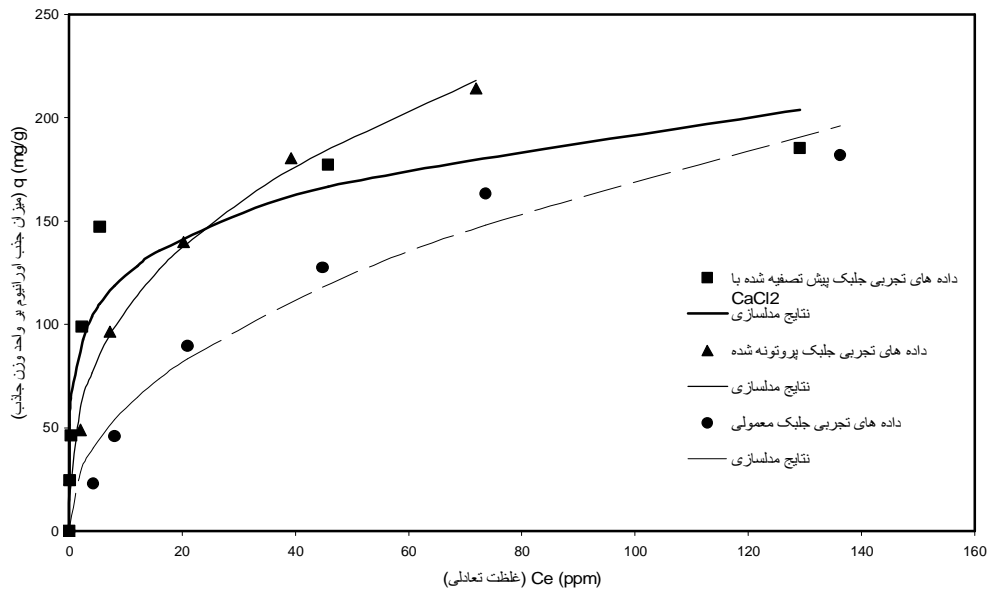


شکل ۲- مقایسه داده های تجربی میزان جذب اورانیوم توسط جلبک سیستوسریا با مدل تعادلی لانگمیر (pH = ۴/۵، غلظت جاذب ۲ g/l، دما ۳۰ درجه سانتیگراد و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm)

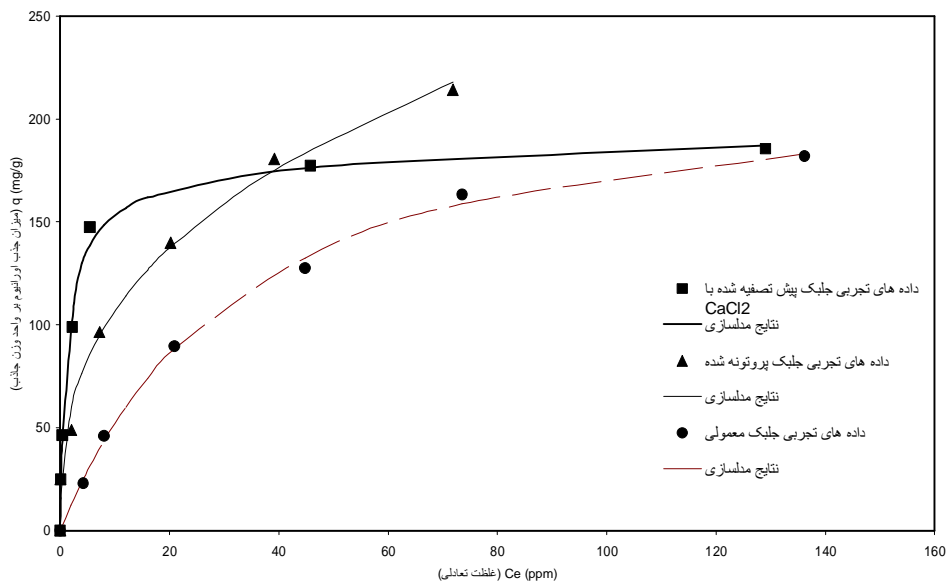
⁹ Benedetti

¹⁰ Fourest and Roux

¹¹ Fourest and Volesky



شکل ۳- مقایسه داده های تجربی میزان جذب اورانیوم توسط جلبک سیستوسریا با مدل تعادلی فرنلیچ (pH = ۴/۵، غلظت جاذب ۲ g/l، دما ۳۰ درجه سانتیگراد و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm)



شکل ۴- مقایسه داده های تجربی میزان جذب اورانیوم توسط جلبک سیستوسریا با مدل تعادلی ردلش - پترسون (pH = ۴/۵، غلظت جاذب ۲ g/l، دما ۳۰ درجه سانتیگراد و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm)

در جدول (۱) پارامترهای مدل‌های تعادلی لانگمیر (q_{max} ، ماکزیم ظرفیت جذب و b ، ثابت تعادل)، فرنلیچ (k و n) و ردلش - پترسون (a ، b و n) حاصل از برازش داده های تجربی جذب بیولوژیکی اورانیوم توسط جلبک سیستوسریا در سه حالت پروتونه شده با HCl ، پیش تصفیه شده با $CaCl_2$ و بدون پیش تصفیه و ضرایب همبستگی آنها ارائه شده است. ضرایب رگرسیون بالا برای تمام موارد به استثنای مدل فرنلیچ در

مورد جلبک پیش تصفیه شده با CaCl_2 حاکی از آن است، که تمامی مدلها، تعادل جذب را در دامنه غلظتهای مورد مطالعه به خوبی تشریح می کنند. اما مدل تعادلی لانگمیر در مورد جذب بیولوژیکی اورانیوم توسط جلبک سیستوسریا در دو حالت پیش تصفیه شده با CaCl_2 و بدون پیش تصفیه موفق تر از مدل فرندلیچ عمل کرده و برعکس مدل فرندلیچ در مورد جلبک پروتونه شده با HCl موفق تر از مدل لانگمیر عمل کرده است. عملکرد مدل ردلیش - پترسون در هر سه مورد بسیار رضایت بخش است. همانطور که در جدول (۱) مشاهده می شود، در دامنه غلظتهای مورد مطالعه، ماکزیم ظرفیت جذب بیولوژیکی جلبک سیستوسریا در حالتی پروتونه شده با HCl ، پیش تصفیه شده با CaCl_2 و بدون پیش تصفیه به ترتیب ۲۳۷، ۱۸۵ و 229 mg/g بدست آمده است. بطور کلی ظرفیت جذب بیولوژیکی این جلبک در جذب اورانیوم بخصوص در حالت پروتونه شده رضایت بخش است.

جدول ۱- پارامترها و ضرایب همبستگی مدلهای لانگمیر، فرندلیچ و ردلیش - پترسون حاصل از برازش داده های تجربی جذب بیولوژیکی اورانیوم

بدون پیش تصفیه	پیش تصفیه شده با CaCl_2	پروتونه شده با HCl	جلبک سیستوسریا	
۲۲۹	۱۸۵	۲۳۷	q_{\max}	
۳۳/۱۷	۱/۵۲	۱۱/۱۷	b	لانگمیر
۰/۹۹۸	۰/۹۸۹	۰/۹۷۵	R^2	
۲۰/۸	۷۹	۴۶/۴	k	
۲/۱۹	۵/۱۳	۲/۷۶	n	فرندلیچ
۰/۹۵۵	۰/۸۷	۰/۹۹۰	R^2	
۶/۵۳	۱۶۱/۱	$-4/5.10^{15}$	a	
۰/۰۲۳	۱/۰۵	$-9/8.10^{13}$	b	ردلیش -
۱/۰۴۵	۰/۹۵۷	۰/۶۴	n	پترسون
۰/۹۹۸	۰/۹۹۱	۰/۹۹۳	R^2	

نتیجه گیری

این مطالعه مشخص می کند که کارایی و ظرفیت جلبک سیستوسریا به عنوان یک جاذب بیولوژیکی، در تصفیه پسابهای حاوی یونهای اورانیوم بسیار بالا است. ظرفیت جذب بشدت به pH محلول بستگی دارد و بیشترین مقدار جذب (240 mg/g) در $\text{pH}=4/5$ رخ می دهد. همچنین مشاهده شد که عملکرد جلبک پروتونه شده نسبت به جلبک معمولی و جلبک تصفیه شده با کلرید کلسیم بهتر است.

منابع و مراجع

1. S.K. White, J. Am. Water Works Assoc. 75, 374 (1983).
2. J.C. Laul, Radioanal. Nucl. Chem. Articles 156, 235 (1992).
3. B. Benedict, T.H. Pigford and H.W. Levi Nuclear Chemical Engineering .McGraw- Hill, NewYork (1981).
4. M. Perez-Rama, J. Abalde Alonso, C. Herrero Lopez, E. Torres Vaamonde, Bioresource Technology, 84, 265-270 (2002).
5. F. Pessoa de Franca, A.P.M. Tavares, A.CarlosAugusto da Costa, Bioresource Technology, 83, 159-163 (2002).
6. Y. Nuhoglu, E.Malkoc, A. Gurses, N. Canpolat, Bioresource Technology, 85, 331-333 (2002).
7. F. Pagnanelli, M. Trifoni, F. Beolchini, A. Esposito, L. Toro, F. Veglio, Process Biochemistry 37, 115-124 (2001).
8. P. Kaewsarn, Chemosphere, 47, 1081-1085 (2002).
9. M.C.Palmieri, O. Garcia Jr., P. Melnikov, Process Biochemistry 36, 441-444 (2000).
10. S.P.K. Sternberg, R.W. Dorn, Bioresource Technology, 81, 249-255 (2002).
11. K. Chandra Sekhar, C.T. Kamala, N.S. Chary, Y.Anjaneyulu, Int. J. Mimer. Process, 68, 37-45 (2003).
12. K. Y.H. Gin, Y.Z. Tang, M.A. Aziz, Water Research 36, 1313-1323 (2002).
13. H.H. Omar, International Biodeterioration & Biodegradation, 50, 95-100 (2002).
14. J. Yang and B. Volesky, Wat. Res. 33(15), 3357-3363 (1999).
15. O. Genc, y. yalcinkaya, E. Buyuktuncel, A. Danizli, M.Y. Arica, S. Bektas, Int. J. Mimer. Process, 68, 93-107 (2003).
16. M.F. Benedetti, C.G. Milne, D.G. Kinninburg, W.H. Van Riemsdijk, L.K. Koopal, Environ. Sci. Technol. 29, 446-450 (1995).
17. E. Fourest, J.C. Roux, Microbial. Biotechnol. 37, 399-403 (1992).
18. W. Stumm and J.J. Morgan, Principels of Aquatic Chemistry, Wiley New York, 238-299 (1970).