

فصلنامه انسان و محیط زیست، شماره ۶۱، تابستان ۱۴۰۱، صص ۱۸۷-۲۰۴

مطالعه ترمودینامیکی جذب زیستی برای حذف نیکل با بیومس های میکروبی و

مشتق شده از گیاهان

مهدی نژادنادری^{*۱}

mehdi2930@yahoo.com

حمید گوران اوریمی^۲

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۲/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۶/۲۷

چکیده

زمینه هدف: تخلیه فلزات سنگین ناشی از صنایع مختلف اثرات منفی بر محیط زیست و ارگانسیم های زنده دارد. فن آوری های مرسوم حذف فلزات سنگین از محلول های آبی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و علاوه بر عدم اثر بخشی در غلظت های پائین یون فلزی به مقدار زیادی لجن شیمیائی تولید می نمایند. جذب زیستی نیکل بوسیله بیومس غیر زنده و غیر فعال میکروبی و یا مشتق شده از گیاهان یک فن آوری آلترناتیو و مبتکرانه برای حذف این آلودگی از محلول های آبی است که ضمن مرتفع کردن مشکلات روشهای مرسوم عنوان شده در این مقاله از قابلیت دسترسی فراوان جاذب توأم با تجدید پذیری و ظرفیت جذب بالا برخوردار می باشد.

روش بررسی: در این پژوهش، در مطالعه ای مروری با هدف معرفی انواع جاذب های زیستی میکروبی و مشتق شده از گیاهان به منظور حذف نیکل از محلول آبی و آشکارسازی ظرفیت جذب هر جاذب، از مقاله های یافت شده در بین سالهای ۲۰۰۱ تا ۲۰۲۰ استفاده شده است.

یافته ها: تحقیقات صورت گرفته و نتایج حاصل از آن با توجه به مزایای بالقوه، استفاده از این بیومس ها به عنوان جاذب زیستی جهت حذف نیکل در محلول آبی را به عنوان چشم اندازی امیدوار کننده و دوستدار محیط زیست پیشنهاد می کند.

بحث و نتیجه گیری: براساس مطالعات ترمودینامیکی در اکثر فرآیندهای جذب زیستی نیکل با جاذب های مختلف، مقدار ΔG° منفی و مقدار ΔS° مثبت گزارش گردیده است. مقدار منفی ΔG° ناشی از خودبخودی بودن فرآیند و مقدار مثبت ΔS° ناشی از افزایش برخوردهای تصادفی بین جامد و محلول در طول فرآیند دارد.

کلمات کلیدی: جذب زیستی، نیکل، فلزات سنگین، جاذب زیستی، محلول های آبی، ترمودینامیک.

۱- گروه مهندسی عمران، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران. (مسئول مکاتبات)

۲- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فنی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

Thermodynamic Study of Biosorption for Removal of Nickel Using Microbial Biomass Derived from Plants

Mehdi Nezhadnaderi ^{1*}

mehdi2930@yahoo.com

Hamid Gooran Orimi ²

Received: September 17, 2020

Accepted: March 10, 2021

Abstract

Objective field: The discharge of heavy metals from various industries has negative effects on the environment and living organisms. Conventional technologies for removing heavy metals from aqueous solutions are not economically viable and, in addition to not being effective at low concentrations of metal ions, produce large amounts of chemical sludge. Nickel's biological uptake by living, inactive, microbial or plant-derived biomass is an alternative and innovative technology to remove this contamination from aqueous solutions. It has high absorbency and reabsorption capacity.

Investigation method: In this research, in a review study with the aim of introducing different types of microbial and plant-derived biological adsorbents in order to remove nickel from aqueous solution and reveal the adsorption capacity of each adsorbent, articles found between 2001 and 2020 have been used.

Findings: Research has shown that the use of these biomass as a biological adsorbent for the removal of nickel in aqueous solution is a promising and environmentally friendly prospect.

Discussion and conclusion

Based on thermodynamic studies in most nickel biosorption processes with different adsorbents, the value of ΔG° is negative and the value of ΔS° is positive due to the increase of random collisions between solid and solution during the process.

Keywords: Biosorption, nickel, heavy metals, biological adsorbent, aqueous solutions, thermodynamic.

1- Department of Civil Engineering, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran (Corresponding author)

2- Ph.D. Candidate, Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani university of technology, Babol, Iran

۱. مقدمه

با پیشرفت تکنولوژی و توسعه فعالیت های اقتصادی حجم زیادی از پسماندهای محتوی فلزات سنگین به محیط زیست طبیعی وارد می شوند. فلزات سنگین به واسطه سمیت، تجمع در زنجیره غذایی و تجزیه ناپذیر بودن و پایداری آنها در طبیعت یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامت عمومی به شمار می روند(۱). آلودگی منابع آبی بواسطه فاضلابهای غیر قابل تجزیه فلزات سنگین، موجب نگرانی زیادی در دهه های اخیر گردیده است(۲). بیشترین نگرانی از فلزات سنگین سمی موجود در پسماندهای صنعتی بر اساس WHO شامل نیکل، کادمیوم، کروم، کبالت، مس، سرب، جیوه و روی می شود(۱). این فلزات به صورت محلول در آب و خاک وارد شده و ضمن آلودگی آب های سطحی و زیر زمینی و خاک، سبب بر هم زدن اکوسیستم هایی که به آن وارد می شوند می گردند. این فلزات می توانند پس از ورود به خاک وارد زنجیره غذایی انسان گردند. از آن گذشته می توانند به راحتی توسط حیوانات دریایی جذب شده و از این طریق وارد سیستم بدن انسان شوند که ریسک بالایی را برای سلامت مصرف کننده به همراه خواهد داشت (۳).

نیکل به عنوان یکی از فلزات سنگین مهم و تجزیه ناپذیر بوده و غلظت بیش از حد مجاز آن نیز می تواند برای انسان و سایر موجودات زنده خطرناک باشد، هر چند وجود آن برای انجام برخی از واکنش های آنزیمی و فعالیت های متابولیکی بدن انسان ضروری است(۴). نیکل یک فلز سفید-نقره ای سخت که یک عنصر فراوان در طبیعت است و می تواند به راحتی با فلزاتی مانند مس، روی، کروم و آهن جهت تبدیل شدن به آلیاژ ترکیب شود(۴). این فلز مقاوم به خوردگی بوسیله هوا، آب و قلیا می باشد و به همین دلیل استفاده از آن جایگاه خاصی در صنایع مختلف دارد(۵). از جمله کاربردهای آن می توان به تولید فولاد ضد زنگ، سکه، آلیاژهای فلزی، سوپر آلیاژها، فلزات غیر آهنی، باتری، آبکاری، چرم سازی، فرآوری خمیر کاغذ، پیگمنت ها و فرآوری های معدنی اشاره نمود(۵، ۶ و ۷).

مصرف بیش از حد مجاز فلز نیکل باعث بروز مشکلات فراوانی جهت سیستم های ایمنی و عصبی انسان، بیماری های آلرژیک

پوستی، مشکلات ریوی، فیبروز کلیوی و ناراحتی دستگاه گوارش می شود(۲ و ۸). طبق اعلام مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران (ISIRI 1053) حداکثر مقدار مجاز نیکل در آب آشامیدنی 0.07 میلی گرم بر لیتر می باشد. لذا بدلیل اثرات مخرب مورد اشاره، حذف آن از فاضلابها و پسماندهای صنعتی قبل از رها سازی و تخلیه به محیط زیست امری حیاتی است. تعدادی از فن آوری ها در طی این سالها جهت حذف فلزات سنگین از محلول های آبی توسعه یافته اند. روشهای مرسوم شامل تبادل یونی، استخراج با حلال، رسوب شیمیایی، فیلتراسیون غشائی، روشهای الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، جذب سطحی، تبخیر و لخته سازی می شوند(۸).

روشهای مرسوم دارای راندمان پائین در غلظت های کم یون فلز، هزینه عملیاتی بالا، صرف انرژی بالا، شرایط حساس عملیاتی، حذف ناقص فلز، تولید لجن شیمیایی زیاد و آلودگی ثانویه می باشد(۹). این محدودیت ها به همراه الزامات زیست محیطی در خصوص فلزات سنگین نیاز به توسعه تکنیک های جدید را بیش از پیش آشکار می کند. توسعه روشهای ساده از نظر تکنیکی و جذاب از لحاظ اقتصادی برای تصفیه فاضلابهای صنعتی یکی از مهمترین الویتهای قرن ۲۱ می باشد(۶). جذب زیستی بعنوان یک روش مبتنی بر راندمان بالای جذب، سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی کم، سهولت مدیریت و بهره برداری و آلودگی ثانویه کم، توجه بسیاری را به خود جلب نموده است(۷). جذب زیستی یک تکنولوژی کم هزینه و دوستار محیط زیست برای جداسازی فلزات سنگین با استفاده از پروسه اتصال یون فلزی به جاذب است که کارایی آن به طور مستقیم با شرایط جاذب در ارتباط است این جاذب ها عمدتاً شامل بیومس های غیر زنده مانند لیگنین، پوست میوه و زباله های کشاورزی، زیست توده جلبکی و زیست توده های میکروبی شامل باکتری، قارچ و مخمر می باشد. یک جاذب ایده آل می بایستی اقتصادی، دوستار محیط زیست، بسیار کار آمد، فراوان و تجدیدپذیر باشد. مواد زائد کشاورزی که عمدتاً از لیگنین و سلولز تشکیل شده اند به عنوان یک گزینه مناسب برای تصفیه فاضلاب های دارای فلزات

نتایجی به همراه دارد؟ کدام ترکیب عملکرد مطلوب‌تری به همراه دارد؟

۱-۲- جذب زیستی

جذب زیستی یک ویژگی خاص انواعی از بیومس‌های میکروبی غیر زنده غیرفعال و بیومس‌های پایه گیاهی برای اتصال و تغلیظ فلزات سنگین از محلول‌های آبی بسیار رقیق است. این فرآیند یک پدیده سریع بوده و ظرفیت اتصال بیومس‌های خاص قابل مقایسه با رزین‌های تبادل کاتیون سنتزی می‌باشد. زیست توده‌های دارای این خاصیت مانند یک ماده شیمیایی تبادل‌گر یون البته با منشأ بیولوژیکی عمل می‌کنند. اساس کار در فرآیند جذب زیستی، بر همکنش بین یون‌های فلزی با زیست توده و تثبیت بر روی آن می‌باشد. این بر همکنش شامل جذب سطحی، واکنش‌های تبادل یونی با گروه‌های عاملی در سطح بیومس و واکنش‌های کمپلکس سطحی می‌باشد. سایت‌های اتصالی برای یون‌های فلزی قرار گرفته در سطح بیومس، شامل گروه‌های مختلف اعم از کربوکسیل، کربونیل، هیدروکسیل، فسفات، آمین و سولفات از چربی‌ها، پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها می‌شوند که در سطح بیومس قرار گرفته‌اند (۶، ۷ و ۱۲).

مشخص است که ساختار دیواره سلولی زیست توده عامل بوجود آمدن این خاصیت جذب است. به طور کلی در فرآیند جذب زیستی می‌بایستی روی سه موضوع متمرکز شد. جذب زیستی (انتخاب جذب با ظرفیت جذب بالا، قابلیت دسترسی آسان و ارزان قیمت)، مکانیسم جذب و آزمایش در مقیاس‌های بزرگ (۷). مزایا و معایب جذب زیستی بوسیله زیست توده غیرزنده به شرح ذیل است:

۱-۳- مزایا

- زیست توده غیر زنده مستقل از رشد، مشمول محدودیت آلودگی سلول نمی‌شود. این بیومس هیچ نیازی به مواد مغذی جهت رشد سلول در محلول خوراک ندارد بنابراین از لحاظ اقتصادی شایان توجه می‌باشد لذا مشکل دفع مواد مغذی اضافی یا محصولات متابولیکی مطرح نخواهد بود.
- زیست توده می‌تواند از صنایع تخمیری موجود حاصل گردد که در واقع ضایعات پس از تخمیر می‌باشد.

سنگین پیشنهاد شده‌اند (۹). استفاده از میکروارگانیسم‌های زنده و مرده و مواد بیولوژیکی از سال ۱۹۸۰ تا کنون برای از بین بردن آلودگی‌های یون فلزات سنگین از فاضلابها استفاده شده است (۱۰).

در طی فرآیند جذب زیستی یون‌های فلز موجود در محلول آبی بر روی سطح جاذب غیر زنده جذب می‌شوند. در مقایسه با موجودات زنده، بیومس‌های غیر زنده مزایای بیشتری مانند راندمان بالا، عدم نیاز به محیط رشد اضافه و مواد مغذی، کم بودن لجن ضایعات و هزینه کمی را نشان می‌دهند (۷). تحقیقات جدید روی جاذب‌های با حذف انتخابی فلزات که معمولاً مساحت سطحی زیادی با گروه‌های عاملی مختلف و همچنین سینتیک واکنش سریع و مناسب برای حذف فلزات سنگین دارند متمرکز شده است. به منظور بهبود عملکرد جاذب در مواقع لزوم از اصلاح شیمیایی سطح و اصلاح داخل سلول بیولوژیکی استفاده می‌گردد (۱۱). در این مقاله ضمن معرفی انواع جاذب‌های میکروبی و مشتق شده از گیاهان به همراه روشهای اصلاحی مورد نیاز جهت اثر بخشی بیشتر، شرایط اپتیمم جذب زیستی حداکثری یون فلزات سنگین بر اساس ده-ها مطالعه فرآیند‌های تجربی تشریح می‌گردد.

۱-۱- اهداف و پرسش‌های پژوهش

حذف زیستی نیکل بوسیله بیومس غیر زنده و غیر فعال میکروبی و یا مشتق شده از گیاهان به عنوان یک فن آوری آلترناتیو و مبتکرانه برای حذف این آلودگی از محلول‌های آبی عنوان می‌شود که ضمن مرتفع کردن مشکلات روشهای مرسوم عنوان شده در این مقاله، از قابلیت دسترسی فراوان جاذب توأم با تجدید پذیری و ظرفیت جذب بالا برخوردار می‌باشد. در این پژوهش با مطالعه‌ای مروری، با هدف معرفی انواع جاذب‌های زیستی میکروبی و مشتق شده از گیاهان به منظور حذف نیکل از محلول آبی و آشکارسازی ظرفیت جذب هر جاذب، از مقاله‌های یافت شده در بین سالهای ۲۰۰۱ تا ۲۰۲۰ استفاده شده است.

مقایسه حالت‌های استفاده از بیومس غیر زنده و غیر فعال میکروبی و یا مشتق شده از گیاهان در حذف زیستی نیکل، چه

- پیروی کنند:
۱. ظرفیت جذب بالا و سینتیک مناسب (۱۴).
 ۲. اندازه، ظاهر و مشخصات فیزیکی مناسب (۱۵).
 ۳. جداسازی جاذب از محلول بایستی ارزان، سریع و با کارایی بالا باشد (۱۶).
 ۴. استحکام مکانیکی بالا، پایداری دمایی و مقاومت شیمیایی مطلوب (۱۴ و ۱۷).
 ۵. در دسترس بودن جاذب زیستی و روشهای آماده سازی کارآمد (۱۸).
 ۶. قابلیت احیا و استفاده مجدد (۱۹).
- جدول (۱) لیستی از جاذب های زیستی نیکل با خلاصه ای از مراحل آماده سازی و ویژگی های خاص را ارائه داده است. بر طبق این جدول، مراحل کلی آماده سازی جاذب ها به این شرح می باشد:
۱. جمع آوری جاذب های اولیه ۲. شستشو با آب مقطر و فیلتراسیون ۳. خشک کردن ۴. بهبود ویژگیهای جاذب و گروههای عاملی ۵. بهینه کردن هندسه و ابعاد جاذب ها مانند خرد کردن و قراردادن روی یک بستر ۶. نگهداری در شرایط مناسب (۱۰).
- برای ده ها سال، طیف گسترده ای از جاذب های زیستی نوآورانه کشف و برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفت اگر چه گونه های بیولوژیکی گسترده ای با توجه به اثر بخشی و جنبه اقتصادی آن به عنوان یک جاذب بکار برده شد اما نتوانسته است موفقیت چشمگیری را در کاربردهای عملی ایجاد نماید. بنابراین بسیاری از روشهای بهبود یافته بر اساس جاذب زیستی پدیدار گشت. بر اساس تحقیقات و مقالات مختلف سه نوع روش جدید بهینه نمودن جاذب زیستی ارائه گردید: اصلاح شیمیایی جاذب-ها، ترکیب بیومس و مواد شیمیایی و سیستم های ترکیبی چند بیومس. اصلاح شیمیایی بطور کلی می تواند به دو دسته تقسیم شود: اصلاح سطح و اصلاح داخلی سلول بیولوژیکی. هدف اصلی از اصلاح سطح حذف ناخالصی های سطح سلول، افزایش سایت-های اتصالی فلزات سنگین روی سطح سلول بیولوژیکی یا تغییر بار روی سطح سلول می باشد. اصلاح داخلی بسیار پیچیده تر
- این فرایند شامل محدودیت فیزیولوژیکی سلولهای میکروبی زنده نمی شود.
- بخاطر اینکه زیست توده غیرزنده به عنوان یک تبادل گر یونی عمل می کند این فرآیند بسیار سریع است و بین چند دقیقه تا چند ساعت انجام می شود. اتصال فلز به زیست توده اغلب آن قدر زیاد است که منجر به جذب بسیار کارآمد فلز می گردد.
- از آنجاییکه سلولها غیرزنده هستند، شرایط فرآیندی آن محدود به رشد سلولها نمی باشد. به عبارت دیگر یک طیف گسترده ای از شرایط عملیاتی مانند pH، دما، غلظت فلزی و ... مورد استفاده می باشد ضمن اینکه هیچ شرایط اسپتیک برای این فرآیند مورد نیاز نمی باشد.
- فلز را می توان به راحتی دفع کرد و در صورت قابل توجه بودن مقدار فلز بازیافت شده، آن را بازیابی نمود.
- استفاده از جاذب های ارزان قیمت.
- ۴-۱- معایب**
- اشباع زودرس می تواند یک مشکل باشد. بعنوان مثال هنگامی که سایت های برهمکنشی فلز اشغال می شوند، صرف نظر از مقدار فلز قبل از استفاده بیشتر، دفع فلز ضروری است.
- پتانسیل بهبود فرآیندهای بیولوژیکی (به عنوان مثال از طریق مهندسی ژنتیک) بخاطر اینکه سلولها در حال سوخت و ساز نیستند محدود می شود. از آنجا که تولید جاذب در قبل از مرحله رشد اتفاق می افتد هیچ کنترل بیولوژیکی روی مشخصات جاذب وجود ندارد. این مخصوصاً زمانی صادق خواهد بود که از بیومس حاصل از پسماند تخمیر استفاده گردد (۱۳).
- ۵-۱- جاذب زیستی**
- باکتریها، قارچ ها، مخمرها، جلبک ها، پوست میوه ها، بقایای گیاهی، لجن فعال و بیو پلیمرها، جاذب های زیستی مختلفی هستند. محققان جاذب های استخراج شده از منابع بیولوژیکی را به عنوان جاذب های بیولوژیکی یا زیستی طبقه بندی می کنند. جاذب های زیستی مرسوم بایستی از معیارهای عنوان شده زیر

است که شامل تغییرات در ساختار داخلی یا ترکیب سلول‌های بیولوژیکی می‌باشد.

تحریک یا مهار فعالیت آنزیم‌هایی که در انتقال یا تجمع فلزات سنگین داخل سلول نقش دارند تأثیر قابل توجهی در تصفیه فلزات سنگین دارند. ترکیب بیومس با مواد دیگر می‌تواند این مشکل را حل نماید. علاوه بر این ترکیب چند ماده بیولوژیکی برای جذب بالای فلزات سنگین و پایداری در برابر این عناصر آلوده‌کننده محیط زیست به اثبات رسیده است (۱۱). تحقیقات جدید روی جاذب‌های گزینشی که معمولاً مساحت سطحی زیاد با گروه‌های عاملی مختلف و همچنین سینتیک واکنش سریع و مناسب برای بازیابی یون‌های فلزات سنگین دارند متمرکز شده است. این موارد منجر به استفاده بهتر از ظرفیت این جاذب‌ها و غلظت باقیمانده کم یون فلزی می‌گردد.

میکروارگانیسم‌ها به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و تعداد زیاد گروه‌های عاملی روی سطح خود، می‌توانند شرایط بسیار مناسب و کارآمدی را برای برهمکنش با فلزات سنگین ایجاد نمایند. در مقایسه با میکروارگانیسم‌های زنده، بیومس‌های غیر زنده به دلیل راندمان بالا، عدم نیاز به محیط رشد اضافه و مواد مغذی، کم بودن لجن ضایعات و هزینه کم، مزایای بیشتری را از خود نشان می‌دهند (۷). استفاده از ضایعات و پسماندهای کشاورزی و پوست میوه‌ها به عنوان جاذب زیستی به دلیل کم هزینه بودن آنها بسیار امیدوار کننده است. کم‌اینکه دوستار محیط زیست نیز می‌باشند. برخی از محدودیت‌ها در استفاده از پوست میوه جات مانند ظرفیت جذب کم وجود دارد که می‌توان این مشکل را با اصلاحات شیمیایی مختلف مانند قراردادن جاذب‌ها در محلول اسید، قلیا، حلال آلی و دیگر معرف‌ها جبران نمود (۹). افزایش ۲/۵ برابری جذب نیکل بوسیله پوست لیمو را بواسطه استفاده از NaOH جهت اصلاح سطح جاذب نشان دادند. بهبود سطح اصلاح شده با قلیا می‌تواند بواسطه تبدیل ساختار لیگنین به بار منفی و افزایش سایت‌های آنیونی بیشتر مورد علاقه جذب کاتیون‌های فلزی می‌باشد. همچنین افزایش ظرفیت جذب نیز می‌تواند به دلیل رسوب هیدروکسید فلزی باشد. اصلاح آسپرژیلوس نایجر با NaOH نیز بر طبق

گزارشات (۶) افزایش ظرفیت جذب را به همراه داشته است (۶). نتایج مثبت جذب زیستی بوسیله جاذب پوسته انبه اصلاح شده با اسید سولفوریک، عملکرد مناسب پوسته برنج اصلاح شده با اسید هیومیک را نشان داده اند (۲۰).

جلبک‌های دریایی به واسطه جذب فلز بالا، هزینه کم، تجدیدپذیری و فراوانی در مناطق زیادی از جهان به عنوان یک ماده جاذب مهم تلقی می‌گردند. جلبک‌های قهوه‌ای بدلیل ظرفیت جذب بالایشان که عمدتاً ناشی از پلی ساکاریدهای حاضر در دیواره سلولی آنهاست توجه زیادی را به خود جلب نموده است. این پلی ساکاریدها عمدتاً مسئول عملکرد گروه‌های عاملی کربوکسیل و اسید سولفونیک هستند که در پروسه تبادل یونی فعال می‌باشند (۲۱).

سادات حسینی و همکاران در سال ۱۳۹۵ در مطالعه‌ای به حذف یون نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت طبیعی پرداختند. هدف این مطالعه بررسی حذف یون نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت طبیعی می‌باشد. در بررسی فرایند حذف یون نیکل به روش ناپیوسته، پارامترهای تاثیرگذار مانند pH اولیه محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه محلول و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم فرندلیچ و لانگمویر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و مشاهده شد نتایج با ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فرندلیش همخوانی بهتر خواهد داشت. بر اساس مدل لانگمویر ظرفیت جذب ماکزیمم جاذب برای یون نیکل ۱۸,۰۹ (میلی گرم بر گرم) می‌باشد. مدل شبه مرتبه دوم و شبه مرتبه اول برای بررسی‌های سنتیکی فرایند مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مطالعات سنتیکی نیز بیانگر تناسب بیشتر مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول در فرایند جذب یون نیکل می‌باشد. در نتیجه بررسی‌های پارامترهای ترمودینامیکی مشاهده گردید که جذب یون نیکل فرایندی خودبخودی و گرماگیر می‌باشد. نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که زئولیت طبیعی با قابلیت‌های بالای خود می‌تواند به عنوان جاذبی موثر در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد (۲۲). غلامی و همکاران در سال ۱۳۹۲ در مطالعه‌ای به حذف نیکل و

جذب، اثر پارامترهای مهم از قبیل pH، زمان تماس، وزن جاذب و غلظت اولیه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، مطالعه ترمودینامیکی (تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس، آنتالپی و آنتروپی)، مطالعات ایزوترمی (ظرفیت جذب) و مطالعات سینتیکی (تاثیرپذیری جاذب با زمان) بررسی گردید. نتایج نشان داد که جاذب مغناطیسی مذکور، دارای بالاترین راندمان حذف آلاینده نیکل (II) در pH برابر ۷، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲۰۰ میلی گرم و بالاترین غلظت قابل حذف ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر است.

احمدی اسب چین و جعفری در سال ۱۳۹۳ به بررسی کینتیک و ایزوترم جذب یون نیکل از محلول آبی توسط جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica* (Thivy & Doshi) استخراج شده از دریای عمان پرداختند (۲۵). یکی از روش‌های مؤثر برای جداسازی و بازیابی فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده از جاذب‌های زیستی است. هدف از پژوهش، استفاده از جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica* برای حذف یون نیکل از محلول آبی بود. در تحقیق حاضر، ایزوترم و کینتیک جذب یون نیکل توسط جاذب زیستی مورد نظر در راکتور بسته مطالعه شد. جلبک قهوه‌ای از ساحل چابهار دریای عمان جمع‌آوری گردید. زمان تعادل برای جذب فلز توسط جلبک در حدود ۱۲۰ دقیقه بود. ایزوترم جذب نیکل توسط جلبک از معادله لانگمویر تبعیت کرد. بیشینه جذب یون نیکل توسط جلبک در اسیدیته حدود ۵ در حدود ۰/۳۴ میلی‌مول بر گرم وزن خشک جاذب زیستی بود.

کادمیم از آب‌های آلوده با استفاده از نانوذرات باگاس پرداختند. در این تحقیق از جاذب نانومتری باگاس (تفاله نیشکر) برای حذف یون‌های نیکل و کادمیم از آب‌های آلوده از طریق آزمایش‌های ناپیوسته استفاده شد. در ابتدا آزمایش‌های pH بر روی محلول‌های آبی با غلظت پنج میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲ ساعت و محدوده pH از سه تا هشت برای جاذب مورد مطالعه انجام گرفت. pH بهینه برای جاذب نانوذرات باگاس برای فلزهای نیکل و کادمیم، ۶ و زمان تعادل برای هر دو فلز ۱۵ دقیقه به دست آمد. آزمایش‌های ایزوترم جذب در دمای آزمایشگاه و pH بهینه و زمان تعادل بهینه انجام شد. راندمان جذب برای غلظت‌های اولیه ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول‌های فلزی تعیین گردید. سپس مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، ریدلیچ-پترسون و لانگمویر-فروندلیچ بر داده‌های تعادلی آزمایش برآزش داده شد که در کلیه آزمایش‌ها، مدل ریدلیچ پترسون داده‌های آزمایش را بهتر توصیف کرد (۲۳).

اسدکی و همکاران در سال ۱۳۹۸ در مطالعه‌ای به حذف یون نیکل (II) با استفاده از نانوذرات اکسید آهن (III) از محلول‌های آبی: مطالعه مدل‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک پرداختند (۲۴). در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن (III) به عنوان جاذب برای حذف یون نیکل (II) از آب در یک سیستم تعادلی منقطع مورد مطالعه قرار گرفت. جهت مشخصه‌یابی ساختاری نمونه از تکنیک‌های FT-IR و XRD استفاده شد. برای تعیین شرایط بهینه

جدول شماره ۱- جاذب‌های زیستی مختلف فلز نیکل، مراحل آماده‌سازی و ویژگی‌های خاص آنها

Table No. 1- Different bioabsorbents of nickel metal, preparation steps and their special characteristics

جاذبه زیستی	مزایا	مرجع
پودر پوست بادام زمینی : → خشک کردن در دمای ۸۰°C برای ۱۲ ساعت → شستشو با آب → جمع‌آوری خشک کردن در دمای ۸۰°C برای ۲۴ ساعت → شستشو با آب → شستشو با HCl و NaOH رقیق	پوست بادام زمینی ارزان و مقرون به صرفه است	(۲۶)
: پوسته نارگیل → خشک کردن در هوا برای ۲۴ ساعت → شستشو → برداشت	ترتیب اولویت جذب زیستی یون فلزی روی پوسته نارگیل بر	

تبدیل به ذرات μm → خشک کردن در دمای 70°C ۷ ساعت	اساس پارامترهای مختلف مانند مقدار الکترون گاتیویتی، سختی، مقدار نرمی، شعاع یونی، انرژی هیدراسیون و تمایل الکترونی یون فلزی است - کم هزینه	(۲۷)
<p>Cartobacterium sp.Fmol:</p> <p>کشت در ۵۰۰ میلی لیتر محیط کشت LB در داخل شیکر انکوباتور در دمای 30°C، → 180 rpm و مدت زمان ۲۴ ساعت → شستشو → ده دقیقه سانتریفیوژ با دور 5000 rpm خشک کردن → پودر ریز</p>	-	(۲۸)
<p>Myriophyllum Spicatum :</p> <p>→ خشک کردن به مدت ۲ روز در دمای اتاق → قراردادن در معرض هوا → برداشت خرد کردن به اندازه 0.2mm → خشک کردن به مدت ۶ ساعت در دمای 60°C</p>	-	(۲۹)
<p>Corn Silk (ذرت):</p> <p>اولتراسونیک به مدت ۴ ساعت، 0.5m HNO_3، اسید $15\text{mL} + 5\text{gr}$، و پودر کردن به اندازه $150-180\text{ }\mu\text{m}$ خشک کردن در 70°C به مدت ۴ ساعت → شستشو → سانتریفیوژ</p>	این جاذب برای فاضلاب مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج نشان داد که ریش ذرت می تواند برای چند بار با راندمان بالا مورد استفاده قرار گیرد	(۳۰)
<p>Dicerocaryum eriocarpum Leaves :</p> <p>دهیدراته کردن در دمای 25°C → آب جوش به مدت ۲۴ ساعت → خشک کردن خشک کردن → فیلتراسیون NaCl یا KCl → فیلتراسیون محصول</p>	هر دو جاذب اصلی و اصلاح شده نتایج موفقیت آمیزی داشتند.	(۳۱)
<p>thrichoderma :</p> <p>→ خشک کردن با هوا → جمع آوری → اصلاح → جداسازی از خاک تبدیل به پودر</p>	می توان برای تصفیه خاک های آلوده به نیکل استفاده نمود	(۳۲)
<p>: سودو موناس</p> <p>→ گلیسرول استریل و همه گونه ها در 80°C - نگهداری شده اند → جداسازی شده → جیوه $10\text{ }\mu\text{m}$ + → پیتون آگار و نوترینت آگار → رشد نگهداری در 4°C → رشد هوازی در دمای 30°C به مدت ۲۴ ساعت</p>	-	(۳۳)
<p>Aliginat-extraction residue :</p> <p>→ شستشو → جمع آوری → جلبک دریایی قهوه ای <i>filipendula</i> → خشک کردن در دمای 60°C برای ۲۴ ساعت → تکان دادن و ساعت ۱-۲ و 500 ml و اسید هیدرولیک 0.1 m → شستشو با آب 100 rpm و 60°C و 20 gl^{-1} کربنات سدیم + فیلتر تحت خلاء → استخراج آلژینات</p>	سینتیک واکنش به وسیله مقاومت انتقال جرم کنترل می شود	(۳۴)
<p>Nacardiopsis SP.and Nocardia SP :</p> <p>→ انکوباسیون ۷ روز در دمای 28°C → جداسازی شده و اکتینومیست ها انتخاب شد . <i>morsy1948</i> و <i>morsy2014</i> → 69 اکتینومیست جدا شده → شناسایی شده</p>	بیومس مرده کارایی بیشتری نسبت به سلول زنده دارد، همچنین اگر ۴٪ بیشتر از مقدار دوز بهینه استفاده شود جذب ۱۰۰٪ خواهد شد.	(۳۵)

<p>تثبیت استافیلوکوکوس آرنوس مرده → ۵ میلی لیتر آب + ۱۰ گرم نانو ذرات Fe_3O_4 + ۴ گرم سلول های باکتری پودر شده $60^{\circ}C$ مخلوط و خشک کردن در دمای</p>	<p>ظرفیت جذب نیکل در حد قابل قبول بوده است. برهمکنش کلسیم و منیزیم در محیط واکنش مقدار ظرفیت جذب را کاهش می دهد</p>	(۳۶)
<p>: جلبک دریائی تثبیت شده و مازاد → $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ و مخلوط → محلول آلژینات سدیم + جلبک پودر شده ذخیره در دمای اتاق → شستشو → نگهداری به مدت ۴ ساعت و دانه ها</p>	<p>ماتریس آلژینات کلسیم با تثبیت جاذب ظرفیت جذب را بالا می برد همچنین تثبیت ، پرشدن ستون را آسان اما تخلخل را کم می کند. جاذبه های تثبیت شده آلترناتیو مناسبی برای ستونهای بستر ثابت هستند.</p>	(۳۷)
<p>: رزین همی سلولز-کیتوزان کربوکسی متیل سنتز شده بوسیله فرآیند خاص</p>	<p>این ترکیب قابل بازیافت است و نتایج نشان داده است که جذب در غلظت های بالای فلزات سنگین مطلوب تر است</p>	(۳۸)
<p>: پوست لیمو → (۱,۲۵-۲ mm) آسیاب → خشک کردن در دمای $60^{\circ}C$ → شستشو با آب مقطر جمع آوری → ($H_3PO_4, HCl, HNO_3, NaOH, CaCl_2, NH_3$) ۱۰۰ میلی لیتر + ۴ گرم پوست لیمو خرد شده شستشو با آب مقطر → مخلوط و نگهداری در دمای $30^{\circ}C$</p>	<p>بهبود اصلاح جذب با مواد قلیایی $NaOH$ و NH_3 حدود ۲,۵ برابر حالت اصلاح نشده رویت گردید - جاذب ارزان قیمت</p>	(۹)
<p><i>Non-living streptomyces roseorabens</i> : → تلقیح میکرو ارگانسیم در محیط کشت مایع → جمع آوری بیومس → اختلاط در شیکر در $28^{\circ}C$ با دور $120\ rpm$ برای ۴۸ ساعت → خرد کردن → خشک کردن در $100^{\circ}C$ برای ۶ ساعت → شستشو با آب دیونیزه غربال کردن</p>	<p>ظرفیت جذب بسیار بالا و مقرون به صرفه</p>	(۷)
<p>: آسپرژیلوس نایجر → + آسپرژیلوس نایجر فریز و خشک شده → محیط کشت استریل شده در فشار ۱,۵ بار، در دمای $121^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه → انکوباسیون در داخل شیکر با دور $200\ rpm$ در دمای $30^{\circ}C$ بمدت ۵ روز → شستشو با آب → فیلتراسیون → اتوکلاو در دمای $121^{\circ}C$ و ۱۵ دقیقه → خرد کردن به اندازه ۱۰۰ مش → خشک کردن در دمای $50^{\circ}C$ بمدت ۲۴ ساعت → نگهداری در کنار سود ۰.۵ نرمال در حال جوش بمدت ۲۰ دقیقه → خشک کردن در $50^{\circ}C$ بمدت ۲۴ ساعت → شستشو با آب → سانترفیوژ با دور $4000\ rpm$ پودر کردن</p>	-	(۶)
<p>: لجن فعال خشک → رشد میکرو ارگانسیم ها در محیط کشت مایع در شرایط همزده و هوادهی در دور $150\ rpm$ و دمای $25^{\circ}C$ → خشک کردن در دمای $60^{\circ}C$ بمدت ۲۴ ساعت → شستشو با آب مقطر → برداشت سلول → + ۵ گرم از بیومس خشک شده همگن شدن بوسیله هموژنایزر با دور $8000\ rpm$ به مدت ۲۰ دقیقه و با آب مقطر $100\ dm^3$</p>	-	(۳۹)

<p>پوسته انبه :</p> <p>→ پودر کردن → خشک کردن → شستشو پوست انبه با آب مقطر → خشک کردن در دمای ۵۰±۱۵ ساعت → اختلاط با اسید سولفوریک → غوطه وری در بی کربنات سدیم به مدت ۲۴ ساعت → شستشو با آب مقطر غریبال → خشک کردن → شستشو</p>	<p>یک فرآیند ساده و به عنوان یک آلترناتیو مناسب برای جذب های گران قیمت فراوانی آن در مناطق گرمسیر و میزان پوسته ۶۰٪ از کل میوه</p>	(۵)
<p>: جلبک دریایی قهوه ای</p> <p>→ خشک کردن در دمای ۶۰°C → شستشو با آب مقطر → جلبک قهوه ای خرد کردن به اندازه 1.5 mm</p>	<p>جذب فلز بالا ، کم هزینه، تجدیدپذیری و فراوانی</p>	(۲۱)
<p>: پوسته برنج ترکیب شده با اسید هیومیک</p> <p>→ خشک کردن در دمای ۵۰°C ب مدت ۱۲ ساعت → پوسته برنج جمع آوری شده از آسیاب → همزدن به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰°C و سپس سرد کردن → اضافه کردن سود → فیلتراسیون → اضافه کردن هیپوکلرید → شستشو با آب → فیلتر محلول → تبدیل به پودر → خشک کردن با IR → فیلتراسیون → اضافه کردن اسید هیومیک و نگهداری مخلوط به مدت یک شب در شیکر دوار خشک کردن تا مقدار رطوبت کمتر از ۰.۱٪ → شستشو با سود و سپس با آب</p>	<p>افزایش میزان جذب با توجه به روش اصلاحی اضافه</p>	(۲۰)
<p>: پسماند روغن نخل و نانو ذرات</p> <p>Al₂O₃</p> <p>→ شستشو با آب و خشک کردن ب مدت ۲۴ ساعت → خرد کردن پسماند به قطعات کوچکتر → اضافه کردن دی متیل سولفوکسید به بیومس با دور 120 rpm ب مدت ۲۴ ساعت → اضافه کردن تترا اتیل سیلیکات و پودر نانو ذرات به سوسپانسیون و همزدن با دور 120 rpm ب مدت ۱۲ ساعت خشک کردن در دمای اتاق → شستشو با اتانول و آب مقطر</p>	<p>حذف ۸۱٪ نیکل - ضمناً اضافه کردن Al₂O₃، 5.9% جذب نیکل را افزایش می دهد</p>	(۲۲)
<p>قارچ سفید پوسیده (P.chrysosporium PTCC5270):</p> <p>→ کشت در محیط کشت PDA در دمای 30°C و به مدت ۲۴ ساعت → تکان دادن در دمای 34°C با دور 150 rpm و اضافه کردن بیومس +مایع PDA استریل با اتوکلاو و در 121°C ب مدت ۲۰ دقیقه</p>	<p>بازده ۸۹,۴۸ درصدی حذف نیکل ، جاذب کم هزینه و کارآمد</p>	(۸)
<p>: پسماند کارخانه روغن زیتون</p> <p>→ خشک کردن در دمای اتاق → شستن بیومس با آب مقطر غریبال به اندازه ۰,۱۵-۰,۲۵ میلیمتر → آسیاب</p>	<p>سازگاز با محیط زیست ، در دسترس و مقرون به صرفه</p>	(۳)
<p>: مخمر نانوائی</p> <p>→ مخلوط نمودن با Hcl 0.1N ب مدت ۲۴ ساعت → چند بار شستشو با آب مقطر خشک کردن در آن در دمای ۶۰°C ب مدت ۲۴ ساعت</p>	-	(۴۰)
<p>:سبوس برنج پروتونه شده:</p> <p>→ فرآوری با HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ → جمع آوری سبوس برنج خشک کردن در آن در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت → شستشو با آب دیونیزه</p>	<p>کم هزینه و قابلیت دسترسی و فراوانی</p>	(۱۲)
<p>Curtobacterium SP:</p> <p>→ کشت میکروبی در محیط لاکتوزبراث با شیکرانکوباتور در دمای ۳۰°C با دور ۱۸۰rpm ب مدت ۲۴ ساعت → سانترفیوژ با دور ۵۰۰rpm ب مدت ۱۰ دقیقه</p>	<p>قابلیت جذب بالای نیکل</p>	(۲۵)

خشک کردن → شستشو با آب مقطر (۳بار)		
تفاله نیشکر: → خشک کردن در دمای اتاق → شستشو با آب مقطر آسیاب به اندازه کمتر از ۱ mm	فراوانی، دسترسی بالا و هزینه کم	(۴۱)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> : کشت در محیط کشت مایع استامید در دمای ۳۷°C بمدت ۴۸ ساعت	ظرفیت جذب مناسب	(۴۲)
<i>Bacillus laterosporus</i> : → کشت در محیط کشت مایع در شرایط هوایی و همزدن در دمای ۳۰°C بمدت ۲ روز → سانترفیوژ در دمای ۴°C و دور ۸۰۰۰ rpm بمدت ۲ دقیقه → خشک کردن در دمای ۶۰°C بمدت ۲۴ ساعت → شستشو با آب مقطر ذخیره پودرها	باسیلوس ها نسبت به سایر میکرو ارگانیسم ها به دلیل پتانسیل جذب بالای فلز، سرعت جذب بالا و پتانسیل استفاده مجدد گزیننه مناسبی می باشند	(۴۳)
جلبک قهوه ای: → شستشو با آب مقطر → خشک کردن در نور آفتاب → برداشت غربال کردن به اندازه ۱-۱.۲۵ میلی متر → خشک کردن در دمای ۶۰°C بمدت یک شب	-	(۱)
پوست گریپ فروت: → شستشو با آب مقطر → خرد کردن به قطعات کوچک → جمع آوری پوست از میوه غربال کردن به اندازه کمتر از ۳۵۵ میکرومتر → خشک کردن در دمای ۷۰-۸۰°C بمدت ۲۴ ساعت	سرعت جذب سریع ، بازیابی یون فلزات از جاذب ، قابلیت استفاده مجدد چندین باره از جاذب ، کم هزینه بودن	(۲)
جلبک دریایی: → خشک کردن در نور آفتاب → شستشو با آب مقطر → برداشت تبدیل به اندازه ۰.۷۶۷ میلی متر	قابلیت استفاده مجدد از جاذب ، کم هزینه بودن ، کارایی بالایی بیومس	(۴۴)
کاه جو: غربال کردن → خرد کردن → خشک کردن در نور آفتاب → برداشت	ظرفیت جذب بالا ، فراوانی-در دسترس	(۴۵)
جلبک قهوه ای : → خشک کردن در آفتاب بمدت ۴۸ ساعت → شستشو با آب → جمع آوری → شستشو با آب دوبار تقطیر → غربال کردن به سایز ۰.۵-۱ میلی متر → خرد کردن خشک کردن در ۸۰°C بمدت ۲۴ ساعت	فراوانی و کم هزینه بودن	(۴۶)
جلبک اصلاح شده: → خشک کردن در نور آفتاب بمدت ۳ روز در دمای ۳۴۳k بمدت ۴۰ دقیقه → شستشو با آب جمع آوری مخلوط کردن با محلول اسید هیدروکلریک ۰.۱m بوسیله همزن با دور ۲۰۰rpm به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق	جاذب موثر برای جذب نیکل بدلیل صرفه اقتصادی	(۴۷)
<i>Enteromorpha prolifera</i>) جلبک قهوه ای : → دو بار شستشو با آب → برداشت → خشک کردن در نور آفتاب ۱-۲ روز و سپس خشک کردن در ۱۰۵°C برای ۲۴ ساعت در آون ریختن در آب مقطر و استفاده از بلندر برای افزایش مساحت سطحی	فراوانی و در دسترس در طبیعت	(۴۸)

۲. روش بررسی

۲-۱- مواد مصرفی و شیوه آزمایش

هستند. به منظور مطالعه ترمودینامیکی فرآیند جذب زیستی ، انرژی آزاد گیبس ، آنتالپی و آنتروپی محاسبه گردید (۱۸). برای تعیین خود به خودی بودن واکنش جذب فلزات سنگین هم

داده های ترمودینامیکی برای بیان طبیعت پروسه جذب و تغییرات ساختاری جاذب زیستی بعد از واکنش جذب مهم

$$K_{\varepsilon} = \frac{q_{\varepsilon}}{c_{\varepsilon}} \quad (2)$$

که q_{ε} غلظت فاز جامد در حالت تعادل ($mg\ l^{-1}$) و c_{ε} غلظت تعادلی در محلول است ($mg\ l^{-1}$). تغییرات انرژی آزاد گیبس به صورت زیر تعریف شده است (۵۵).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (3)$$

که در آن T دمای مطلق (K) و R ثابت عمومی گازها K^{-1} است. در معادله (۳)، K_c ثابت تعادل ترمودینامیکی است که مرتبط با انرژی جذب می‌باشد (۵۶). محققان دیگری از معادله (۴) برای بدست آوردن ΔG° ($J\ mol^{-1}$) استفاده نمودند (۳۰).

فاکتورهای انرژی و هم فاکتورهای آنتروپی می‌بایستی بطور هم‌زمان لحاظ گردند. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG°) نشان‌دهنده این است که واکنش در یک دمای خاص خود به خودی است (۴۹). افزایش مقدار مطلق ΔG° با افزایش دما نشان‌دهنده این است که پروسه جذب زیستی خود بخودی و وابسته به دما است (۵۰). مقدار مثبت آنتروپی نشان می‌دهد که برخوردهای تصادفی بین جامد و محلول در طول فرآیند جذب فلزات سنگین در داخل سایت فعال افزایش یافته است (۵۱). ثابت تعادل فرآیند جذب زیستی K_c به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \quad (1)$$

برای فرآیندهای جذب زیستی مقادیر ΔH° و ΔS° از رسم منحنی $\ln(K_c)$ برحسب $\frac{1}{T}$ بدست می‌آید (۵۲). در برخی مقالات K_c به عنوان ضریب توزیع معرفی شده‌اند (۵۳ و ۵۴):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (4)$$

ΔG° بیانگر خودبخودی و امکان‌پذیر بودن پروسه جذب دارد. ضمن اینکه مقدار مثبت ΔS نشان‌گر افزایش تصادفی بودن برهمکنش مایع-جامد در طول پروسه جذب زیستی و تمایل جذب نیکل دارد (۲ و ۹). با بررسی ترمودینامیکی جذب نیکل روی پوست گریپ فروت، ضمن عنوان پروسه گرماگیر و خودبخودی فرآیند و افزایش تغییرات انرژی آزاد گیبس با دما، مقادیر ΔG° ، ΔH° و ΔS° را در دمای (K) ۲۹۳ به ترتیب $(kJ\ mol^{-1})$ -۱۸،۳۵ و $(KJ\ mol^{-1})$ ۶۲،۵۲ و $(J\ mol^{-1}K^{-1})$ ۲۷۶،۱۹ عنوان نموده‌اند (۲). جدول ۲ لیستی از جاذب‌های زیستی یون نیکل به همراه طبیعت ترمودینامیکی فرآیند جذب زیستی ارائه نموده است.

معادلات طبیعت جذب نیکل روی سطح اصلاح‌شده پوست لیمو توسط (۹) از طریق محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که این فرآیند گرماگیر و خود بخودی است و با افزایش دما، مقدار جذب زیستی بواسطه افزایش برخوردهای یون نیکل با جایگاه‌های فعال، افزایش می‌یابد. ($\Delta S^{\circ} > 0$). مشخصا با افزایش دما، ضخامت لایه مرزی که در برابر انتقال جرم مقاومت می‌کند کاهش می‌یابد. مقادیر ΔG° ، ΔH° و ΔS° در دمای (K) ۲۹۳ به ترتیب $(K\ J\ mol^{-1})$ -۳،۱۶ و $(J\ mol^{-1}K^{-1})$ ۱۴،۰۵ و $(J\ mol^{-1}K^{-1})$ 58.74 بوده است که

مقدار مثبت ΔH° نشان‌دهنده گرماگیر بودن و مقدار منفی

جدول ۲- طبیعت ترمودینامیکی جاذب های زیستی جهت جذب نیکل

Table 2- Thermodynamic nature of biological adsorbents for nickel absorption

جاذب زیستی	وضعیت ترمودینامیکی	مراجع
Non-living <i>Streptomyces roseorubens</i> Sy	گرماگیر- خودبخودی	(۷)
پوسته برنج اصلاح شده با اسید هیومیک	گرماگیر- خودبخودی	(۲۰)
ضایعات کارخانه روغن زیتون	گرماگیر- خودبخودی	(۳)
تفاله نیشکر	گرمازا- خودبخودی	(۴۱)
<i>Bacillus laterosporus</i>	گرماگیر- خودبخودی	(۴۳)
جلبک قهوه ای	گرماگیر- خودبخودی	(۱)
پوست گریپ فرویت	گرماگیر- خودبخودی	(۲)
treated Alga (<i>Oedogonium hatei</i>)	گرمازا- خودبخودی	(۴۷)
<i>Chlorella . Vulgaris</i> جلبک سبز	گرماگیر- خودبخودی	(۳۹)

۳. یافته‌ها

شرایط عملیاتی بهینه مطابق با داده‌های تجربی، می‌تواند نتایج قابل قبولی به همراه داشته باشد. اگرچه حفظ تمام عوامل در سطوح مشابه در هر مرحله از ارتقاء مقیاس امری مطلوب است ولی امکان پذیر نمی‌باشد و در طی ارتقاء مقیاس بدلیل عدم تشابه شرایط دستگاه‌های خطوط تولید با تجهیزات آزمایشگاهی معمولاً با کاهش عملکرد مواجه می‌شویم که این موضوع چالش بزرگی پیش روی صنعتی نمودن پروسه جذب زیستی می‌باشد. براساس مطالعات ترمودینامیکی در اکثر فرآیندهای جذب زیستی نیکل با جاذب های مختلف، مقدار ΔG° منفی و مقدار ΔS° مثبت گزارش گردیده است مقدار منفی ΔG° ناشی از خودبخودی بودن فرآیند و مقدار مثبت ΔS° ناشی از افزایش برخوردهای تصادفی بین جامد و محلول در طول فرآیند دارد.

تشکر و قدردانی

در اینجا بر خود لازم می‌دانیم از معاونت پژوهشی دانشگاه آزاداسلامی واحد تنکابن برای حمایت از انجام این پژوهش قدردانی بعمل آوریم.

(۱) فلزات سنگین منجمله نیکل بواسطه سمیت، تجمع در بدن انسان و سایر موجودات زنده، پایداری و غیرقابل تجزیه بودن یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامت عمومی به شمار می‌رود.
 (۲) روش‌های مرسوم قدیمی جداسازی فلزات سنگین از فاضلاب‌ها و محلول‌های آبی در غلظت‌های کم یون فلزی گران و ناکارآمد می‌باشند.
 (۳) جذب زیستی با میکروارگانیسم‌های غیر زنده و مواد زیستی فواید بیشتری نسبت به جاذب زنده دارد.
 (۴) فراوانی و کم ارزش بودن جاذب های زیستی استفاده از آن‌ها را از لحاظ اقتصادی توجیه می‌کند.
 (۵) استفاده از روش‌های فیزیکی و شیمیایی جهت اصلاح سطح جاذب زیستی و اصلاح داخلی سلول و ترکیب بیومس با سایر مواد، تاثیر دارد.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

در مقیاس صنعتی، طراحی یک راکتور با جاذب زیستی ارزان قیمت و در صورت نیاز با اصلاحات شیمیایی توأم با لحاظ نمودن

- ۵ منابع
- 7- Long, J., Gao, X., Su, M., Li, H., Chen, D., Zhou, S., 2018, Performance and Mechanism of Biosorption of Nickel(II) from Aqueous Solution by Non-living *Streptomyces roseorubens* SY. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 548 (5), pp. 125-133.
 - 8- Noormohamadi, H.R., Fat'hi, M.R., Ghaedi, M., Ghezelbash, G.R., 2019, Potentiality of White-Rot Fungi in Biosorption of Nickel and Cadmium: Modeling Optimization and Kinetics Study. *Chemosphere*, vol. 216, pp. 124-130.
 - 9- Villen-Guzman, M., Gutierrez-Pinilla, D., Gomez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C., Rodriguez-Maroto, J.M., Arhoun, B., 2019, Optimization of Ni (II) biosorption from aqueous solution on modified lemon peel. *Environmental Research*, Vol. 179. Part B, pp.1-22.
 - 10- Aghababai Beni, A., Esmaili, A., 2019, Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 53, pp. 1-104.
 - 11- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., Aliyeva, J., 2019, The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, Vol. 258, pp. 1-64.
 - 12- Zafar, M.N., Nadeemb, R., Hanif, M.A., 2007, Biosorption of nickel from protonated rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 143, pp. 478-485.
 - 13- Singh, S., Goyal, D., 2007, Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Bioresource Technology*, Vol. 98(12), pp. 2243-57.
 - 1- Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A.R., Safdari, J., Abadi, Z., 2010, Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, pp. 304-310.
 - 2- Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, M., Hemmati, A.R., Khosravi, A., 2013, Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, pp. 295-302.
 - 3- Nuhoglu, Y., Malkoc, E., 2009, Thermodynamic and kinetic studies for environmentalaly friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 2375-2380.
 - 4- Serkan Yalcin, M., Özdemir, S., Kilinc, E., 2018, Preconcentration of Ni(II) and Co(II) by using immobilized thermophilic *Geobacillus stearothermophilus* SO-20 before ICP-OES determinations. *Food Chemistry*, Vol. 266, pp. 126-132.
 - 5- Anitha, D., Ramadevi, A., Seetharaman, R., 2020, Biosorptive removal of Nickel(II) from aqueous solution by Mangosteen shell activated carbon, *Materials Today: Proceedings*, pp. 1-5.
 - 6- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., 2009, Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study. *Chemosphere*, vol. 75, pp. 1483-1491.

- Characterization, equilibria, kinetics and biosorption-mechanism studies. *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 5(3), pp. 2151-2162.
- 20- Basu, H. Saha, S., Mahadevan, I.A., Pimple, M.V., Singhal, R.K., 2019, Humic acid coated cellulose derived from rice husk: A novel biosorbent for the removal of Ni and Cr. *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32, pp. 1-8.
- 21- Barquilha, C.E.R., Cossich, E.S., Tavares, C.R.G., Silva, E.A., 2018, Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions by *Sargassum* sp. In nature and alginate extraction products. *Bioresource Technology Reports*, vol. 5, pp. 43-50.
- 22- Sadat Hosseini, S., Asm Hosseini, M., Khezri, S., Qanbari Talouki, F. and Khosravi, A., (2015), Removal of nickel ion from aqueous solutions using natural zeolite along with a case study, *Journal of Applied Chemistry*, (41)11, 48-39. (In Persian).
- 23- Gholami, Z., Houshmand, A., Naseri, A., Pourreza, N., (2013), Removal of nickel and cadmium from polluted water using bagasse nanoparticles, *Journal of Irrigation Engineering Sciences (Agricultural Scientific Journal)*, (2) 36, 107-97. (In Persian).
- 24- Asadeki, Z., Ansari, R. and Stewar, F., (2018). Removal of nickel (II) ion using iron (III) oxide nanoparticles from aqueous solutions: study of kinetic, isotherm and thermodynamic models. *Journal of Health and Environment*, (3)12, 396-383. (In Persian).
- 25- Ahmadi Asb Chin, S. and Jafari, N., (2014). Investigation of kinetics and isotherm of nickel ion removal from
- 14- Wang, B., Xuan, J., Bai, Z., Luque, R., 2017, Chitosan biosorbents with designable performance for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 325, pp. 350-59.
- 15- Shi, L., Wei, D., Ngo, H.H., Guo, W., Du, B., Wei, Q., 2015, Application of anaerobic granular sludge for competitive biosorption of methylene blue and Pb (II): fluorescence and response surface methodology. *Bioresource technology*, Vol. 194, pp. 297-304.
- 16- Xin, S., Zeng, Z., Zhou, X., Luo, W., Shi, X., Wang, Q., Deng, H., Du, Y., 2017, Recyclable *Saccharomyces cerevisiae* loaded nanofibrous mats with sandwich structure constructing via bio-electrospraying for heavy metal removal. *Journal of hazardous materials*. Vol. 324, pp. 365-372.
- 17- Wang, Z., Shen, D., Shen, F., Wu, C., Gu, S., 2017, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of Rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 120, pp. 104-114.
- 18- Du, Z., Zheng, T., Wang, P., Hao, L., Wang, Y., 2016, Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water. *Bioresource technology*, Vol. 201, pp. 41-49.
- 19- Saha, G.C., Hoque, M.I.U., Miah, M.A.M., Holze, R., Chowdhury, D.A., Khandaker, S., Chowdhury, S., 2017, Biosorptive removal of lead from aqueous solutions onto Taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) as a low cost bioadsorbent:

- Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 62, pp. 21-30.
- 31- Jones, B.O., John, O.O., Luke, C., Ochieng, A., Bassey, B.J., 2016, Application of mucilage from *Dicerocaryum eriocarpum* plant as biosorption medium in the removal of selected heavy metal ions. *Journal of environmental management*, Vol. 177, pp. 365-372.
- 32- Nongmaithem, N., Roy, A., Bhattacharya, P.M., 2016, Screening of *Trichoderma* isolates for their potential of biosorption of nickel and cadmium. *brazilian journal of microbiology*, Vol. 47(2). pp. 305-313.
- 33- Giovanella, P., Cabral, L., Costa, A.P., de Oliveira Camargo, F.A., Gianello, C., Bento, F.M., 2017, Metal resistance mechanisms in Gram-negative bacteria and their potential to remove Hg in the presence of other metals. *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 140, pp. 162-169.
- 34- Suzaki, P.Y.R., Munaro, M.T., Triques, C.C., Kleinübing, S.J., Klen, M.R.F., de Matos Jorge, L.M., Bergamasco, R., 2017, Biosorption of binary heavy metal systems: Phenomenological mathematical modeling. *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, pp. 364-373.
- 35- El-Gendy, M.M.A.A., El-Bondkly, A.M.A., 2016, Evaluation and enhancement of heavy metals bioremediation in aqueous solutions by *Nocardopsis* sp. MORSY1948, and *Nocardia* sp. MORSY2014. *brazilian journal of microbiology*, vol. 47(3), pp. 571-586.
- 36- Mahmoud, M.E., Abdou, A.E., Mohamed, S.M., Osman, M.M., 2016, Engineered *staphylococcus aureus* via aqueous solution by *Cystoseira indica* (Thivy & Doshi) brown algae extracted from Oman Sea, *Iranian Journal of Plant Biology*, (21) 6, 8-1. (In Persian).
- 26- Abdelfattah, I., Ismail, A.A., Sayed, F. Al., Almedolab, A., Aboelghait, K., 2016, Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol (6). pp. 176-183.
- 27- Malik, R., Dahiya, S., 2017, An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk: A novel approach to mechanism. *International journal of biological macromolecules*, vol. 98, pp. 139-149.
- 28- Masoumi, F., Khadivinia, E., Alidoust, L., Mansourinejad, Z., Shahryari, S., Safaei, M., Mousavi, A., Salmanian, A.-H., Zahiri, H.S., Vali, H., 2016, Nickel and lead biosorption by *Curtobacterium* sp. FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of northeast Iran. *Journal of environmental chemical engineering*, Vol. 4(1), pp. 950-957.
- 29- Milojković, J., Pezo, L., Stojanović, M., Mihajlović, M., Lopičić, Z., Petrović, J., Stanojević, M., Kragović, M., 2016, Selected heavy metal biosorption by compost of *Myriophyllum spicatum*—a chemometric approach. *Ecological Engineering*, vol. 93, pp. 112-119.
- 30- Yu, H., Pang, J., Ai, T., Liu, L., 2016, Biosorption of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of the*

- International Biodeterioration & Biodegradation, Vol.62, pp. 195–203.
- 43- Rajeswari, M., Kulkarni, K., Vidya Shetty, K., Srinikethan, G., 2013, Cadmium (II) and nickel (II) biosorption by *Bacillus laterosporus* (MTCC 1628), Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 45(4), pp.1628-1635.
- 44- Vijayaraghavan, K., Rangabhashiyam, S., Ashokkumar, T., Arockiaraj, J., 2017, Assessment of samarium biosorption from aqueous solution by brown macroalga *Turbinaria conoides*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 74, pp. 113-120.
- 45- Thevannan, A., Mungroo, R., Niu, C.H. 2010, Biosorption of nickel with barley straw. Bioresource Technology, Vol. 101, pp. 1776–1780.
- 46- Montazer-Rahmati, M.M., Rabbani, P., Abdolali, A., Keshtkar, A.R., 2011, Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae, Journal of Hazardous Materials, vol. 185, pp. 401–407.
- 47- K. Gupta, V., Rastogi, A., Nayak, A., 2010, Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models. Journal of Colloid and Interface Science, vol 342, pp. 533–539.
- 48- Ozer, A., Gurbuz, G., Calimli, A., Korbanti, BK., 2007, Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: Optimization using response surface analysis. Journal of Hazardous Materials, vol 152, pp. 778–788.
- immobilization on magnetic Fe₃O₄-phthalate nanoparticles for biosorption of divalent ions from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4(4), pp. 3810-3824.
- 37- Barquilha, C., Cossich, E., Tavares, C., Silva, E., 2017, Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. Journal of Cleaner Production, vol. 150, pp. 58-64.
- 38- Wu, S.P., Dai, X.Z., Kan, J.R., Shilong, F.D., Zhu, M.Y., 2017, Fabrication of carboxymethyl chitosan–hemicellulose resin for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. Chinese Chemical Letters, vol. 28(3), pp. 625-632.
- 39- Aksu, Z., 2002, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. Process Biochemistry. Vol. 38, pp. 89-99.
- 40- Padmavathy, V., Vasudevan, P., and, Dhingra, S.C., 2002, Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. Process Biochemistry, vol. 38, pp. 1389-1395.
- 41- Aloma, I., Martí'n-Lara, M.A., Rodríguez, I.L., Bla'zquez, G., Calero, M., 2012, Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 43, pp. 275–281.
- 42- Gabr, R.M., Hassan, S.H.A., Shoreit, A.A.M., 2008, Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a.

- Research, Vol. 23(24), pp. 24846-24856.
- 53- Deniz, F., Karabulut, A., 2017, Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: studies on phycoremediation system modeling and design. *Ecological Engineering*, Vol. 106, pp. 101-108.
- 54- Nakkeeran, E., Rangabhashiyam, S., Giri Nandagopal, M., Selvaraju, N., 2016, Removal of Cr (VI) from aqueous solution using *Strychnos nux-vomica* shell as an adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57(50), pp. 23951-23964.
- 55- Nadeem, R., Manzoor, Q., Iqbal, M., Nisar, J., 2016, Biosorption of Pb (II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 35, pp. 185-194.
- 56- Ogunsile, B., Bamgboye, M., 2017, Biosorption of Lead (II) onto soda lignin gels extracted from *Nypa fruticans*. *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 5(3), pp. 2708-2717.
- 49- Rangabhashiyam, S., Selvaraju, N., 2015, Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. (47), pp. 59-70.
- 50- Zhou, K., Yang, Z., Liu, Y., Kong, X., 2015, Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb (II) from aqueous solution by a novel biosorbent: *Cyclosorus interruptus*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3(3), pp. 2219-2228.
- 51- Fathy, N.A., El-Wakeel, S.T., El-Latif, R.R.A., 2015, Biosorption and desorption studies on chromium (VI) by novel biosorbents of raw rutin and rutin resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3(2), pp. 1137-1145.
- 52- Zhao, C., Liu, J., Tu, H., Li, F., Li, X., Yang, J., Liao, J., Yang, Y., Liu, N., Sun, Q., 2016, Characteristics of uranium biosorption from aqueous solutions on fungus *Pleurotus ostreatus*. *Environmental Science and Pollution*