

گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن به‌عنوان الگوی ترکیب گوگردی نفت کوره با باکتری تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن

بابک قربانی‌برناجی^۱، سرور صادقی^{۲*} و فرهاد سلیمی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.
۲. استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.
۳. استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

دریافت: آبان ۹۸ بازنگری: دی ۹۸ پذیرش: بهمن ۹۸

چکیده: در این پژوهش، روش گوگردزدایی زیستی (BDS) با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پایه پلی‌اتیلن برای گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن (DBT) به‌عنوان نمونه الگوی گوگردی در نفت کوره (مازوت) بررسی شد. نتایج به‌دست آمده برپایه روش طیف‌سنجی نوری در طول موج ۳۲۵ نانومتر نشان‌دهنده حذف زیستی ۹۰/۵۴ درصد از دی‌بنزوتیوفن در غلظت اولیه 5 mg.l^{-1} در pH برابر با ۷ در دمای 37°C پس از ۹۰ دقیقه زمان تماس با ۰/۱ گرم از زیست‌کاتالیست بود. شرایط بهینه به‌دست آمده برای نمونه مازوت مورد استفاده قرار گرفت و کاهش کل مقدار گوگرد (TSC) به کمک طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان‌دهنده حذف ۳۳/۰۷۵ درصد از کل ترکیبات گوگرددار موجود در نمونه مازوت است. مطالعه‌های سینتیک نشان‌دهنده فرایند جذب شیمیایی بود و سرعت واکنش از معادله شبه‌درجه دوم پیروی می‌کرد. اطلاعات به‌دست آمده از جذب دی‌بنزوتیوفن بر زیست‌کاتالیست با هم‌دما فروندلیچ همخوانی داشت. ریخت سطح و گروه‌های عامل سطحی زیست‌کاتالیست به‌ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: گوگردزدایی زیستی، سودوموناس آئروژینوزا، پلی‌اتیلن، نفت کوره (مازوت)، دی‌بنزوتیوفن.

مقدمه

به دلیل عدم توانایی ریزاندامگان^۴ها در زنده ماندن برای مدت طولانی در محیط فاز مایع از امولسیون آب/ماده نفتی باشد [۷، ۹ و ۱۷].

بهینه‌سازی زیستی با تثبیت‌کننده‌های شیمیایی برای ساکن کردن سلول‌ها از راه جذب سطحی، برهم‌کنش بین واکنش‌دهنده‌ها را در سامانه دوفازی افزایش داده است [۱۸ تا ۲۲]. این مواد شیمیایی باید نسبت به حمله زیستی خنثی بوده و در محیط کشت نامحلول باشند. همچنین، برای سلول‌های میکروبی غیرسمی باشند. با توجه به این اصول بنیادی، بسپارها انتخاب مناسبی هستند [۱۸ و ۲۲]. ظرفیت جذب، مقاومت شیمیایی و استحکام مکانیکی پایه بسپاری و عامل‌های انحلال عوامل اصلی در انتخاب پایه بسپاری هستند [۲۳ و ۲۴].

مطالعه‌های بسیار کمی بر روی تاثیر پایه معدنی بر فعالیت ریزاندامگان‌ها در فرایند گوگردزایی زیستی انجام شده‌اند [۲۵ تا ۲۸]. در پژوهشی با بهره‌گیری از پتانسیل پلی‌وینیل الکل فرارامغناطیس برای تثبیت سلول‌های گونه-ای از باکتری سودوموناس، هزینه گوگردزایی دی‌بنزوتیوفن در مدل نفتی کاهش و به موازات آن بازده افزایش یافته است [۲۹]. در پژوهش‌های پیشین [۱۸ و ۲۲]، در دو مطالعه اولیه گوگردزایی بنزین و نفت خام انجام شد و نتایج بسیار قابل توجهی به دست آمدند که پایه پژوهش حاضر شد. تثبیت سلول‌های باکتری ردوکوکوس اریتروپولیس^۵ بر پلی‌وینیل الکل انجام شد که موجب افزایش بازده گوگردزایی از بنزین و همچنین، افزایش عمر سلول‌ها در محیط نفتی شد. حذف تیوفن به عنوان نمونه الگوی گوگردی در کنار ۰/۱ گرم زیست‌کاتالیست تهیه شده در شرایط بهینه برابر با ۹۷/۴۱ درصد و حذف تیوفن در نمونه حقیقی بنزین ۲۶/۶۷ درصد و بنزوتیوفن ۳۸/۸۹ درصد گزارش شد. ظرفیت زیست‌کاتالیست

سوختن ترکیب‌های حاوی گوگرد در سوخت‌های فسیلی، همواره موجب انتشار ترکیب‌هایی مانند گوگرد اکسید در اتمسفر بوده است که اثرات زیان‌باری بر سلامت و محیط‌زیست داشته و هزینه‌های مصرفی را افزایش داده‌اند [۱ تا ۳]. سطوح بالاتر گوگرد در سوخت‌های فسیلی از ترکیب‌های هتروسیکل آروماتیک ایجاد می‌شوند که شکسته شدن مولکول آن‌ها خطرهای زیست‌محیطی بسیاری را موجب می‌شوند [۴ و ۵]. تلاش‌های بسیاری در مسیر گسترش روش‌های کارآمد و جدید گوگردزایی هیدروژنی و غیرهیدروژنی انجام شده است. فناوری گوگردزایی به کمک هیدروژن (HDS^۱) با وجود موثر بودن، مصرف انرژی بسیاری دارد و بازده آن در حذف ترکیب‌های هتروسیکل گوگردی مانند دی‌بنزوتیوفن (DBT^۲) و مشتقات آن بسیار پایین است [۳ و ۶]. در مقابل آن گوگردزایی زیست-کاتالیستی با انواع سوبه‌های میکروبی بررسی شده است [۴ و ۷]. سوبه‌های باکتریایی بسیاری قادر به اکسایش و کاهش انتخابی اتم گوگرد در ترکیب‌های تیوفنی مانند دی‌بنزوتیوفن هستند، بدون اینکه اسکلت کربنی دچار تجزیه زیستی شود. سازوکار گوگردزایی زیستی دی‌بنزوتیوفن شناخته شده است و مسیر 4S نامیده می‌شود که شامل چهار واکنش پی‌درپی از یک سامانه کاتالیستی چند آنزیمی است و فراورده نهایی ۲- هیدروکسی‌بی‌فیل است [۸ تا ۱۱]. گوگردزایی زیستی (BDS^۳)، به دلیل شرایط دما و فشار متعادل و عدم نیاز به کاربرد سایر فناوری‌ها برای جداسازی مولکول‌های مواد سمی تولیدشده در طول آزمایش به‌عنوان یک روش دوستدار محیط‌زیست شناخته شده است [۱۲ تا ۱۵]. فرایند گوگردزایی زیستی شامل یک سامانه دو فازی است که در آن سلول‌ها به‌عنوان یک زیست‌کاتالیست در فاز مایع با فاز نفتی بر هم‌کنش دارند [۱۶]. در برخی روش‌های گوگردزایی زیستی بازده کم ممکن است

1. Hydrodesulphurization

2. Dibenzothiophene

3. Biodesulphurization

4. Microorganism

5. Rhodococcus erythropolis

هدف این پژوهش، در ادامه ساخت زیست کاتالیست به دست آمده از تثبیت باکتری سودوموناس آئروژینوزا بر پلی اتیلن، بررسی توانایی زیستی این زیست کاتالیست برای حذف گوگرد از دی بنزوتیوفن به عنوان الگوی گوگردی از راه مسیر 4S است که در نهایت برای گوگردزدایی زیستی نفت کوره مورد استفاده قرار می گیرد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

دی بنزوتیوفن، هگزان، گرانول پلی اتیلن و دی پتاسیم هیدروژن فسفات از مرک (آلمان) تهیه شده است. محیط های کشت و محلول ها با آب مقطر یون زدوده تهیه شده اند. محیط کشت باکتری، محلول تریپتون سویا برات با pH برابر با ۷ بوده است که از انحلال ۱۷ گرم پیتون از کازئین، ۳ گرم پیتون از سویا، ۲/۵ گرم گلوکز مونوهیدرات (+)D، ۵ گرم سدیم کلرید و ۲/۵ گرم دی پتاسیم هیدروژن فسفات در ۱ لیتر آب مقطر یون زدوده تهیه شده است.

دستگاه ها

طیف سنج فروسخ تبدیل فوریه Bruker- FTIR (ALPHA) برای تجزیه کیفی زیست کاتالیست به کار گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی زیست کاتالیست با دستگاه SEM (MIRA TESCAN SEM) تهیه شدند. اندازه گیری رشد سلولی در نیمه فاز لگاریتمی با کدورت سنجی با دستگاه Spectro scan 60 DV انجام شد. دستگاه گریزانه^۴ (Froilabo SW14) برای برداشت سلول های کشت شده مورد استفاده قرار گرفت. طیف سنج نوری برای تعیین غلظت دی بنزوتیوفن در ۳۲۵ نانومتر با دستگاه UV Spectrophotometer (Spectro scan 60 DV) انجام گرفت. برای تعیین مقدار گوگرد کل (TSC^۵) نمونه

در جذب تیوفن در پژوهش یاد شده برابر با 19.48 mg.g^{-1} گزارش شد [۱۸]. همچنین، تثبیت سلول های باکتری سودوموناس آئروژینوزا^۱ بر پلی اتیلن برای گوگردزدایی زیستی تیوفن در الگوی نفت خام انجام شد. حذف تیوفن به عنوان نمونه الگوی گوگردی در کنار ۰/۵ گرم از زیست کاتالیست تهیه شده، ۸۳/۳ درصد بود. این مقدار در حضور پتاسیم هگزاسیانوفرات در مدت کمتر به ۹۴/۸ درصد افزایش یافت. ظرفیت جذب تیوفن با این زیست کاتالیست برابر با mg.g^{-1} ۸/۳۳۳ محاسبه شد [۲۲]. نتایج به دست آمده از این دو پژوهش بنیادی، پایه های انجام پژوهش پیش رو بر نمونه نفت کوره^۲ (مازوت^۳) را تشکیل داده اند.

فراورده انتهایی تقطیر نفت خام مازوت است، نفت کوره سنگین که شامل آسفالتن، رزین ها، آلکان ها، آلکان های حلقوی و ترکیب های ناجور حلقه است. وجود این هیدروکربن های سنگین، مازوت را به یک فراورده گران رو تبدیل می کند که تجزیه آن بسیار سخت است. مازوت بسته به ترکیب های هیدروکربنی آن انواع متفاوتی دارد و ترکیب های هتروسیکل گوگرد دار بسیاری دارد که بسیار سخت تجزیه می شوند. دی بنزوتیوفن یکی از بیشترین ترکیب های هتروسیکل مازوت است [۳۰]. همچنین، وجود ترکیب های گوگردی و فلزهای سنگین استفاده از مازوت را بسیار سخت تر کرده است و به دلیل این محدودیت ها در مقایسه با سایر فراورده های نفتی پژوهش های بسیار محدودی برای گوگردزدایی نفت کوره انجام شده است [۳۱]. گزارش های علمی بسیار کمی در باره شناسایی و جداسازی ریزاندامگان های قادر به تجزیه نفت کوره سنگین موجود است که اهمیت انجام پژوهش در این زمینه را روشن تر می سازد [۳۰ و ۳۲ و ۳۳].

1. Pseudomonas aeruginosa
4. Centrifuge

2. Fuel oil
5. Total Sulphur Content

3. Mazut

مدت ۷۲ قرارداد شده شدند. تعداد سلول‌های تثبیت شده با اندازه-گیری میزان کاهش کدورت محلول در ۶۰۰ نانومتر (OD_{600}) بررسی شده است. زیست‌کاتالیست تهیه شده به‌عنوان سامانه سلول باکتری/ پایه جامد بسیاری تهیه شدند [۲۵]. برای ریخت‌شناسی و بررسی سطح زیست‌کاتالیست، پیش و پس از فرایند تثبیت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی تهیه و مقایسه شدند. برای تعیین گروه‌های عاملی سطح زیست‌کاتالیست و برهم‌کنش بین سلول‌های جذب شده و پایه بسیاری، طیف FTIR در گستره 4000 cm^{-1} تا 400 بررسی شد.

گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن با باکتری تثبیت شده بر پلی‌اتیلن

برای مطالعه سامانه دوفازی BDS، تعلیق مجدد سلول‌ها در بافر پتاسیم و نرمال هگزان با نسبت حجمی (۱:۱) انجام شد [۹]، ۱۸ و ۲۲]. شرایط بهینه واکنش با مقادیر متفاوت زیست-کاتالیست (۰/۱ تا ۰/۵ گرم) در ارلن حاوی ۱۰ میلی‌لیتر از دی‌بنزوتیوفن با غلظت‌های متغیر از ۵ تا 20 mg.l^{-1} ، به‌عنوان مدل ترکیب گوگردی نفت کوره انجام شد. نمونه کنترل نفت کوره از پالایشگاه نفت کرمانشاه تهیه شد. برای تشخیص کل مقدار گوگرد پیش و پس از فرایند گوگردزدایی زیستی، پس از رقیق‌سازی نمونه در نرمال هگزان، از طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس استفاده شده است. واکنش در دمای 37°C در تکاننده چرخان با ۲۰۰ دور در دقیقه در مدت ۳ ساعت انجام شد. فاز نفتی از فاز مایع به کمک گریزانه با دور در دقیقه ۱۲۰۰۰ جداسازی شد. پس از انجام BDS برای تجزیه عنصری مقدار TSC نمونه نفت کوره، طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس به‌کار گرفته شد.

XRF روش بسیار دقیق در اندازه‌گیری TSC در سوخت‌های فسیلی است [۳۴ و ۳۵]. تجزیه گوگرد نفت کوره

حقیقی نفت کوره، روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) با دستگاه (PHILIPS PW-2404) برپایه روش-D-ASTM¹ 2622 که روش استاندارد تجزیه گوگرد در نفت خام و فرآورده‌های نفتی است، به‌کار گرفته شد.

باکتری و تثبیت آن بر پلی‌اتیلن

باکتری سودوموناس آئروژینوزا گونه کنترل کیفی از AFNOR² بوده است که از گردابه ریزاندامگان‌های صنعتی ایران (PTCC³) تهیه شدند. محیط کشت پس از تهیه، در دم‌فشار⁴ اتوکلاو با دمای 121°C به مدت ۱۵ دقیقه سترون⁵ شدند. برای کشت سویه باکتری سودوموناس، ۵۰ میلی‌لیتر از محیط کشت با دی‌بنزوتیوفن با غلظت mM ۰/۲۵ در تکاننده (IKA KS130 basic) با دمای 37°C و ۲۰۰ دور در دقیقه برای ۹۶ ساعت رشد داده شد. در طول دوره کشت، بخشی از محیط کشت برای اندازه‌گیری رشد سلولی با کدورت‌سنجی (Spectro scan 60 DV) در ۶۰۰ نانومتر، نمونه‌برداری شد [۲۰]. برداشت سلول‌ها در نیمه فاز لگاریتمی ($OD_{600\text{nm}}^6 = 1$) با گریزانه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد و سپس در ۵۰ میلی‌لیتر بافر پتاسیم فسفات ۰/۱ M با pH برابر با ۷ به‌صورت تعلیق در آمدند و شسته شدند [۹]. پیش از فرایند تثبیت سلولی، گرانول‌های پلی‌اتیلن در 120°C به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه دم‌فشار قرارداد شدند و همچنین، اصلاح ساختار باکتری با پیش‌تصفیه توده زیستی برای رسیدن به بیشینه ظرفیت جذب زیستی با پتاسیم هیدروکسید انجام شد. سلول‌های معلق باکتری با پایه بسیاری با نسبت حجمی (۱:۱) در 37°C در تکاننده چرخان با ۲۰۰ دور در دقیقه به

1. American Society for Testing and Materials
3. Persian Type Culture Collection
5. Sterile

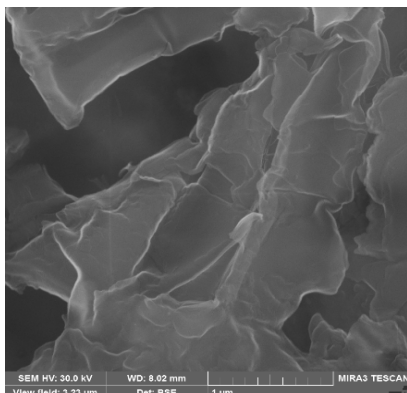
2. Association Francaise de Normalization
4. Autolave
6. Optical Density

بر پایه روش ASTM -D-2622 انجام شد. این روش استاندارد برای تعیین گوگرد کل در نفت خام و فراورده‌های نفتی مایع یا نیم‌جامد و جامدی است که در گرمای ملایم به صورت مایع روان در می‌آیند و یا در حلال‌های هیدروکربنی محلول هستند.

نتیجه‌ها و بحث

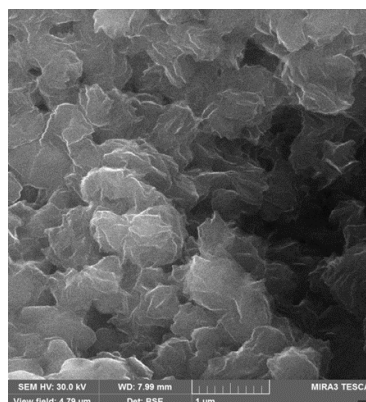
شناسایی زیست‌کاتالیست

ریخت سطح زیست‌کاتالیست و جذب سطحی باکتری سودوموناس آئروژینوزا بر پلی‌اتیلن با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد (شکل ۱). در مقایسه با شکل ۲ که تصویر SEM باکتری‌های آزاد است، مشاهده می‌شود که سلول‌های آزاد و تثبیت‌نشده پس از ۶۰ روز از فرایند کشت، شکل منظم دیواره سلولی خود را از دست داده‌اند که نشان‌دهنده عدم وجود فعالیت دگرگشتی^۲ در سلول است. در صورتی که بیشتر سلول‌های تثبیت‌شده بر بسیار پس از گذشت زمان مشابه همچنان ساختار زیستی خود را حفظ کرده‌اند.

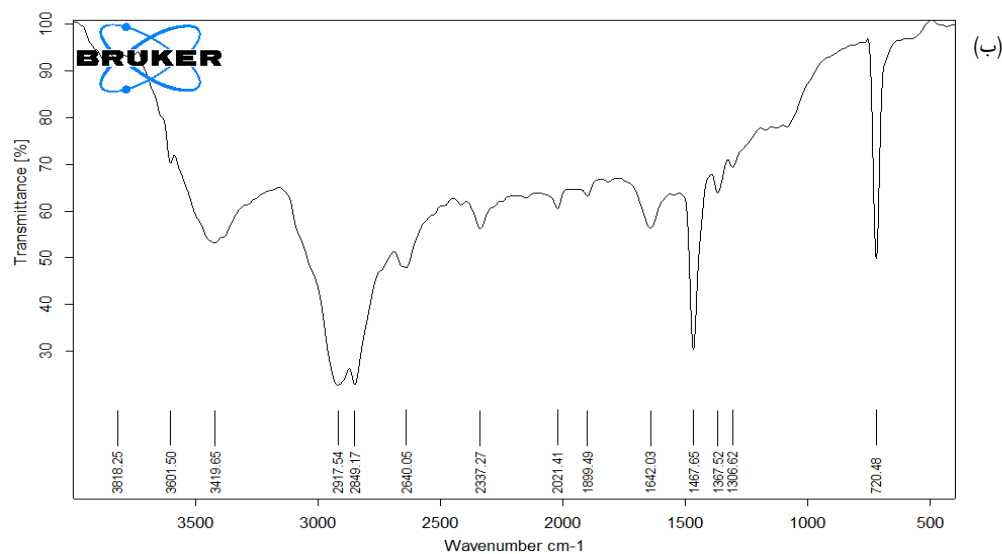
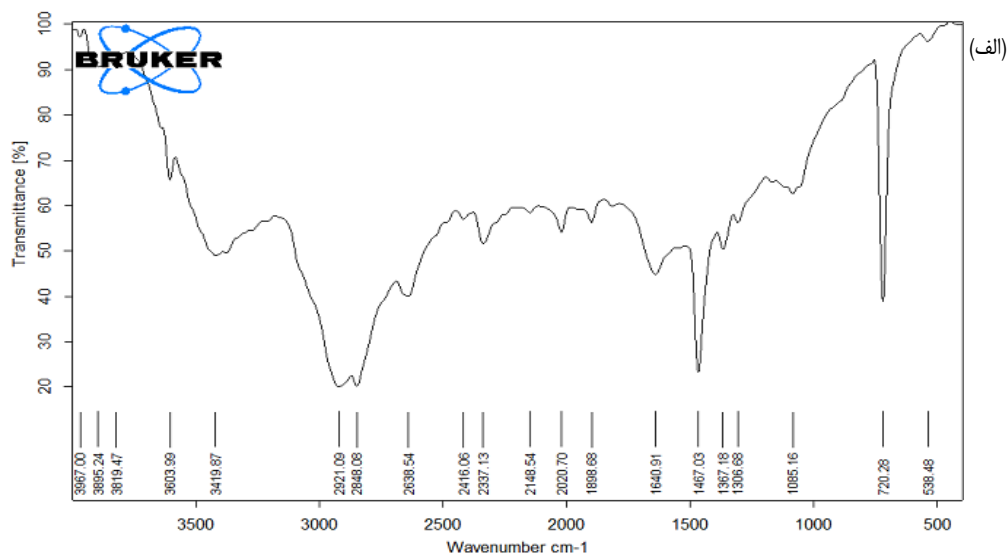


شکل ۲ تصویر SEM سلول‌های آزاد باکتری سودوموناس آئروژینوزا ۶۰ روز پس از کشت سلولی

تائید از بین نرفتن گروه‌های عاملی موجود در سطح زیست‌کاتالیست، با مقایسه طیف FTIR پیش و پس از تثبیت سلولی انجام شده است. شکل ۳-الف طیف FTIR باکتری سودوموناس اصلاح‌شده و شکل ۳-ب طیف FTIR مربوط به این باکتری پس از تثبیت بر پلی‌اتیلن است.



شکل ۱ تصویر SEM زیست‌کاتالیست به‌دست آمده از تثبیت باکتری سودوموناس آئروژینوزا بر پلی‌اتیلن ۶۰ روز پس از تثبیت سلولی



شکل ۳ طیف‌های FTIR باکتری اصلاح ساختار شده (الف) و باکتری تثبیت شده بر پلی اتیلن (ب)

پروتئین و اسیدهای چرب است که حالت خمشی آن در cm^{-1} 3419.87 و 3003.99 ظاهر شده است. نوار ضعیف cm^{-1} 2921.09 مربوط به خمش گروه‌های متیل و متیلن اسیدهای چرب و پروتئین‌ها و حالت خمشی C-H در آلکن در cm^{-1} 2848.08 و 2849.17 پدیدار شده است و نوار ضعیف cm^{-1} 2148.54 مربوط به گروه C=N در آمین

در شکل ۳-الف، نوار cm^{-1} 3419.87 مربوط به حالت کششی گروه هیدروکسیل و گروه آمینو در آمید نوع دوم است. نوار cm^{-1} 2921.09 مربوط به حالت کششی گروه کربونیل در ساختار پروتئین‌هاست. نوارهای cm^{-1} 2848.08 و 2849.17 مربوط به حالت کششی در گروه‌های متیل و متیلن در ساختار

متفاوت دی بنزوتیوفن به عنوان الگوی گوگردی نفت کوره و در مدت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. دما و pH در همه آزمایش‌ها در بهترین شرایط زیستی باکتری به ترتیب برابر با ۳۷ °C و ۷ تنظیم شد. همه آزمایش‌ها برای بررسی تکرارپذیری فرایند سه بار تکرار شدند. برپایه نتایج به دست آمده، افزایش بازده گوگردزدایی زیستی با کاهش مقدار زیست کاتالیست و افزایش مدت تماس صورت گرفت. همچنین، بیشترین بازده در کمترین غلظت اولیه دی بنزوتیوفن به دست آمد. فعالیت گوگردزدایی زیستی به صورت بازده زیست کاتالیست بهبود یافته در جدول ۱ ارائه شده است. در حضور ۰/۱ گرم زیست کاتالیست، بازده تجزیه زیستی دی بنزوتیوفن برای محلول (mg.l⁻¹) ۵ پس از ۱۸۰ دقیقه برابر با ۹۲/۵۳ درصد بود.

است. در طیف باکتری تثبیت شده بر پلی اتیلن نیز همین نوارها با اندکی جابه‌جایی مشاهده می‌شوند (شکل ۳-ب). این طیف‌ها نشان می‌دهند که با تثبیت باکتری‌ها بر پلی اتیلن، گروه‌های عاملی تخریب نشده‌اند.

گوگردزدایی زیستی دی بنزوتیوفن با زیست کاتالیست

بهینه‌سازی فرایند گوگردزدایی زیستی با تثبیت بر بسپار موجب افزایش بازده و سرعت واکنش در مقایسه با فعالیت سلول‌های مجزا بوده که این روند در اثر زمان بیشتر فعالیت متابولیسمی باکتری‌ها بوده است. برای تأیید تاثیر فرایند تثبیت زیست کاتالیست، تصاویر SEM از سلول‌های تثبیت شده بر پایه بسپاری تهیه شد. شرایط بهینه برای گوگردزدایی با مقادیر متفاوت زیست کاتالیست در غلظت‌های

جدول ۱ گوگردزدایی زیستی دی بنزوتیوفن با زیست کاتالیست در ۳۷ °C و pH = ۷

BDS بازده ± RSD (%)	Ce (mg.l ⁻¹)	C ₀ (mg.l ⁻¹)	زمان تماس (دقیقه)	مقدار زیست کاتالیست (گرم)
۲۲,۶۵±۰,۰۹	۳,۳۶۷۰	۵	۳۰	۰,۱
۱۷,۴۲۶±۰,۰۸	۸,۲۵۷۴	۱۰	۳۰	۰,۱
۹,۸±۰,۰۸	۱۳,۵۲۶۹	۱۵	۳۰	۰,۱
۶,۰۲±۰,۰۸	۱۸,۷۹۶۴	۲۰	۳۰	۰,۱
۸۸,۱۴±۰,۰۸	۰,۵۹۲۸	۵	۶۰	۰,۱
۹۰,۵۴±۰,۰۸	۰,۴۷۳۰	۵	۹۰	۰,۱
۹۱,۷۴±۰,۰۸	۰,۴۱۳۱	۵	۱۲۰	۰,۱
۹۲,۵۳±۰,۰۳	۰,۳۷۳۲	۵	۱۸۰	۰,۱
۸۵,۷۵±۰,۰۸	۰,۷۱۲۵	۵	۱۸۰	۰,۲
۷۱,۳۸±۰,۰۸	۱,۴۳۱۱	۵	۱۸۰	۰,۳
۴۸,۶۲±۰,۰۸	۲,۵۶۸۸	۵	۱۸۰	۰,۴
۲۹,۴۶±۰,۰۸	۳,۵۲۶۹	۵	۱۸۰	۰,۵

ارزیابی قرار گرفت. اطلاعات سینتیکی با معادله سرعت شبه‌درجه اول (PFO) در شکل خطی آن (معادله ۱)

مدل‌های سینتیکی برای بررسی نتایج به دست آمده برای تعیین ثابت سرعت فرایند و مرتبه واکنش BDS مورد

در این معادله q_e (mg.g^{-1}) مقادیر دی‌بنزوتیوفن جذب‌شده بر زیست‌کاتالیست در شرایط تعادل و q_t (mg.g^{-1}) مقادیر جذب‌شده دی‌بنزوتیوفن در زمان‌های تماس متفاوت است. k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ثابت سرعت برای معادله سرعت شبه‌درجه دوم است [۳۷] مقادیر k_2 و q_e از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی t/q_t برحسب زمان به‌دست آمده است. جدول ۲ عامل‌های محاسبه‌شده از این دو الگوی سینتیکی را نشان می‌دهد.

همخوانی داشت. در این معادله q_e (mg.g^{-1}) مقادیر دی‌بنزوتیوفن جذب‌شده بر زیست‌کاتالیست در شرایط تعادل و q_t (mg.g^{-1}) مقادیر جذب‌شده دی‌بنزوتیوفن در زمان‌های تماس متفاوت است. k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت برای معادله سرعت شبه‌درجه اول است [۳۶]. مقادیر k_1 و q_e از شیب و عرض از مبدا نمودار $\log(q_e - q_t)$ برحسب زمان به‌دست آمده است. مطالعه‌های سینتیکی همچنین، با معادله شبه‌درجه دوم (PSO) همخوانی داشت (معادله ۲).

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (2)$$

جدول ۲ عامل‌های سینتیکی واکنش گوگردزایی زیستی دی‌بنزوتیوفن با باکتری

سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن

q_t (mg.g^{-1})	t/q_t	$\log(q_e - q_t)$	C_e (mg.l^{-1})	زمان تماس (دقیقه)	C_0 (mg.l^{-1})	مقدار زیست‌کاتالیست (گرم)
۴,۴۰۷	۱۳,۶۱	-۰,۶۵۸	۰,۵۹۲۸	۶۰	۵	۰,۱
۴,۵۳۷	۱۹,۸۸	-۱,۰۰۱	۰,۴۷۳۰	۹۰	۵	۰,۱
۴,۵۸۷	۲۶,۱۶	-۱,۳۹۹	۰,۴۱۳۱	۱۲۰	۵	۰,۱
۴,۶۳۷	۹,۳۸	-	۰,۳۷۳۲	۱۸۰	۵	۰,۱

نشان‌دهنده ایجاد یک پوشش تک‌لایه از دی‌بنزوتیوفن روی زیست‌کاتالیست، با تعداد محدودی از مکان‌های جذب سطحی با انرژی‌های یکنواخت و بدون انتقال دی‌بنزوتیوفن به سطوح داخلی‌تر زیست‌کاتالیست است. معادله لانگمویر در فرم خطی خود به صورت معادله ۳ است.

برپایه محاسبه‌های انجام‌شده جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن بر باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن برای تجزیه زیستی با الگوی سینتیکی شبه‌درجه دوم همخوانی کامل دارد.

با توجه به شکل ۴ مقادیر q_e محاسبه‌شده از رابطه شبه‌درجه اول به‌طور مشخصی با مقادیر به‌دست آمده از مشاهده‌های آزمایشگاهی تفاوت دارند و این مقایسه نشان‌دهنده آن است که جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن از سینتیک واکنش شبه‌درجه اول پیروی نمی‌کند.

هم‌دماهای لانگمویر^۱ و فروندلیچ^۲ برای مقایسه نتایج به‌دست آمده مورد بررسی قرار گرفته است. هم‌دما لانگمویر

1. Langmuir

2. Freundlich

$$R_L = 1/(1 + b.C_0) \quad (4)$$

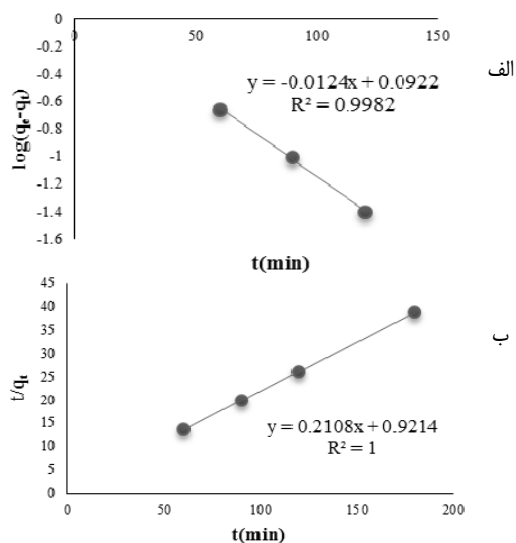
همدم فروندلیچ یک معادله تجربی برپایه جذب سطحی بر یک سطح ناهمگن یا سطحی که حاوی مکان‌هایی با تمایل‌های متفاوت برای جذب است، استوار است. به‌بیان‌دیگر، مکان‌هایی که پیوند قوی‌تر ایجاد می‌کنند در ابتدا اشغال می‌شوند و قدرت پیوند با افزایش اشغال شدن مکان‌های جذب، کاهش می‌یابد. معادله فروندلیچ در فرم خطی خود به‌صورت معادله ۵ است.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

معادله همدم فروندلیچ دو ثابت $1/n$ و K_f (mg.g^{-1})

دارد که از عرض از مبدا و شیب نمودار $\log q_e$ برحسب $\log C_e$ محاسبه می‌شوند. ثابت K_f ضریب نفوذ جذب سطحی و نشان‌دهنده مقدار دی‌بنزوتیوفن جذب سطحی شده بر زیست‌کاتالیست در واحد غلظت تعادلی است. ثابت $1/n$ نشان‌دهنده شدت جذب زیستی یا ناهمگنی سطح است.

جدول ۳ مقادیر محاسبه‌شده q_e در استفاده از مقادیر متفاوت زیست‌کاتالیست را نشان می‌دهد. افزایش مقدار زیست‌کاتالیست موجب کاهش ظرفیت جذب زیستی در اثر اشباع شدن مکان‌های اتصال شده است که در نتیجه آن سطح فعال کمتری در دسترس قرار می‌گیرد. همچنین، کاهش بازده گوگردزدایی با افزایش مقدار زیست‌کاتالیست به این علت است که باکتری موجود بر زیست‌کاتالیست در مقدارهای بالا، تشکیل توده‌های سلولی می‌دهد که دسترسی به سطح فعال جذب زیستی را کاهش می‌دهد. به‌عبارت دیگر، یک ارتباط معکوس بین مقدار زیست‌کاتالیست و جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن مشاهده شده است.



شکل ۴ سینتیک شبه‌درجه اول واکنش گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت شده بر پلی‌اتیلن ($k_1=0.0285 \text{ min}^{-1}$, $q_{e1}=1.236 \text{ mg.g}^{-1}$) (الف) و سینتیک شبه‌درجه دوم گوگردزدایی دی‌بنزوتیوفن با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت شده بر پلی‌اتیلن ($k_2=0.048 \text{ g.mg}^{-1}$, $q_{e2}=4.744 \text{ mg.g}^{-1}$) (ب)

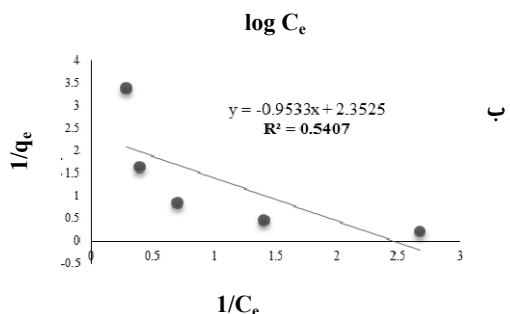
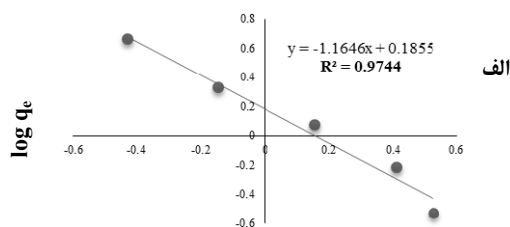
$$(1/q_e) = (1/q_{\max}) + (1/b.q_{\max}) (1/C_e) \quad (3)$$

که در آن، C_e (mg.l^{-1}) غلظت باقیمانده دی‌بنزوتیوفن پس از گوگردزدایی است و q_{\max} (mg.g^{-1}) بیشینه ظرفیت جذب و q_e (mg.g^{-1}) مقدار دی‌بنزوتیوفن جذب شده روی سطح زیست‌کاتالیست در شرایط تعادل و b (l.mg^{-1}) ثابت لانگمویر است که از شیب و عرض از مبدا نمودار C_e/q_e برحسب C_e محاسبه می‌شود. بررسی همدم لانگمویر با عامل جداسازی R_L انجام می‌شود که نشان‌دهنده شکل همدم و تمایل دی‌بنزوتیوفن به جذب سطحی بر زیست‌کاتالیست است، اگر R_L عددی بین صفر تا یک باشد.

جدول ۳ عامل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای گوگردزدایی دی‌بنزوتیوفن با باکتری

سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن

مقدار زیست‌کاتالیست (گرم)	زمان تماس (دقیقه)	C_0 ($mg.l^{-1}$)	C_e ($mg.l^{-1}$)	q_e ($mg.g^{-1}$)	$1/c_e$ ($l.mg^{-1}$)	$1/q_e$ ($g.mg^{-1}$)	$\log C_e$	$\log q_e$
۰/۱	۱۸۰	۵	۰/۳۷۳۲	۴/۶۲۶۸	۲/۶۷۹	۰/۲۱۶۱	-۰/۴۲۸۱	۰/۶۶۵۳
۰/۲	۱۸۰	۵	۰/۷۱۲۵	۲/۱۴۳۷	۱/۴۰۳۵	۰/۴۶۶۵	-۰/۱۴۷۲	۰/۳۳۱۲
۰/۳	۱۸۰	۵	۱/۴۳۱۱	۱/۱۸۹۶	۰/۶۹۸۸	۰/۸۴۰۶	۰/۱۵۵۷	۰/۰۷۵۴
۰/۴	۱۸۰	۵	۲/۵۶۸۸	۰/۶۰۷۸	۰/۳۸۹۳	۱/۶۴۵۳	۰/۴۰۹۷	-۰/۲۱۶۰
۰/۵	۱۸۰	۵	۳/۵۲۶۹	۰/۲۹۴۶	۰/۲۸۳۵	۳/۳۹۴۲	۰/۵۲۷۴	-۰/۵۳۱۰



شکل ۵ الگو هم‌دمای فروندلیچ در جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن بر زیست‌کاتالیست طی واکنش گوگردزدایی زیستی با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن ($k_F=0.5328$) ($mg.g^{-1}$) (الف) و الگو هم‌دمای لانگمویر در جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن بر زیست‌کاتالیست طی واکنش گوگردزدایی زیستی با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن ($R_L=-$) (ب) (0.08)

برپایه هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ مربوط به جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن (شکل ۵)، مقدار ضریب همستگی بالاتر نمودار فروندلیچ ($R^2=0.9744$) نشان‌دهنده هماهنگی و همخوانی بسیار بالای نتایج به‌دست آمده با الگوی جذب فروندلیچ است ($K_F=1.5328 mg.g^{-1}$)، همچنین مقدار منفی R_L که از نمودار لانگمویر به‌دست آمده است ($R_L=-0.08$) نشان می‌دهد که جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن از الگوی هم‌دمای لانگمویر پیروی نمی‌کند.

گوگردزدایی زیستی نفت کوره با زیست‌کاتالیست

گوگردزدایی زیستی نفت کوره در شرایط بهینه به‌دست آمده از واکنش دی‌بنزوتیوفن انجام شد. ویژگی‌های اولیه نمونه نفت کوره در جدول ۴ آورده شده است. نمونه نفت کوره از پالایشگاه نفت کرمانشاه تهیه شد و برای تشخیص کل مقدار گوگرد پیش و پس از فرایند گوگردزدایی زیستی از طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس استفاده شد. بر پایه آنالیزهای XRF از مقدار کل ($mg.l^{-1}$) 22500 ترکیب‌های گوگردی باقی‌مانده در نمونه نفت کوره پس از پایان گوگردزدایی ($mg.l^{-1}$) 7441875 با زیست‌کاتالیست حذف شده است، به‌عبارت‌دیگر 337075 درصد از کل ترکیبات گوگردار در این فرایند حذف شده‌اند.

جدول ۴ ویژگی‌های نمونه نفت کوره

۰٫۹۵	وزن مخصوص نمونه نفت کوره در ۱۵٫۵۶°C
۸۰-۱۰۰ °C	نقطه اشتعال
۲۴ °C	نقطه ریزش
۲۵۰-۳۷۰ (c.St.)	گران روی سینتیکی در ۲۰ °C
٪ ۰٫۰۶	درصد خاکستر
۲٫۵ (wt. %)	مقدار جامد کل
۲۲۵۰۰ (mg.l ⁻¹)	مقدار گوگرد کل

نتیجه گیری

عامل‌های وابسته و مستقل معادله بود. همچنین، مقدار Q_e محاسبه شده از معادله شبه درجه دوم بسیار نزدیک به مقدار Q_e به دست آمده از آزمایش‌ها بود. سینتیک شبه درجه دوم نمایانگر نقش فرایند جذب شیمیایی در تعیین سرعت فرایند است. همچنین، نشان دهنده این است که فرایند جذب دی بنزوتیوفن بر زیست کاتالیست، از نوع جذب شیمیایی است و سرعت اشغال مکان‌های فعال زیست کاتالیست با مربع تعداد مکان‌های فعال سطحی اشغال نشده بر سطح زیست کاتالیست در ارتباط است. بررسی هم‌دمای جذب نمونه نشان دهنده پیروی از هم‌دمای فروندلیچ بود. گوگردزدایی نمونه نفت کوره با در نظر داشتن حضور هیدروکربن‌های سنگین که آن را به یک ماده بسیار گران‌رو و سخت تجزیه پذیر تبدیل کرده، بازده قابل قبولی داشت. بنابراین، در کل می‌توان نتیجه گرفت که زیست کاتالیست به دست آمده از باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت شده بر پلی اتیلن می‌تواند در فرایند گوگردزدایی زیستی ترکیبات تیوفنی و نفت کوره بسیار موثر باشد. مطالعه حاضر نشان داد که تثبیت کردن سلول‌های باکتریایی قادر به تجزیه ترکیبات گوگردی، به کمک جذب سطحی بر پایه بسیار، یک روش بسیار بهینه در فرایندهای گوگردزدایی است و تثبیت بر بسیار موجب طولانی تر شدن دوره استفاده از زیست کاتالیست شده است. این روش یک بهینه سازی زیستی کاربردی برای ساخت زیست کاتالیست‌هایی با دگرگشتی فعال زیستی است که با سرعت بخشیدن به برهم کنش بین باکتری و فاز نفتی، موجب پیشرفت در کارایی زیست کاتالیست شده است. از این رو، می‌تواند برای فرایند حذف زیستی آلاینده‌های شیمیایی در فراورده‌های نفتی و سوخت‌های فسیلی بررسی شود.

در این پژوهش، یک نوع زیست کاتالیست موثر و قابل بازیابی تثبیت شده بر پایه بسیاری برای حذف ترکیبات گوگردی از نفت کوره تهیه شد. فعالیت باکتریایی و سرعت فرایند و بهینه سازی شرایط جذب زیستی و تجزیه زیستی ترکیبات گوگردی در حضور این زیست کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM نشان دهنده آن بود که در فرایند تثبیت، سطح بسیار به طور کامل با سلول‌های باکتری پوشیده شده بود. همچنین، این تصویرها یک شکل لایه لایه‌ای منظم در سطح زیست کاتالیست را نمایش دادند. مقایسه طیف‌های FTIR پیش و پس از فرایند تثبیت، نشان دهنده آن بود که گروه‌های عاملی سطح سلول که همان مکان‌های فعال سطحی برای پیوند به ترکیبات گوگردی هستند، همچنان بدون تخریب وجود داشتند. بررسی روند جذب دی بنزوتیوفن در زمان‌های تماس متفاوت نشان دهنده ایجاد تعادل در زمان ۹۰ دقیقه و جذب سریع در ۳۰ دقیقه اول بود. مطالعات سینتیکی نشان دهنده این بود که سینتیک شبه درجه دوم توصیف کننده سرعت واکنش جذب زیستی بود، ضریب همبستگی بالا ($R^2=1$) نمایشگر ارتباط خطی دقیق بین

مراجع

- [1] Leflaive, P.; Lemberton, J.L.; Perot, G.; Mirgain, C.; Carriat, J.Y.; Colin, J.M.; Appl. Catal. A: General. 227, 201-215, 2002.
- [2] Brunet, S.; Mey, D.; Pérot, G.; Bouchy, C.; Diehl, F.; Appl. Catal. A General. 278, 143-172, 2005.

- [3] Song, C.; Catal. Today. 86, 211-263, 2003.
- [4] Díaz, E.; International Microbiol. 7, 173-180, 2010.
- [5] Fujikawa, T.; Kimura, H.; Kiriyama, K.; Hagiwara, K.; Catal. Today 111, 188-193, 2006.
- [6] Ito, E.; Van Veen, J.R.; Catal. Today 116, 446-460, 2006.
- [7] Nuhu, A.A.; Rev. Environ. Sci. Bio. Technol. 12, 9-23, 2013.
- [8] Davoodi, F.; Vosoughi, M.; Ziaee, A.A.; Bioresour. Technol. 101, 1102-1105, 2010.
- [9] Caro, A.; Boltes, K.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Biochem. Eng. J. 35, 191-197, 2007.
- [10] Li, W.; Wang, M.D.; Chen, H.; Chen, J.M.; Shi, Y.; Biotechnol. Lett. 28, 1175-1179, 2006.
- [11] Aggarwal, S.; Karimi, I.A.; Kilbane, J.J.; Lee, D.Y.; Mol. BioSyst. 8, 2724-2732, 2012.
- [12] Li, W.; Zhang, Y.; Wang, M.D.; Shi, Y.; FEMS Microbiol. Lett. 247, 45-50, 2005.
- [13] Kilbane, J.J.; Curr. Opin. Biotechnol. 17, 305-314, 2006.
- [14] Chen, H.; Zhang, W.J.; Chen, J.M.; Cai, Y.B.; Li, W.; Bioresour. Technol. 99, 3630-3634, 2008.
- [15] Li, Y.G.; Gao, H.S.; Li, W.L.; Xing, J.M.; Liu, H.Z.; Bioresour. Technol. 100, 5092-5096, 2009.
- [16] Takada, M.; Nomura, N.; Okada, H.; Nakajima-Kambe, T.; Nakahara, T.; Uchiyama, H.; Biotechnol. Lett. 27, 871-874, 2005.
- [17] Caro, A.; Boltes, K.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Chemosphere. 73, 663-669, 2008.
- [18] Fatahi, A.; Sadeghi, S.; Lett. Appl. Microbiol. 64, 370-378, 2017.
- [19] Feng, J.; Zeng, Y.; Ma, C.; Cai, X.; Zhang, Q.; Tong, M.; Yu, B.; Xu, P.; Appl. Environ. Microbiol. 72, 7390-7393, 2006.
- [20] Shan, G.; Xing, J.; Zhang, H.; Liu, H.; Appl. Environ. Microbiol. 71, 4497-4502, 2005.
- [21] Hou, Y.; Kong, Y.; Yang, J.; Zhang, J.; Shi, D.; Xin, W.; Fuel 84, 1975-1979, 2005.
- [22] Karimi, A.M.; Sadeghi, S.; Salimi, F.; Ecol. Chem. Eng. S. 24, 371-379, 2017.
- [23] Shao, P.; Huang, R.Y.M.; J. Membr. Sci. 287, 162-179, 2007.
- [24] Rychlewska, K.; Konieczny, K.; Bodzek, M.; Archiv. Environ. Prot. 41, 3-11, 2015.
- [25] Dinamarca, M.A.; Ibacache-Quiroga, C.; Baeza, P.; Galvez, S.; Villarroel, M.; Olivero, P.; Ojeda, J.; Bioresour. Technol. 101, 2375-2378, 2010.
- [26] Dinamarca, M.A.; Rojas, A.; Baeza, P.; Espinoza, G.; Ibacache-Quiroga, C.; Ojeda, J.; Fuel. 116, 237-241, 2014.
- [27] Zhang, H.; Liu, Q.; Li, Y.; Li, W.; Xiong, X.; Xing, J.; Liu, H.; Sci. China Series B: Chem. 51, 69-77, 2008.
- [28] Zhang, H.; Shan, G.; Liu, H.; Xing, J.; Surf. Coat. Technol. 201, 6917-6921, 2007.
- [29] Guobin, S.; Jianmin, X.; Chen, G.; Huizhou, L.; Jiayong, C.; Lett. Appl. Microbiol. 40, 30-36, 2005.
- [30] Khorasani, A.C.; Mashreghi, M.; Yaghmaei, S.; Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 10, 2-9, 2013.
- [31] Jiang, Z.; Hongying, L.U.; Zhang, Y.; Can, L.I.; Chin. J. Catal. 32, 707-715, 2011.
- [32] Khorasani, A.C.; Mashreghi, M.; Yaghmaei, S.; Transaction Chem. Chem. Eng. 20, 1929, 2013.
- [33] Khorasani, A.C.; Mashreghi, M.; Yaghmaei, S.; J. Environ. Health. Sci. Eng. 12, 98, 2014.
- [34] Labana, S.; Pandey, G.; Jain, R.K.; Lett. Appl. Microbiol. 40, 159-163, 2005.
- [35] Guobin, S.; Huaiying, Z.; Jianmin, X.; Guo, C.; Wangliang, L.; Huizhou, L.; Biochem. Eng. J. 27, 305-309, 2006.
- [36] Lagergren, S.; K Svenska Vetenskapsakademiens Handl. 24, 1-39, 1898.
- [37] Ho, Y.S.; McKay, G.; Process biochem. 34, 451-465, 1999.

Biodesulphurization of dibenzothiophene as a sulphur compound model in heavy fuel oil supported by bacterial strain on polyethylene

Babak Ghorbani Barnaji¹, Soroor Sadeghi^{2,*}, Farhad Salimi³

1. M.Sc. student of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.
3. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

Abstract: A new biodesulfurization method has been considered using *Pseudomonas aeruginosa* supported on polyethylene (PE) for biodesulfurization (BDS) of dibenzothiophene (DBT) as heavy fuel oil sulphur compound model. The obtained results according to Spectrophotometric analysis at 325 nm showed that 90.54 % of DBT at the primary concentration about 5 (mg.L⁻¹), pH=7, biocatalyst dosage of 0.1 g, in 37 °C and after 90 min of contact time has been removed. These optimum conditions have been applied for heavy fuel oil (mazut) samples and the biodegradation of their total sulphur content (TSC) has been investigated by X- ray fluorescence spectrometer (XRF). The obtained results revealed that 33.075 % of total sulphur content from mazut sample has been removed. Kinetic study predicted the chemisorption process as the rate determining step, as it followed the pseudo-second-order rate equation. The data for DBT adsorption on biocatalyst fitted to the Freundlich isotherm model. Morphology and surface functional groups of the biocatalyst have been investigated by SEM and FT-IR, respectively.

Keywords: Biodesulfurization, *Pseudomonas aeruginosa*, Polyethylene, Heavy Fuel oil (Mazut), Dibenzothiophene.