



جذب زیستی فلزات Cd^{2+} و Cu^{2+} با استفاده از ضایعات جلبک *Gracilaria corticata*

سید مجتبی هاشمی نسب^۱، ابوالفضل ناجی^{۱*}، مرتضی یوسف زادی^۲

^۱گروه شیلات، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان

^۲گروه زیست دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۹۴/۰۹/۰۱

اصلاح: ۹۴/۱۲/۱۴

پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۸

چکیده

در حال حاضر فلزات سنگین از مهمترین آلوده‌کننده‌های محیط زیست به شمار می‌آیند. افزایش فعالیت‌های صنعتی علت اصلی افزایش فلزات سنگین در محیط زیست و سیستم‌های آبی محسوب می‌شود، روش‌های مرسوم استفاده شده برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها دارای اشکالاتی شامل، حذف ناقص فلزات، نیازمند تجهیزات گران قیمت، انرژی بالا و تولید لجن سمی یا تولید ضایعات دیگری که احتیاج به دفع دارند می‌کنند. در مطالعه حاضر از تفاله جلبک *Gracilaria corticata* برای حذف فلزات کادمیم و مس استفاده شد و پارامترهای pH، غلظت اولیه آلاینده، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این تحقیق بهترین pH را برای فلز کادمیم ۶ و برای فلز مس ۵، بهترین غلظت اولیه فلز را ۱۰ ppm، مقدار جاذب ۰/۴ g/L و زمان تماس ۸۰ دقیقه برای فلز کادمیم و ۴۰ دقیقه را برای فلز مس نشان می‌دهد. نتایج بررسی‌های ایزوترمی، مدل لانگمویر بهترین هم‌خوانی را نسبت به مدل‌های دیگر از خود نشان داد و مقدار R^2 برای فلز کادمیم ۰/۹۸ و برای فلز مس ۰/۹۷ و q_{max} برای فلز کادمیم ۱۹۷/۴ mg/g و فلز مس ۱۹۴/۴ mg/g به دست آمد. طبق این تحقیق تفاله‌های جلبک گراسیلاریا کورتیکاتا که آگار آنها استخراج شده است، جاذب مناسبی برای حذف این دو فلز می‌باشد.

کلمات کلیدی:

جذب زیستی

پساب

آلودگی

خلیج فارس

مقدمه

خلیج فارس یکی از قدیمی‌ترین آبراه‌های جهان است که حدود ۶۰٪-۵۷٪ ذخایر نفتی و ۴۵٪ ذخایر گازی شناخته شده دنیا در مجاورت یا زیر بستر آن قرار دارد و دارای ۸۰۰ سکوی نفتی و گازی می‌باشد (Nadim et al., 2008; Sheppard et al., 2010). خلیج فارس در پنج دهه گذشته یک مسیر اصلی حمل و نقل نفتی بوده و در طول این مدت از نشت‌های نفتی مکرر آسیب دیده است (Kazemi et al., 2012). با توجه به اینکه مدت زمان تعویض آب درون خلیج فارس حدود ۳-۵ سال می‌باشد، احتمال وجود و انباشت فلزات سنگین درون خلیج فارس بسیار بالا می‌باشد (Sheppard et al., 1992). فلزات سنگین عناصری هستند که دارای وزن مولکولی بین ۶۳/۵ و ۲۰۰/۶ و وزن مخصوص بیشتر از $5/0 \text{ gr/cm}^3$ هستند (Srivastava et al., 2008; Nriagu, 1989). ترکیبات نفتی حاوی چندین نوع از فلزات سنگین مانند سرب (Pb)، مس (Cu)، روی (Zn)، کروم (Cr)، نیکل (Ni) و وانادیوم (V)، می‌باشد که در غلظت‌های بالا اثرات زیان‌آوری بر روی فیزیولوژی، رفتار و تولیدمثل جانوران می‌گذارند

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: Abolfazlnaji@gmail.com/Abolfazlnaji@hormozgan.ac.ir

(Tawfiq, 1993; Moreno *et al.*, 2011). همچنین افزایش فعالیت‌های صنعتی در سال‌های اخیر یکی دیگر از علت‌های افزایش فلزات سنگین در محیط‌زیست و سیستم‌های آبی محسوب می‌شود (Marques *et al.*, 2000). در حال حاضر یون‌های فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های آب‌های سطح زمین به حساب می‌آیند که توسط صنایعی از قبیل استخراج فلزات سنگین، صنایع فلزی، ریخته‌گری، آبکاری، رنگ‌سازی، باطری‌سازی، دباغی، نساجی، تولید کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها، کاغذسازی و غیره به آب‌های شیرین و اکوسیستم‌های دریایی وارد می‌شوند (Sbihi *et al.*, 2012). بر خلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین زیست‌تخریب‌پذیر نبوده و تمایل به تجمع در بدن موجودات زنده را دارند و این در حالی است که بسیاری از یون‌های فلزات سنگین شناخته شده، سمی یا سرطان‌زا می‌باشند. فلزات سنگین سمی که بیشترین نگرانی را در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی ایجاد کرده اند شامل نقره، روی، مس، نیکل، جیوه، کادمیوم، سرب و کروم هستند (Fu and Wang, 2011). فلزات سنگین به علت اثرات سمی و توان تجمع زیستی در گونه‌های مختلف آبزیان و حتی به دلیل وارد شدن به زنجیره های غذایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. بسیاری از فلزات به طور طبیعی از اجزاء متشکله اکوسیستم‌های آبی به حساب می‌آیند و حتی تعدادی از آنها در بقاء موجودات زنده نقش حائز اهمیتی را ایفا می‌کنند (Demirak, 2006). فلز کادمیم، فلزی غیرضروری برای موجودات می‌باشد که باعث سرطان شده و از طریق تنفس و خوردن غذا یا آشامیدن آب وارد بدن می‌شود (ATSDR, 2012). فلز مس با اینکه یک فلز ضروری برای موجودات می‌باشد اما سمی‌ترین فلز درون محیط‌های آبی به شمار می‌آید (Schroeder *et al.*, 1966; ATSDR, 2004). روش‌های حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب‌ها شامل رسوب شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی، واکنش‌های الکتروشیمیایی، تبخیر و اسمز معکوس هستند که هر کدام دارای محدودیت‌هایی هستند (Fu and Wang, 2011). اخیراً، جذب فلزات سنگین با استفاده از مواد بیولوژیکی به عنوان یک گزینه مناسب به جای استفاده از روش‌های فیزیکی معمولی موجود، مطرح است (Aksu, 1998). از مزایای مهم تکنولوژی جذب‌زیستی، می‌توان به مؤثر بودن آن در کاهش غلظت یون‌های فلز سنگین به مقادیر بسیار پایین، قابلیت تولید مجدد جاذب، عدم تولید لجن، امکان بازیافت فلز و استفاده از مواد جاذب زیستی ارزان مثل جلبک طبیعی که به وفور یافت می‌شوند، اشاره کرد (Herrero *et al.*, 2006). جلبک‌های قرمز به خاطر ساختار پلی ساکاریدهای دیواره سلولی دارای عملکرد متفاوت است. در جلبک‌های قرمز آگار و کاراژینان، ۲ نوع از پلی ساکاریدهای سولفات‌ه موجود درون دیواره سلولی می‌باشند که میزان جذب فلزات سنگین را زیاد می‌کنند (Tong *et al.*, 1981). اما آگار یک ترکیب بسیار با ارزش می‌باشد که برای مصارف پزشکی، آرایشی استفاده می‌شود، بنابراین استفاده از این جلبک به صورت خام مناسب نبوده اما تفاله‌های آگارگیری شده آن به خاطر اینکه به عنوان ضایعات و مواد دورریختنی محسوب می‌شود بسیار مناسب می‌باشد. با توجه به مطالب ذکر شده هدف این مطالعه حذف فلزات کادمیم و مس با استفاده از تفاله‌های جلبک گراسیلاریا کورتیکاتا بوده و اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه فلزات، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار می‌گیرند.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی مواد شیمیایی

نمک نیترات کادمیم و سولفید مس از کارخانه مرک آلمان خریداری و از هرکدام استوک ۱۰۰۰ ppm تهیه شد. سپس غلظت‌های دیگر از آن به دست آمد. برای تنظیم pH از اسید نیتریک ۵ درصد و سود ۰/۱ مولار استفاده شد.

آماده‌سازی جاذب

جلبک گراسیلاریا کورتیکاتا از سواحل بندرعباس جمع‌آوری شده و به وسیله آب مقطر به منظور رفع نمک دریا و مواد زائد شسته و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد (Zeroual *et al.*, 2003; Ibrahim, 2011). سپس آگار آن استخراج، تفاله‌ها با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد درون آون خشک شد. پس از آن به منظور استفاده در آزمایش‌های بعدی از الک ۱-۵/ عبور داده شد (Vilar *et al.*, 2008).

عملیات آزمایشگاهی

به طور کلی آزمایش‌ها در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول و در دمای آزمایشگاه انجام گرفت. بعد از اتمام آزمایش‌ها محتوی درون هر ارلن را به صورت جداگانه با استفاده از کاغذ صافی CELLULOSE NITRATE FILTER با سایز ۰/۴۵ میکرومتر صاف کرده و در درون یخچال با دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. محلول‌های صاف شده برای خواندن عدد جذب در داخل دستگاه جذب اتمی قرار داده و عدد جذب آن خوانده می‌شود (Zeroual *et al.*, 2003; Ibrahim, 2011).

درصد جذب فلزات کادمیم و مس به وسیله فرمول ۱ و ظرفیت جذب جاذب به وسیله فرمول ۲ محاسبه شد.

$$\% \text{Biosorption} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

۱. درصد جذب

C_i غلظت اولیه آلاینده (mg/l) و C_f غلظت نهایی (تعادلی) آلاینده (mg/l)

۲. q_e ، ظرفیت جذب بیوماس در حالت تعادل (mg/g)

$$q_e = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

V حجم محلول (L) و m جرم جاذب (gr)

مدل‌های ایزوترمی: ایزوترم جذب برای تعیین ظرفیت تئوریک جذب یک آلاینده مشخص به کار می‌رود.

معادله لانگمویر (Langmuir, 1918)، یکی از قوانین معتبر جذب فیزیکی به وسیله بیومس‌های غیرزنده است که در بسیاری از موارد صادق می‌باشد و برای جذب تک لایه‌ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت‌های جذب یکسان، به کار می‌رود.

$$q_e = \frac{q_{max} \times b C_e}{1 + b \times C_e}$$

q_{max} ظرفیت جذب تک لایه‌ای جاذب (mg/g)، b ثابت لانگمویر در ارتباط با انرژی جذب (L/mg) و C_e غلظت آلاینده در حالت تعادل (mg/L)

نمودار q_e بر حسب C_e یک تابع هم‌گرافیک است که مقدار آن از رابطه لانگمویر به دست می‌آید. معادله لانگمویر به صورت زیر به شکل خطی در می‌آید:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max} \times b} + \frac{1}{q_{max}}$$

که مقدار q_{max} و b را می‌توان به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ آن به دست آورد.

۳. معادله فریندلیچ (Freundlich, 1906) که برای جذب روی یک سطح ناهمگون معتبر است.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

K_f ثابت معادله فریندلیچ معرف ظرفیت جذب ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$) و n یک پارامتر تجربی مربوط به شدت جذب این دو پارامتر از شیب و عرض از مبدأ فرم خطی شده معادله به دست می‌آیند یعنی:

$$Lnq_e = LnK_f + \frac{1}{n \times LnC_e}$$

۴. معادله تمکین (Deng and Ting, 2005)

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \log (K_T C_e)$$

K_T ثابت تعادل اتصال مربوط به حداکثر انرژی اتصال (L/mg) و b_t ثابت تعادل تمکین مربوط به گرمای جذب

مدل‌های سنتیکی: برای بررسی ساز و کار جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارد.

۵. معادله شبه درجه اول (Lagergren, 1898)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log}q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) \times t$$

q_t و q_e مقدار جذب خاص آلاینده در حالت تعادل و بعد از زمان t (min)، K_1 ثابت نرخ معادله شبه درجه اول ($1/\text{min}$). از رسم نمودار $\text{Log}(q_e - q_t)$ به t می‌توان K_1 را به دست آورد.

۶. معادله شبه درجه دوم (Ho and McKay, 1999)

$$\frac{T}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

K_2 : ثابت سرعت جذب بیولوژیکی ($g/mg \text{ min}$)، q_t و q_e مقدار جذب خاص آلاینده در حالت تعادل و بعد از زمان t

(min)

۷. معادله انتشار درون ذره ای (Weber and Morris, 1963)

$$q_e = K_i t^{\frac{1}{2}} + C$$

C عرض از مبدأ، K_i ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای ($mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$) و t زمان

جهت رسم جداول و نمودارها و از نرم افزار Excel 2013 و برای تجزیه و تحلیل‌های آماری از نرم‌افزار Matlab R2013a استفاده شد. همچنین برای مقایسه مقادیر مختلف متغیرها در میان تیمارهای مختلف، از آزمون آنالیز واریانس یکطرفه ($p < 0.05$) استفاده شد.

نتایج

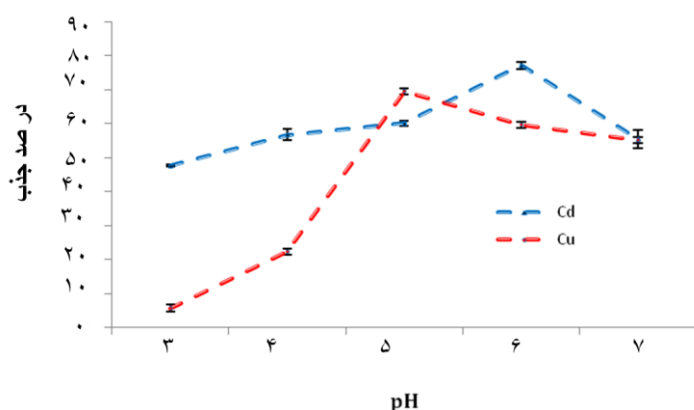
اثر pH

در این تحقیق تاثیر pHهای ۳-۴-۵-۶ و ۷ بر روی جذب زیستی فلزات کادمیم و مس در دمای ۲۴ درجه و ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب بررسی شد. طی نتایج به دست آمده برای فلز کادمیم در pH ۶ و برای فلز مس در pH ۵ بیشترین حذف با میزان ۰/۷۷٪

و ۶۹/۴۵٪ صورت گرفته است. نتایج درون جدول ۱ و شکل ۱ آورده شده است. نتایج حاصل از مقایسه مقادیر جذب زیستی در میان تیمارهای مختلف pH، تفاوت معنی داری نشان داد.

جدول ۱. مقایسه مقادیر درصد جذب زیستی در میان تیمارهای مختلف pH

pH	۳	۴	۵	۶	۷
کادمیم	۴۷/۵۵±۰/۶۵ ^a	۵۵/۵±۳/۳ ^b	۵۶/۷±۱/۵ ^b	۶۰±۲/۳ ^c	۷۷±۵/۷۹ ^{ab}
مس	۵/۷±۱/۰۶ ^a	۲۲/۳۵±۲/۲ ^b	۵۴/۱۶±۰/۴۷ ^d	۸۸/۶۳±۳/۷۶ ^{cd}	۶۹/۴۸±۸/۷ ^c



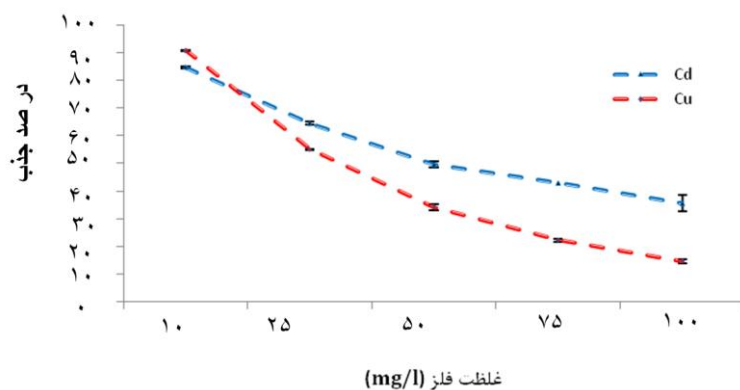
شکل ۱. تاثیر pH های مختلف بر روی جذب زیستی فلزات کادمیم و مس. دوز بیوماس g/L ۰/۵، غلظت اولیه ppm ۵۰، زمان تماس ۲۱۰ دقیقه

اثر غلظت اولیه فلز

در این بررسی با ثابت بودن pH محلول، غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از هر دو فلز مورد آزمایش قرار گرفتند. در این آزمایش مشخص شد که بیشترین جذب در غلظت ۱۰ ppm با درصد جذب ۸۴/۶۷٪ برای فلز کادمیم و ۹۰/۶۷٪ برای فلز مس بوده است. نتایج درون جدول ۲ و شکل ۲ آورده شده است. نتایج حاصل از مقایسه مقادیر جذب زیستی در میان تیمارهای مختلف غلظت اولیه، تفاوت معنی داری نشان داد.

جدول ۲. مقایسه مقادیر درصد جذب زیستی در میان تیمارهای مختلف غلظت اولیه فلز

غلظت فلزات (ppm)	۱۰	۲۵	۵۰	۷۵	۱۰۰
کادمیم	۸۴/۶۷±۲/۶ ^e	۶۴/۴۲±۲/۳۶ ^d	۴۹/۵±۲/۱ ^c	۴۲/۹۷±۰/۱۴ ^b	۳۵/۵±۳ ^a
مس	۹۰/۶۶±۰/۵۸ ^e	۵۴/۹۷±۰/۴۱ ^d	۳۴/۲۷±۲/۶۶ ^c	۲۲/۱۹±۰/۶ ^b	۱۴/۶۵±۰/۷۷ ^a



شکل ۲. تاثیر غلظت‌های مختلف بر روی جذب زیستی فلزات کادمیم و مس. دوز بیوماس g/L ۰/۵، pH اولیه ۶ و زمان تماس ۲۱۰ دقیقه.

ایزوترم جذب

از بررسی مدل‌های لانگمویر، فریندلیچ و تمکین مشخص شد که ایزوترم جذب هر دو فلز از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند که جدول ۳ پارامترهای هر سه مدل را نشان می‌دهد.

مقادیر بیوماس

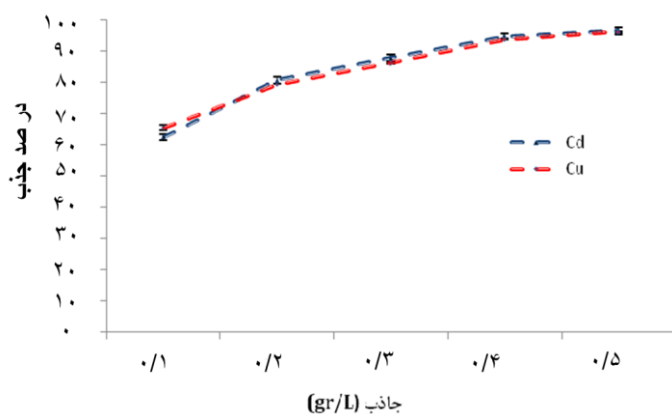
در این آزمایش مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب مورد آزمایش قرار گرفت. طبق یافته‌ها مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب با درصد جذب ۹۶٪ فلز مس و ۹۶/۰۵٪ فلز کادمیم بیشترین مقدار جذب را داشته است (جدول ۴). نتایج حاصل از مقایسه مقادیر جذب زیستی در میان تیمارهای مختلف مقادیر جاذب، تفاوت معنی‌داری نشان داد.

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های لانگمویر، فریندلیچ و تمکین

مدل			کادمیم پارامترها			مس پارامترها		
لانگمویر	R^2	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K_L (L/mg)
	۰/۹۸۰۴	۰/۱۲۰۸	۱۹۴/۴	۰/۹۷۲	۰/۰۰۸۷۸	۱۹۴/۴	۰/۹۲۴۵	۰/۲۴۶۹
فریندلیچ	R^2	n	K_F ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$)	R^2	n	K_F ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$)	R^2	n
	۰/۹۲۱۲	۳۵/۵۶	۰/۲۵۵۲	۰/۹۲۴۵	۱/۰۱	۳۴/۵۷	۰/۹۲۱۲	۱
تمکین	R^2	K_T (L/mg)	b_T ($g k_J mg^{-1} mol^{-1}$)	R^2	K_T (L/mg)	b_T ($g k_J mg^{-1} mol^{-1}$)	R^2	K_T (L/mg)
	۰/۹۲۱۲	۱	۳۴/۵۷	۰/۹۲۴۵	۱/۰۱	۳۴/۵۷	۰/۹۲۱۲	۱

جدول ۴. مقایسه مقادیر درصد جذب زیستی در مقادیر مختلف جاذب

مقادیر بیوماس (g/L)	۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۵
کادمیم	$62/39 \pm 1/1^a$	$80/55 \pm 1/7^b$	$87/64 \pm 1/7^c$	$94/5 \pm 0/4^d$	$96/33 \pm 0/9^d$
مس	$84/67 \pm 7/99^a$	$64/42 \pm 0/6^b$	$49/5 \pm 0/89^{bc}$	$42/97 \pm 2/89^c$	$35/5 \pm 2/6^c$



شکل ۳. تاثیر مقادیر مختلف جاذب بر روی جذب زیستی کادمیم و مس. غلظت فلز ۱۰ ppm، pH اولیه ۶، زمان تماس ۲۱۰ دقیقه

زمان تماس

نتایج نشان می‌دهند که جذب فلزات کادمیم و مس توسط تفاله‌های جلبک گراسیلاریا سریع بوده به طوری که برای فلز مس بعد از گذشت ۴۰ دقیقه و برای فلز کادمیم ۸۰ دقیقه بعد از شروع آزمایش، جذب به تعادل رسیده است (جدول ۵). نتایج حاصل از مقایسه مقادیر جذب زیستی در میان تیمارهای مختلف زمان تماس، تفاوت معنی‌داری نشان داد.

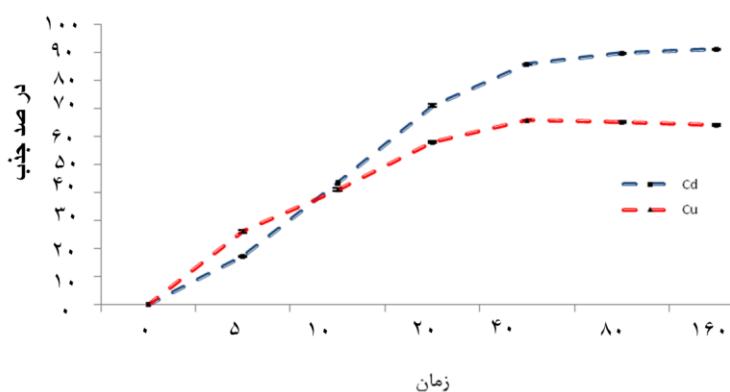
سننتیک جذب

نتایج مطالعات سننتیکی این تحقیق با نتایج Khorramabadi و Soltani (2008) و اسماعیلی و همکاران (۸۷) و اکبر اسماعیلی و همکاران (۸۹) همخوانی دارد.

از بین سه مدل سننتیکی برای فلز کادمیم و مس، مدل شبه درجه دوم دارای بیشترین R^2 بوده است که نتایج آن در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۵. مقایسه مقادیر درصد جذب زیستی در زمان‌های مختلف

زمان تماس (دقیقه)	۰	۵	۱۰	۲۰	۴۰	۸۰	۱۶۰
کادمیم	0 ± 0^a	17.21 ± 0.43^b	43.37 ± 1.3^c	70.189 ± 5.92^d	85.62 ± 1.4^e	85.52 ± 2.2^e	90.99 ± 0.55^e
مس	0 ± 0^a	26.18 ± 5.77^b	40.99 ± 4.56^c	57.90 ± 3.89^d	64.08 ± 0.49^d	65.15 ± 4.64^d	65.7 ± 3.96^d



شکل ۴. مقایسه تاثیر مدت زمان تماس بر روی جذب زیستی کادمیم و مس. غلظت فلز ۱۰ ppm، pH اولیه ۶، و حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر

جدول ۶. پارامترهای مدل‌های سننتیک

مس			کادمیم			مدل
پارامترها			پارامترها			
R^2	q_1 (mg/g)	$k_1 \times 10$ (1/min)	R^2	q_1 (mg/g)	$k_1 \times 10$ (1/min)	شبه درجه اول
۰/۹۹	۱/۶۵۷	۰/۰۴۹	۰/۹۶	۱/۳۳	۰/۰۲۴	
R^2	q_2 (mg/g)	$k_2 \times 10^2$ (g/mg.min)	R^2	q_2 (mg/g)	$k_2 \times 10^2$ (g/mg.min)	شبه درجه دوم
۰/۹۹	۸/۲۶	۰/۱۵۵	۰/۹۹	۹/۹	۰/۱۱	
R^2	C (mg/g)	K_i (mg/g.min ^{-0.5})	R^2	C (mg/g)	K_i (mg/g.min ^{-0.5})	انتشار درون ذره‌ای
۰/۶۸	۶/۱	۰/۲۲	۰/۷۶۹	۷/۸۹۹	۰/۱۸۸	

بحث

تأثیر pH

طی نتایج به دست آمده در pH ۳ کمترین میزان جذب زیستی برای هر دو فلز اتفاق افتاد، اما با افزایش pH میزان جذب نیز افزایش یافته به طوری که بیشترین میزان جذب درون pH‌های بهینه اتفاق افتاد و بعد از pH بهینه میزان جذب کاهش می‌یابد.

طبق گفته Vijayaraghavan و Yun (۲۰۰۸)، pH محلول بیشترین اهمیت را در جذب زیستی داشته است، که بر روی ماهیت شیمیایی محلول، فعال شدن گروه‌های عاملی جاذب و اتصال یون‌های فلزات به آنها تأثیر می‌گذارد. طی این تحقیق با افزایش pH، میزان جذب افزایش و سپس کاهش یافته است، به طوری که برای فلز مس در pH ۵ و فلز کادمیم در pH ۶ بیشترین جذب صورت گرفته است.

تعادل جذب شدیداً به ماهیت شیمیایی یون‌های فلزات، جاذب و آب بستگی دارد. جذب یون‌های کاتیونی فلزات در pH‌های بالاتر (مثلاً ۴-۶) اتفاق می‌افتد در حالی که حذف یون‌های فلزات آنیونی در pH پایین‌تری اتفاق می‌افتد. وابستگی جذب فلزات به pH ارتباط زیادی به گروه‌های عاملی سطح جاذب به ویژه گروه کربوکسیل روی دیواره سلولی و فرم شیمیایی فلز در آب دارد. در اتصال بین فلز و جاذب، نوع بار سایت‌های جاذب مهم هستند که منجر به جاذبه الکترواستاتیک بین یون با بار مثبت فلز و بار منفی سایت‌ها می‌شوند (Shukla et al., 2002; He and Chen, 2014). pH پساب بر روی بار الکتریکی جاذب و ماده جذب شده تأثیر مستقیم دارد. با افزایش pH (در محدوده اسیدی)، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. در pH اسیدی نزدیک به خنثی، بارهای منفی خالص بر روی اجزای دیواره حضور دارند و حالت یونی لیگاندهایی چون کربوکسیل، فسفات و گروه‌های آمینه، برای واکنش با یون‌های فلزی را افزایش می‌دهد. با کاهش pH، بار سطحی کلی بر روی سلول‌ها مثبت می‌شود که از نزدیک شدن یون‌ها به سطح سلولی جلوگیری می‌نماید (Chen et al., 2008). در pH‌های پایین، به خاطر وجود یون های H^+ که با یون های فلزات رقابت می‌کنند، میزان جذب پایین بوده و در pH‌های بالا نیز به خاطر تراکم یون های OH^- باعث رسوب یون های فلزات می‌شوند، از میزان جذب کاسته می‌شود (Chen et al., 2008; Ag and Aktay, 2002; Vilar et al., 2008).

غلظت اولیه فلز

طبق نتایج، با افزایش غلظت از ۱۰ ppm - ۱۰۰ ppm، از درصد جذب کاسته شده به نحوی که درصد جذب از ۸۴/۶۷٪ برای فلز کادمیم و ۹۰/۶۷٪ برای فلز مس در غلظت ۱۰ ppm به میزان ۳۵/۵۷٪ برای کادمیم و ۱۴/۶۶٪ برای فلز مس در غلظت ۱۰۰ ppm رسیده است که علت آن را می‌توان کامل شدن ظرفیت جذب و پر شدن سایت‌های فعال در جذب یون‌های فلزات، دانست. غلظت اولیه آلاینده وقتی زیاد شود، باعث افزایش مقدار جذب آلاینده در واحد وزن اما باعث کاهش درصد حذف می‌شود و علت آن را پر شدن سایت‌های جاذب توسط کاتیون‌ها و عدم قدرت جاذب در جذب کاتیون‌های فلز بیان کرده‌اند. (Fomina and Gadd, 2013). نتایج تأثیر غلظت‌های اولیه فلزات مشابه نتایج تحقیق اسماعیلی و همکاران (۱۳۸۷ و ۱۳۸۹) که از جلبک *G. corticata* استفاده کرده بودند نیز اعلام داشتند که با افزایش غلظت فلز، از درصد جذب کاسته می‌شود و بیشترین جذب درون کمترین غلظت رخ داده است و علت کاهش جذب زیستی با افزایش غلظت فلز، پر شدن سایت‌های جذب است.

مقدار جاذب

با افزایش مقدار دوز جاذب از ۰/۱ g/L تا ۰/۵ g/L، درصد جذب افزایش می‌یابد به طوری که در مقدار ۰/۱ g/L درصد جذب ۶۲/۴٪ برای فلز کادمیم و ۶۵/۳۵٪ برای فلز مس و در دوز ۰/۵ g/L میزان جذب به ۹۶٪ برای هر دو عنصر می‌رسد. Fomina و Gadd (۲۰۱۳)، اعلام داشته‌اند که در فرآیند جذب با افزایش دوز جاذب، درصد جذب نیز افزایش پیدا می‌کند اما با افزایش غلظت اولیه فلز از میزان جذب به علت پر شدن سایت‌های جاذب توسط کاتیون‌ها و عدم قدرت جاذب در جذب

کاتیون‌های فلز کاسته می‌شود. طبق گزارش Lee و Chang (۲۰۱۱)، مقدار جذب فلز با مقدار بیوماس رابطه عکس داشته و با افزایش جذب جذب کاهش یافته است، در حالی که نرخ حذف متناسب با مقدار بیوماس بوده است. اما نتایج تحقیق Bhatti و همکاران (۲۰۱۰)، نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جذب، درصد جذب کاهش یافته است و علت آن را تداخل سایت‌های جذب با یکدیگر دانسته که موجب برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین سلول‌ها شده و در نتیجه باعث کاهش سطح کل می‌شود (Javed *et al.*, 2007).

از گزارشات می‌توان این نتیجه را گرفت که بعضی از جاذب‌ها، با افزایش دوز بیوماسی جاذب، درصد جذب‌شان به علت تداخل سایت‌های جذب با یکدیگر کاهش یافته و در بعضی دیگر از جاذب‌ها با افزایش دوز جاذب، درصد جذب به علت افزایش سایت‌های دخیل در فرآیند جذب افزایش می‌یابد.

تاثیر زمان تماس

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که سنتیک جذب فلزات کادمیم و مس توسط تفاله‌های جلبک گراسیلاریا سریع بوده به طوری که برای فلز مس بعد از گذشت ۴۰ دقیقه و برای فلز کادمیم ۸۰ دقیقه بعد از شروع آزمایش، جذب به تعادل رسیده و برای فلز مس در زمان ۴۰ دقیقه، $۶۵/۷\%$ جذب و برای فلز کادمیم بعد از ۸۰ دقیقه، $۸۹/۵\%$ جذب صورت گرفته است. در زمان ۱۶۰ دقیقه، فلز کادمیم دارای میزان جذب ۹۱% بوده که تقریباً برابر زمان ۸۰ دقیقه بوده است. اما در فلز مس روند جذب در زمان‌های ۸۰ و ۱۶۰ دقیقه پس از شروع آزمایش کمتر از زمان ۴۰ دقیقه بوده است که می‌تواند به خاطر خطای دستگاه و یا رسوب مقداری از یون‌های مس درون لوله آزمایش به خاطر افزایش pH باشد (Ag and Aktay, 2002; Matheickal *et al.*, 1991).

نتایج کار اسماعیلی و همکاران (۱۳۸۷) و اسماعیلی و همکاران (۱۳۸۹) بر روی جلبک گراسیلاریا به منظور حذف فلزات نیکل و کبالت حاکی از آن است که در آزمایشات سنتیکی بیشترین جذب در محدوده زمان های ۴۰-۱۵ دقیقه رخ داده است که در زمان ۲۰ دقیقه بیشترین جذب بوده و بعد از آن جذب کمی کاهش یافته و سپس جذب به تعادل رسیده است.

بحث

از این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که، تفاله‌های جلبک گراسیلاریا کورتیکاتا که آگار آن استخراج شده جاذب زیستی مناسبی برای حذف فلزات کادمیم و مس از محلول‌های آبی محسوب می‌شود. از آنجایی که این گونه مواد، ضایعات به حساب می‌آیند بسیار ارزان قیمت می‌باشند و توانایی زیادی برای حذف فلزات مخصوصاً فلز کادمیم که فلزی سمی و سرطان‌زا است، دارند. از آنجایی که سنتیک جذب و ظرفیت جذب بالا بوده، بنابراین می‌توان از آن برای تصفیه پساب‌های حاوی این فلزات استفاده کرد.

همچنین جاذب‌های صنعتی و رزین‌های مصنوعی دارای قیمت بالایی هستند، بنابراین استفاده از این گونه جاذب‌ها که به نوبه خود بسیار کارآمد و ارزان هستند بسیار مفید خواهد بود.

همچنین این جاذب نشان داد که توانایی زیادی برای حذف آلودگی با غلظت‌های پایین را دارد و با توجه به اینکه غلظت فلزات درون پساب‌های صنعتی پایین بوده و غلظت‌های مجاز کمتر از ۱ ppm است، به منظور حذف فلزات از پساب‌ها بسیار مناسب و کارآمد هستند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از اداره حفاظت محیط زیست هرمزگان و آزمایشگاه حفاظت آب و خاک این اداره به دلیل همکاری و کمک در انجام این تحقیق اعلام می‌داریم.

منابع

- Ag, Y., Aktay, Y. 2002. Kinetics studies of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, Chitosan and *Rhizopus Arrhizus*. 12: 143-153.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. [<http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/index.asp>.]
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2004. Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. [<http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/index.asp>.]
- Aksu, Z. 1998. Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems, in Wastewater treatment with algae. Springer. pp. 37-53.
- Bhatti, H.N., Nasir, A.W., Hanif, M.A. 2010. Efficacy of *Daucus carota* L. waste biomass for the removal of chromium from aqueous solutions. Desalination. 253(1): 78-87.
- Chen, Z., Ma, V., Han, M. 2008. Biosorption of nickel and copper onto treated algae (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. Journal of Hazardous Materials. 155(1-2): 327-333.
- Demirak, A. 2006. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. Chemosphere. 63(9): 1451-1458.
- Deng, S., Ting, Y.P. 2005. Fungal biomass with grafted poly (acrylic acid) for enhancement of Cu (II) and Cd (II) biosorption, Langmuir. 21: 5940-5948.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Uber die adsorption in losungen, Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig) 57: 385-470.
- Fomina, M., Gadd, G.M. 2013. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. Bioresource Technology. 160: 12-102.
- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters, a review. Journal of Environmental Management. 92(3): 407-418.
- He, J., Chen, P.J. 2014. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. Bioresource Technology. 160: 67-78.
- Herrero, R., Cordero, B., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Sastre de Vicente, M.E. 2006. Interactions of cadmium (II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. Marine Chemistry. 99(1): 106-116.
- Ho, Y.S., McKay, G.P. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry. 34: 451-465.
- Ibrahim, W.M. 2011. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. Journal of hazardous materials. 192(3): 1827-1835.
- Ismaili, A., Birami, P., Rostaiian, A., Birami, A. 2010. Investigation of biosorption of CO (II) from aquatic solution by *Gracilaria*. Science and environmental Technology. 12(1): 21-28. (In persian).
- Ismaili, A., Birami, P., Rostaiian, A., Ghasemi, S., Asadian, F., Sohrabi pour, J. 2008. Investigation of biosorption of Ni (II) from industrial wastewater by *Gracilaria* Medicinal Plants. 2(26): 45-52. (In persian).
- Javed, M.A., Bhatti, H.N., Hanif, M.A., Nadeem, R. 2007. Kinetic and equilibrium modeling of Pb (II) and Co (II) sorption onto rose waste biomass. Separation Science and Technology. 42(16): 3641-3656.
- Kazemi, A., Bakhtiari, A.R., Kheirabadi, N., Barani, H., Haidari, B. 2012. Distribution patterns of metals contamination in sediments based on type regional development on the intertidal coastal zones of the Persian Gulf, Iran. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 88(1): 100-103.
- Khorrabadi, G.S., Soltani, R.D.C. 2008. Evaluation of the marine algae *Gracilaria salicornia* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions. Journal of Applied Sciences. 8(11): 2163-2167.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemistry Society. 40: 1361-1403.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. 24: 1-39.

- Lee, Y.C., Chang, S.P. 2011. The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora filamentous* macroalgae. *Bioresource Technology*. 102(9): 5297-5304.
- Marques, P.A.S.S., Rosa, M.F., Pinheiro, H.M. 2000. pH effects on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery waste. *Bioprocess Engineering*. 23: 135-141.
- Moreno, R., Jover, L., Diez, C., Sanpera, C. 2011. Seabird feathers as monitors of the levels and persistence of heavy metal pollution after the Prestige oil spill. *Environmental Pollution*. 159(10): 2454-2460.
- Matheickal, J.T., Lyengar, L., Venkobachar, C. 1991. Sorption and desorption of Cu (II) by *Ganoderma*.
- Nadim, F., Bagtzoglou, A.C., Iranmahboob, J. 2008. Coastal management in the Persian Gulf region within the framework of the ROPME programme of action. *Ocean and Coastal Management*. 51(7): 556-565.
- Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. 338(6210): 47-49.
- Sbihi, K., Cherifi, O., Bertrand, M. 2012. Toxicity and biosorption of chromium from aqueous solutions by the diatom *Planothidium lanceolatum* (Brébisson) Lange-Bertalot. *American Journal of the Scientific and Industrial Research*. 3: 27-38.
- Schroeder, H.A., Nason, A.P., Tipton, I.H., Balassa, J.J. 1966. Essential trace metals in man: copper. *Journal of Chronic Diseases*. 19(9): 1007-1034.
- Sheppard, C., Al-Husiani, M., Al-Jamali, F., Al-Yamani, F., Baldwin, R. 2010. The Gulf: a young sea in decline. *Marine Pollution Bulletin*. 60: 13-38.
- Sheppard, C., Price, A., Roberts, C. 1992. *Marine Ecology of the Arabian Region: Patterns and Processes in Extreme Tropical Environments*. Academic Press, London.
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S. 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. 95(1-2): 137-152.
- Srivastava, N.K., Majumder, C.B. 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 151: 1-8.
- Tawfiq, N., Olsen, D.A. 1993. Saudi Arabia's response to the Gulf oil spill. *Marine Pollution Bulletin*. 27: 333-345.
- Tong, H.K., Lee, K.H., Wong, H.A. 1981. *Euchema spinosum* polysaccharides having different average molecular weights. *Carbohydrate Research*. 88: 162-166.
- Vilar, V.J., Botelho, C.M., Boaventura, R.A. 2008. Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: kinetics and equilibrium. *Bioresource Technology*. 99(4): 750-762.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*. 26 (3): 266-291.
- Weber, W., Morris, J. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 89: 31-60.
- Zeroual, Y., Moutaouakkil, A., Dzairi, Z.F., Talbi, M., Lee, K., Blaghen, M. 2003. Biosorption of mercury from aqueous solution by *Ulva lactuca* biomass. *Bioresource Technology*. 90(3): 349-351.