



دومین همایش ملی صیانت از منابع طبیعی و  
محیط زیست، ۱۲ و ۱۳ اسفند ۱۳۹۴  
دانشگاه محقق اردبیلی



بررسی جذب یون کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*

محمد حسین گرجیان عربی<sup>۱\*</sup>، سید عباس حسینی<sup>۲</sup>، حسن رضایی<sup>۳</sup>، حسین یوسفی<sup>۴</sup>، مهدی مفتاح هلقی<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی دکتری شیلات - بوم شناسی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

\*نویسنده مسئول: hosein0037@gmail.com

۲- دانشیار گروه شیلات، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۴- استادیار گروه مهندسی و تکنولوژی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۵- دانشیار گروه مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده:

امروزه یکی از مشکلات زیست محیطی، وجود فلزات سنگین در پساب هایی است که به منابع آبی وارد می شوند. حذف زیستی، تکنولوژی نوینی است که بیومس مرده و یا زنده را برای حذف فلزات سنگین به کار می گیرد. در این مطالعه توده غیر زنده جلبک *Scenedesmus sp.* به عنوان جاذب زیستی به کار گرفته شد. میزان جذب سرب توسط جاذب تحت تاثیر پارامترهای غلظت، pH، درجه حرارت و زمان تماس در سیستم ناپیوسته بررسی شد. بهینه های جذب شامل مقدار جاذب برابر ۱/۰ گرم، غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۵، درجه حرارت ۲۰ درجه سانتیگراد و زمان تعادلی ۴۵ دقیقه که در این شرایط میزان حذف ۹۸/۹۷ درصد است. بررسی ایزوترمی فرآیند جذب نشان داد مقادیر  $R^2$  در مدل لانگمویر برابر ۰/۳۴۵۹ و در مدل فرنرندلیچ برابر ۰/۹۶۶۱ است که حاکی از تبعیت فرآیند جذب از مدل ایزوترمی فرنرندلیچ دارد.

واژه های کلیدی: جذب زیستی، فلز سنگین، کادمیوم، نانو جلبک *Scenedesmus sp.*، مطالعات ایزوترم.

مقدمه و هدف:

آلودگی عارضه ای است که به طور معمول توسط انسان ایجاد می شود. آلاینده ها ممکن است از مواد طبیعی و یا مواد سنتز شده توسط انسان بوجود آیند. به طور کلی هر گونه تجمع فلزات بیش از حد استاندارد، تحت عنوان آلودگی شناخته می شود (Mouchet, 1986). تخلیه فاضلاب های شهری، صنعتی و دامداری تصفیه نشده، زه آب سیستم های کشاورزی و خروجی سیستم های تصفیه فاضلاب شهری مرسوم به آبراهه ها و پهنه های آبی عوامل اصلی آلوده کننده منابع آبی به خصوص آب های شیرین در طول دهه های اخیر بوده اند (Park et al., 2010). فلزات سنگین مثل سرب، مس، کادمیوم و نیکل از جمله بیشترین آلودگی های عمومی هستند که در فاضلاب های صنعتی یافت می شوند. این فلزات حتی در غلظت های کم نیز می توانند برای موجودات زنده که انسان ها را هم شامل می شود سمی باشند (Malkoc and Nuhoglo, 2005). صنایعی مثل معدن، استخراج فلزات، کارخانه های ماشین، صنایع شیمیایی و الکترونیکی، آب کاری فلزات، قلیاکاری، کارخانه های ذخیره سازی باتری و غیره هر ساله مقدار زیادی از فلزات سنگین را وارد آب می کنند (Ying and Fang, 2006). تحقیق بر روی ریزجلبک ها به ویژه بر روی جنس های *Scenedesmus*، *Spirulina* و *Dunaliella* از دهه ۱۹۵۰ میلادی آغاز شده اما در طی سه دهه اخیر به واسطه استفاده از فرآیندهای مختلف بیوتکنولوژیکی پیشرفت زیادی داشته است (Spolaore et al., 2006). مطالعات ریزجلبک ها عمدتاً بر دو جنبه متمرکز است؛ دسته ای به تولید تجاری به عنوان یک افزودنی یا مکمل غذایی پرداخته (Celekli and Donmez, 2006; Spolaore et al., 2006) و تعدادی نیز بر روی استفاده از جلبک ها برای حذف مواد نامطلوب از فاضلاب انجام شده است (Pane et al., 2008; Lodi et al., 2008) هدف از این مطالعه بررسی کارایی جذب فلز کادمیوم به عنوان آلاینده ای که اثرات زیست محیطی گسترده دارد توسط نانو جلبک *Scenedesmus sp.* انجام می گیرد.



دومین همایش ملی صیانت از منابع طبیعی و  
محیط زیست، ۱۲ و ۱۳ اسفند ۱۳۹۴  
دانشگاه محقق اردبیلی



مواد و روش‌ها:

استوک اولیه جلبک از گروه پژوهشی شیلات و آلاینده های خزر (ساری) تهیه گردیده است. استوک کشت داده شده و به مقدار مورد نیاز از دیاد صورت پذیرفت. در تمام کشت ها از محیط کشت Z8-N استفاده شد (Miller et al., 1987). برای بدست آوردن ماده خشک از آن استفاده شد. پس از خشک شدن جلبک ها به صورت کلونی های ریزی در آمدند که برای تبدیل جلبک به سایز نانومتر از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی استفاده شد و برای اندازه گیری سایز جلبک از دستگاه پراش دینامیکی نور (DLS) استفاده شد. برای تهیه محلول مادر فلز سنگین سرب از نمک آن  $Pb(NO_3)_2$  استفاده شد. در آزمایش های صورت گرفته برای بررسی میزان جذب فلز سنگین سرب به وسیله جلبک *Scenedesmus sp.* به ترتیب غلظت (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)، مقدار بیوجاذب (۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷، ۰/۱، ۰/۲ گرم)، pH محلول (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸)، درجه حرارت محلول (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ درجه سانتیگراد) و زمان قرار گرفتن بیوجاذب (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ دقیقه) مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ مولار و کلریدریک اسید (HCL) ۰/۱ مولار (Zulkali et al., 2006) و برای اندازه گیری از pH متر استفاده شد. پس از پایان هر آزمایش محلول ها سانتریفوژ می شدند سپس غلظت نهایی محلول سانتریفوژ شده به وسیله دستگاه جذب اتمی خوانده شده و در نهایت مورد بررسی قرار می گرفت.

- درصد جذب:

$$\text{Biosorption}(\%) = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$C_i$ : غلظت اولیه (mg/L)،  $C_f$ : غلظت پایانی (mg/L) (Mirghaffari et al., 2015)

- تعادل ایزوترم: ظرفیت جذب تعادل ( $q_e$ ) در هر نمونه با معادله زیر بیان می شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

$C_0$ : غلظت اولیه (mg/L)،  $C_e$ : غلظت تعادل پایانی (mg/L)،  $V$ : حجم نمونه (L)

$M$ : جرم بیومس (g)،  $q_e$ : ظرفیت جذب تعادل (mg/g) (Mirghaffari et al., 2015)

- مدل های هم دما لانگمویر و فرندلیچ

دو مدل جذب کلاسیک برای توصیف تعادل بین یون های جذب شده در بیومس و یون های در محلول را نشان می دهد.

- مدل ایزوترم لانگمویر:

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

بعد از مرتب شدن داریم:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

که مقدار  $q_{max}$  (ماکزیمم ظرفیت جذب تعادل) و  $b$  (ثابت تعادل جذب) از شیب و عرض از مبدا نمودار  $C_e/q_e$  با تابع  $C_e$  به

دست می آید (Langmuir, 1916).

- مدل ایزوترم فروندلیچ:

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad (5)$$

$K_f$ : ثابت نشانه ظرفیت جذب،  $n$ : نشانه اثر غلظت بر ظرفیت جذب

شکل لگاریتمی معادله به صورت زیر می باشد:

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (6)$$

که  $n$  و  $K_f$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار  $\text{Ln } q_e$  با تابع  $\text{Ln } C_e$  به دست می آید (Freundlich, 1906).

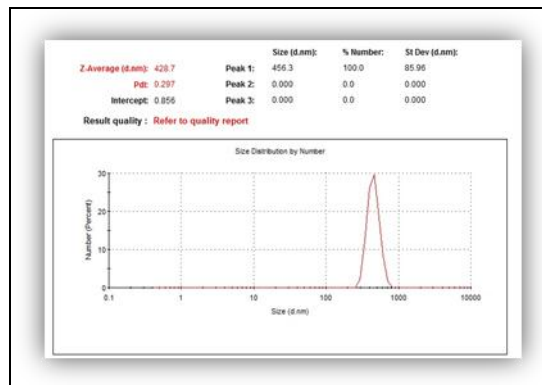


دومین همایش ملی صیانت از منابع طبیعی و  
محیط زیست، ۱۲ و ۱۳ اسفند ۱۳۹۴  
دانشگاه محقق اردبیلی



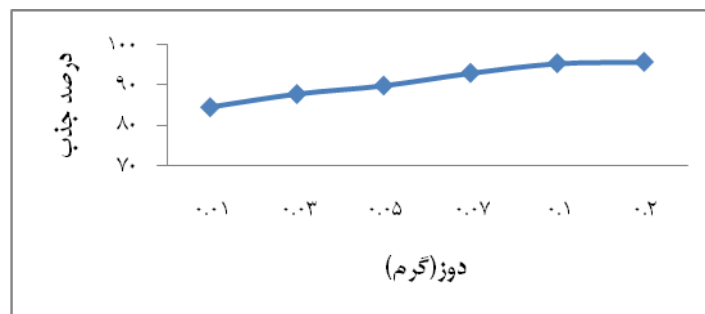
نتایج:

اندازه جلبک *Scenedesmus sp.* با استفاده از پراش دینامیکی نور (DLS) تعیین شد که ۴۲۸/۷ نانومتر بوده که در شکل ۱ قابل مشاهده می باشد.



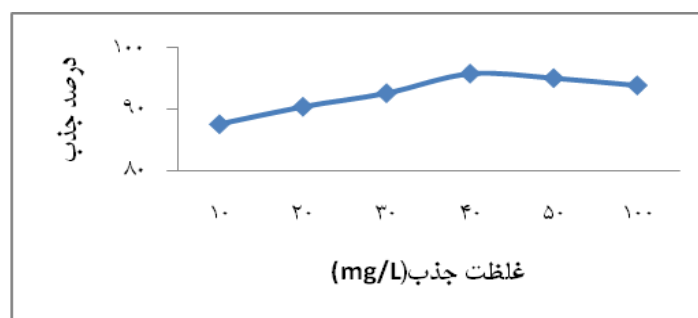
شکل ۱- تعیین اندازه جلبک *Scenedesmus sp.* به وسیله دستگاه پراش دینامیکی نور (DLS)

۱- اثرات دوز جاذب بر تغییرات جذب کادمیوم: همانطور که در شکل ۲ معلوم است تا دوز ۰/۱ گرم شاهد یک افزایش صعودی در جذب می باشیم و بیشترین میزان جذب کادمیوم در این دوز بوده است.



شکل ۲- تاثیر دوزهای مختلف جاذب بر درصد جذب کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*

۲- اثرات غلظت کادمیوم بر تغییرات جذب: غلظت های متفاوت از کادمیوم که درصد جذب شان مورد بررسی قرار گرفته در شکل ۳ نشان داده شده و در نهایت مشخص شده بیشترین میزان جذب در غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر می باشد.



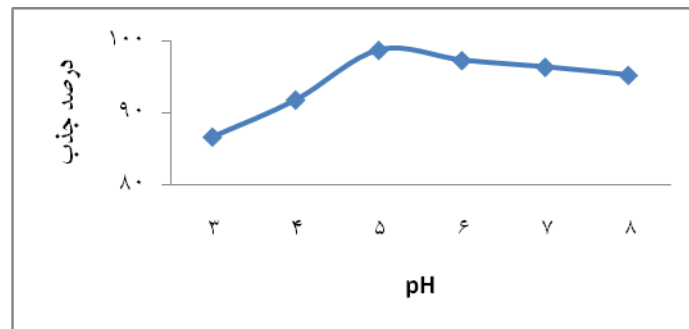
شکل ۳- تاثیر غلظت های مختلف کادمیوم بر درصد جذب توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*



دومین همایش ملی صیانت از منابع طبیعی و  
محیط زیست، ۱۲ و ۱۳ اسفند ۱۳۹۴  
دانشگاه محقق اردبیلی

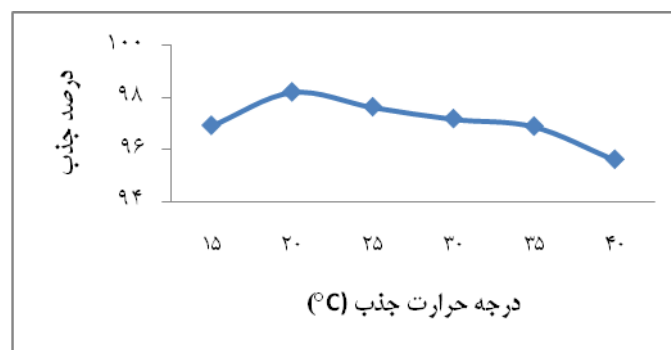


۳- میزان pH در تغییرات جذب: بررسی شکل ۴ نشان می دهد که نانوجلبک *Scenedesmus sp.* بیشترین راندمان جذب را در pH برابر ۵ داشته و بالاترین درصد جذب در این pH اتفاق افتاده است.



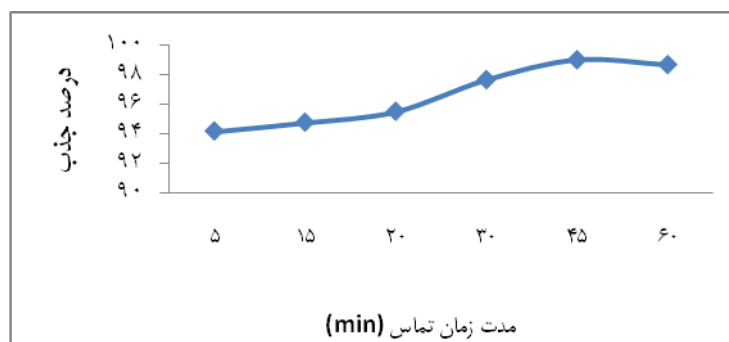
شکل ۴- تاثیر pH های مختلف محلول بر درصد جذب کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*

۴- میزان درجه حرارت در تغییرات جذب: در شکل ۵ با بررسی درجه حرارت های مختلف مشخص شده دمای ۲۰ درجه سانتیگراد مناسب ترین دما برای جذب شدن فلز کادمیوم به وسیله نانوجلبک *Scenedesmus sp.* می باشد.



شکل ۵- تاثیر درجه حرارت های مختلف بر درصد جذب کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*

۵- اثرات مدت زمان جذب در تغییرات جذب: شکل ۶ نشان می دهد که با گذشت زمان از ۵ دقیقه تا ۴۵ دقیقه درصد جذب افزایش یافته است و پس از این زمان به حالت تعادل رسیده است در نتیجه بیشترین جذب در زمان ۴۵ دقیقه رخ داده است.



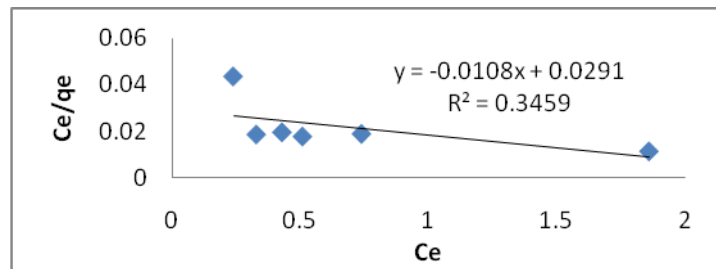
شکل ۶- تاثیر مدت زمان تماس بر درصد جذب کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*



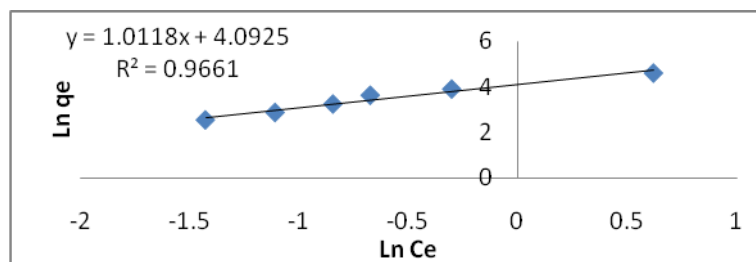
دومین همایش ملی صیانت از منابع طبیعی و  
محیط زیست، ۱۲ و ۱۳ اسفند ۱۳۹۴  
دانشگاه محقق اردبیلی



– بررسی ایزوترم های تعادلی در جذب زیستی: در بررسی ایزوترم های تعادلی از دو مدل لانگمویر و فرنلیدج برای تعیین میزان جذب سرب به وسیله جلبک *Scenedesmus sp.* استفاده گردید. نتایج به دست آمده در شکل‌های ۷ و ۸ و جدول (۱) آورده شده است. مبنای انتخاب بهترین ایزوترم جذب، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) می باشد که در ایزوترم لانگمویر ۰/۳۴۵۹ و در ایزوترم فرنلیدج ۰/۹۶۶۱ می باشد. در نتیجه جذب از ایزوترم فرنلیدج پیروی می کند.



شکل ۷- رسم خطی ایزوترم لانگمویر در جذب کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*



شکل ۸- رسم خطی ایزوترم فرنلیدج در جذب کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.*

جدول ۱- نتایج حاصل از مدل های ایزوترم تعادلی برای بیومس *Scenedesmus sp.*

پارامترهای لانگمویر			پارامترهای فرنلیدج			
$q_{max}(mg/g)$	$b(mg/L)$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$	
۹۲/۵۹	۰/۳۷۱	۰/۳۴۵۹	۶۰	۰/۹۸۸	۰/۹۶۶۱	

### بحث و نتیجه گیری:

**بررسی غلظت کادمیوم بر تغییرات جذب:** نتایج نشان داد بیشترین میزان جذب در غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر بوده، بر این اساس بیشترین تجمع به دور جاذب در این غلظت صورت گرفته و سایت های جذب نیز همراهی نموده در نتیجه درصد جذب بیشترین میزان بوده است (جمالی ارمندی و شامحمدی، ۱۳۸۹).

**بررسی میزان ماده جاذب بر تغییرات جذب:** با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۱ تا ۰/۱ گرم، با افزایش جذب یون کادمیوم توسط نانوجلبک *Scenedesmus sp.* روبرو هستیم. این رفتار به این دلیل ظاهر می شود که سطح بیشتر شده در نتیجه سایت های فعال بیشتری در دسترس هستند (کیارستمی و همکاران، ۱۳۹۲).

**بررسی pH در تغییرات جذب:** نتایج نشان داد بیشترین میزان جذب در pH = ۵ رخ داده است. مهم ترین عامل در pH یون های هیدروژن می باشند. در pH های بالاتر از ۶ احتمال تشکیل شدن یون های هیدروکسید فلزی است و در pH های پایین تر رقابت بین یون های هیدروژن و کادمیوم روی سطح جاذب، باعث می شود تا جذب قابل توجهی مشاهده نشود. (sud et al., 2008).



دومین همایش ملی صیانت از منابع طبیعی و  
محیط زیست، ۱۲ و ۱۳ اسفند ۱۳۹۴  
دانشگاه محقق اردبیلی



**بررسی درجه حرارت در تغییرات جذب:** دمای مناسب برای جذب ۲۰ درجه سانتیگراد می باشد و بعد از آن درصد جذب کاهش می یابد. دلیل کاهش جذب می تواند تمایل یون های فلزی برای فرار از سطح جاذب باشد (راجی و رحیمی، ۱۳۹۴)

**بررسی مدت زمان جذب در تغییرات جذب:** در زمان ۴۵ دقیقه بیشترین میزان جذب ثبت گردید که می توان گفت بیشترین همجواری در این زمان بوده که باعث شده بیشترین میزان جذب صورت گیرد.

**بررسی مطالعات ایزوترم:** دو مدل ایزوترم لانگمویر و فرنللیچ مورد بررسی قرار گرفت و درصد جذب نشان داد که از مدل فرنللیچ تبعیت می کند در نتیجه مکان های جذب درون ساختار جاذب به صورت ناهمگون بوده و دارای قدرت جذب متفاوت می باشند و جذب به صورت چند لایه صورت می پذیرد.

**نتیجه گیری:** مشخص گردید نانوجلبک *Scenedesmus sp.* قابلیت بسیار بالایی در جهت حذف کادمیوم از محلول آبی دارد و با توجه به زیستی بودن این توده که سازگار با محیط زیست نیز می باشد پیشنهاد می شود در حذف فلز سنگین کادمیوم از محلول های آبی استفاده گردد.

#### منابع:

- جمالی ارمندی، ح و ز. شامحمدی حیدری، ۱۳۸۹. تأثیر غلظت بر بازده و زمان تعادل سرب از محیط آبی توسط جاذب پوسته شلتوک. مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست. ۱۲(۱) ۵۱-۶۱.
- راجی، ف و الف. رحیمی، ۱۳۹۴. حذف یون فلزی نیکل (II) از محلول های آبی به وسیله جاذب نانو ساختار MCM-41 اصلاح شده با نمک فلزی ZnCl<sub>2</sub>. مجله محیط زیست و مهندسی آب. ۱۱(۱): ۱-۱۶.
- کیارستمی، و، س. ج. احمدی، صارمی، الف و م. حسین پور، ۱۳۹۲. کاربرد کامپوزیت Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO برای حذف یون های سرب از محلول های آبی. نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی. ۷(۳): ۸۳-۹۰.
- Çelekli, A., Dönmez, G. 2006. Effect of pH, light intensity, salt and nitrogen concentration on growth and b-carotene accumulation by a new isolate of *Dunaliella sp.* World Journal of Microbiology and Biotechnology. 22(2): 183-189.
- Freundlich, H. M. 1906. Über die adsorption in lasungen. Z. Phys. Chem. 57: 385- 470.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 38: 2221- 2295.
- Lodi, A., Soletto, D., Solisio, C., Converti, A. 2008. Chromium (III) removal by *Spirulina platensis* biomass. Chemical Engineering Journal. 136(2): 151-155
- Malkoc, E. and Nuhoglo, Y., 2005. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. Journal of Hazardous Materials. 127: 120-128.
- Miller, W. E., Greene J. C. and Shiroyama, T. 1978. The *Selenastrum capricornutum* Printz algal assay bottle test. U.S. EPA Rep. 600/9-78-O 18.
- Mirghaffari, N., Moeini, E., Farhadian, O. 2015. Biosorption of Cd and Pb ions from aqueous solutions by biomass of the green microalga, *Scenedesmus quadricauda*. Journal of Applied Phycology. 27(1): 311-320.
- Mouchet, P. 1986. Algae reactions to mineral and organic micropollutants, ecological consequences and possibilities of industrial-scale application: a review. Water Research. 20(4): 399-412.
- Pane, L., Solisio, C., Lodi, A., Mariottini, G.L., Converti, A. 2008. Effect of extracts from *Spirulina platensis* bioaccumulating cadmium and zinc on L929 cells. Ecotoxicology and Environmental Safety. 70(1): 121-126.
- Park, J., Jin, H.F., Lim, B.R., Park, K.Y., Lee, K. 2010. Ammonia removal from anaerobic digestion effluent of livestock waste using green alga: *Scenedesmus sp.* Bioresource Technology. 101(22): 8649-8657.



دومین همایش ملی صیانت از منابع طبیعی و  
محیط زیست، ۱۲ و ۱۳ اسفند ۱۳۹۴  
دانشگاه محقق اردبیلی



- 
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isabert, A. 2006. Commercial applications of microalgae (review). *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 101(2): 87-96.
  - Sud, D., Mahajan, G. and Kaur, M. P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. *Areview. Bioresource Technology*. 99: 6017-6027.
  - Ying, X. and Fang, Z., 2006. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyldithiophosphate. *Journal of Hazardous Materials*. B137 (3): 1636–1642.
  - Zulkali, M.M.D. Ahmad, A.L. and Norulakmal, N. H. 2006. *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution. *Bioresource Technology*. 97: 21-25.