

بررسی جذب زیستی کادمیم (II) از محیط آبی به وسیله زیست توده اصلاح شده *Serratia marcescens* (مرسوم) (*Ceratophyllum demersum* L.)

حسین شکری پور^۱ - منا گلابی^{۲*} - هادی معاضد^۳ - نعمت اله جعفرزاده حقیقی فرد^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۲۴

چکیده

در این تحقیق، اثر جاذب اصلاح شده *Serratia marcescens* مرسوم بر حذف فلز سنگین کادمیم بررسی گردید. با استفاده از آزمایش‌های جذب ناپیوسته اثر اسیدیته (pH)، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه کادمیم بر میزان حذف کادمیم، هم‌چنین مدل‌های سینتیک و هم‌دمای جذب بررسی شدند. با افزایش pH از سه تا هشت، راندمان حذف ابتدا از ۹۳٪ تا ۹۷٪ افزایش، سپس به ۸۵٪ کاهش یافت. ظرفیت جذب نیز از ۷/۰۴ تا ۷/۳۵ افزایش سپس تا ۶/۴۴ میلی‌گرم بر گرم کاهش و pH بهینه هفت به دست آمد. با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۲۴۰ دقیقه، راندمان حذف از ۶۷٪ تا ۹۸٪، تا زمان ۱۸۰ دقیقه افزایش و سپس اندکی کاهش یافت. ظرفیت جذب نیز از ۶/۲۵ تا ۹/۱۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش و سپس اندکی کاهش یافت و زمان تعادل ۶۰ دقیقه به دست آمد. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۲ تا ۴ گرم بر لیتر، راندمان حذف ۳۷٪ تا ۹۹٪ افزایش یافت، ظرفیت جذب از ۱۶۹/۵ به ۲/۳۵ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت و مقدار جاذب یک گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه به دست آمد. با افزایش مقدار غلظت اولیه کادمیم از ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف از ۹۶٪ به ۳۱٪ کاهش، ظرفیت جذب از ۹/۱۸ به ۵۹/۷ افزایش و غلظت ده میلی‌گرم بر لیتر به عنوان غلظت اولیه بهینه انتخاب گردید. مدل سینتیک شبه درجه دوم با ضریب تعیین ۰/۹۹ و مدل لانگمویر نیز با ضریب تعیین ۰/۹۹، از برازش بهتری نسبت به سایر مدل‌ها برخوردار بود. نتایج تحقیق قابلیت بالای *Serratia marcescens* مرسوم را، به عنوان جاذب زیستی برای حذف کادمیم، تأیید نمود.

واژه‌های کلیدی: جاذب، راندمان حذف، مدل سینتیک، مدل لانگمویر

مقدمه

دارند. منابع این فلزات شامل فاضلاب‌های صنعتی و خانگی، اتمسفر، رواناب و لیتوسفر می‌باشد (۲۳). فلزات سنگین به دلیل خاصیت غیرقابل تجزیه بودن، پایداری و تجمع پذیری در مقادیر کم نیز سمی و به عنوان یکی از نگرانی‌های عمده‌ی زیست‌محیطی به‌شمار می‌آیند (۱۰ و ۱۱). فلزات سنگین تمایل به تجمع در اندام‌ها و بافت‌های موجودات زنده را دارند که سبب بروز انواع بیماری‌ها و اختلالات برای انسان و دیگر موجودات زنده می‌شوند (۳۱). طیف وسیعی از صنایع از جمله استخراج معادن، پردازش فلزات، آبکاری، الکترونیک و ... باعث رهاسازی این فلزات به محیط‌زیست شده و می‌تواند سلامت انسان را به خطر اندازد. بنابراین عمل تصفیه آب‌های آلوده به این فلزات قبل از تخلیه‌ی آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۱۱ و ۱۶).

کادمیم و سرب به دلیل استفاده گسترده، در اکثر آلاینده‌های حاوی فلزات سنگین وجود دارند. آن‌ها به دلیل اثرات سمی‌شان توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کادمیم به‌طور گسترده در باتری‌ها و رنگ‌دانه‌ها استفاده می‌شود و به عنوان یک ماده سرطان‌زا و عامل بیماری ایتای - ایتای^۶ شناخته شده است (۳۶). بنابراین حذف فلزات

در سال‌های اخیر نگرانی در مورد آثار دراز مدت فلزات سنگین به‌عنوان آلاینده‌های زیست‌محیطی افزایش یافته است. آلودگی محیط‌زیست به فلزات سنگین از مسایل مهم زیست‌محیطی می‌باشد که متأسفانه به دلیل ورود بی‌رویه و کنترل نشده انواع فاضلاب و پسماندهای صنعتی، میزان ورود آن‌ها به هوا، آب و خاک به‌شدت رو به افزایش است (۹). کادمیم، مس، سرب، جیوه، نیکل و روی، جزء خطرناک‌ترین آلاینده‌ها به‌شمار می‌روند و در فهرست آلاینده‌های اولویت‌دار^۴ سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا^۵ (USEPA) قرار

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانش آموخته، استادیار و استاد بازنشسته دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز

*- نویسنده مسئول: (Email: m.golabi@scu.ac.ir)

۴- استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی جندی شاپور اهواز

DOI: 10.22067/jsw.v32i3.66197

4- Priority Pollutants

5- United State Environmental Protection Agency

محلول فلزی مورد ارزیابی قرار گرفت. pHهای پایین ظرفیت جذب کمی را برای جذب سرب از خود نشان دادند ولی در pHهای بالاتر از ۳، جذب زیستی افزایش یافت و در pH برابر ۵/۵ به مقدار حداکثر جذب خود رسید و این pH به عنوان اسیدیته بهینه انتخاب گردید. برای توصیف هرچه بهتر فرآیند جذب، از مدل سینتیک شبه درجه دو و مدل همدمای لانگمویر استفاده گردید.

متنظررحمتی و همکاران (۲۱) جذب زیستی کادمیم، سرب و نیکل را توسط جلبک‌های قهوه‌ای *سارگاسوم گلاسیسترن*^۶، *پادینا آسترالیس*^۷، *نیزمودینیا زاناردینی*^۸ و *کیستوسریا ایندیکا*^۹ که با فرمالدهید، گلو تار آلدهید، پلی اتیلن ایمین، کلرید کلسیم، اسید هیدروکلریک اصلاح شده بودند، مورد بررسی قرار دادند. در میان مدل‌های جذب هم‌دما دو پارامتری، مدل فروندلیچ^{۱۰}، و از میان مدل‌های سه پارامتری جذب، مدل توث^{۱۱}، خان^{۱۲} و رادک-پراسنیتز^{۱۳} به ترتیب برای کادمیم، نیکل و سرب مناسب شناخته شدند.

یوسفی و همکاران (۳۵) مطالعه‌ای را با عنوان بررسی جذب زیستی کادمیم و مس از محلول آبی توسط جلبک دریایی انجام دادند. در این بررسی اثرات پارامترهای مختلف شامل pH، مقدار زیست‌توده، زمان تماس و غلظت اولیه در جذب زیستی یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفت. مقدار pH بهینه برای کادمیم و مس به ترتیب ۷/۴ و ۶/۴ تعیین شد. در شرایط بهینه، جذب یون فلزی با غلظت اولیه بیش از ۲۵۰ ppm افزایش یافت. نتایج تجربی نیز نشان‌دهنده‌ی تأثیر غلظت جلبک بر جذب فلزات بود. هم‌دمای لانگمویر نیز نسبت به فروندلیچ از تطابق بهتری با نتایج آزمایش جذب برخوردار بود.

Kilic و همکاران (۱۵) مطالعه‌ای با عنوان حذف و بازیافت مس (II) از محلول آبی با پودر برگ *ماروبیوم گلوبوسوم*^{۱۴} اصلاح شده با NaOH انجام دادند. در این بررسی اثرات پارامترهای مختلف شامل pH، مقدار زیست‌توده، زمان تماس و غلظت اولیه در جذب مس (II) مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها نشان دادند که در pH بهینه جذب ۵/۵، ظرفیت جذب ۱۶/۲۳ میلی‌گرم بر گرم است و افزایش غلظت فلزی و دما موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود و فرآیند در ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسید. نتایج به‌دست آمده از مطالعات سینتیک و

سنگین یا کنترل غلظت آن‌ها در محلول‌های آبی، به علت ایجاد اختلالات شدید موضوع مهمی در بهداشت جامعه محسوب می‌شود (۶).

اخیراً، روش‌ها و فناوری‌های بیولوژیکی مانند جذب زیستی و تجمع زیستی^۱ برای کمک به محققین جهت رویارویی با مشکل حذف فلزات سنگین از جریان فاضلاب به کار گرفته شده‌اند. در فناوری تجمع زیستی از زیست‌توده^۲ زنده برای حذف فلزات استفاده می‌شود. اما در جذب زیستی از زیست‌توده مرده یا غیرفعال برای این منظور استفاده می‌گردد. از این میان جذب زیستی به دلیل اقتصادی‌تر بودن، همچنین حذف در مدت زمان کمتر، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، زیست‌توده مرده نه تنها نیازی به مواد مغذی نداشته و نسبت به پارامترهای محیطی حساس نبوده، بلکه قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را نیز دارد (۳۳).

تیموری و همکاران (۱۳) مطالعه‌ای را با عنوان بررسی جذب زیستی کروم سمی از محلول آبی توسط گیاه *سراتوفیلیوم دمرسوم* اصلاح‌شده با نمک سدیم کلرید انجام دادند. در این بررسی اثرات پارامترهای مختلف شامل pH، مقدار زیست‌توده، زمان تماس و غلظت اولیه در جذب زیستی کروم (VI) مورد بررسی قرار گرفت. بهترین شرایط برای جذب کروم (VI) در این بررسی در pH برابر با ۲، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، و زمان تماس ۶۰ دقیقه تعیین گردید. تحت این شرایط، حداکثر ظرفیت جذب *سراتوفیلیوم* اصلاح شده برای کروم ۱۰/۲۰ میلی‌گرم بر گرم بود.

احمدی اسبچین و همکاران (۳) در مطالعه‌ای با عنوان بررسی فرآیند جذب زیستی هم‌زمان دو فلز روی و نیکل به‌وسیله جلبک قهوه‌ای *فوکوس سراتوس*^۳، با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرورسرخ نشان دادند که گروه‌های کربوکسیل سطحی آلژینات، نقش کلیدی را در جذب یون نیکل و روی توسط دیواره جلبک بر عهده دارند. به‌کارگیری معادله لانگمویر^۴ برای محاسبه میزان جذب یون‌ها به‌وسیله جلبک اثبات کرد که بیشترین میزان جذب نیکل و روی به ترتیب ۰/۷۱ و ۰/۹۵ میلی‌مول بر گرم بوده و زمان ۳۴۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در مطالعه سینتیک جذب یون‌ها به‌دست آمد. جوانیخت و همکاران (۱۲) مطالعه‌ای را با عنوان بررسی نقش pH در حذف سرب از محلول‌های آبی توسط قارچ *موکورایندیکوس* انجام دادند. در این پژوهش از قارچ *موکورایندیکوس*^۵ مرده و فرآوری شده با هیدروکسید سدیم استفاده گردید که در مقادیر مختلفی از pH

6- *Sargassum glaucescens*7- *Padina australis*8- *Nizimuddinina zanardini*9- *Cystoseria indica*

10- Freundlich

11- Toth

12- Khan

13- Radke-Prausnitz

14- *Marrubium globosum*

1- Bioaccumulation

2- Biomass

3- *Fucus serratus*

4 Langmuir

5- *Mucor indicus*

فلزات سنگین و مکانیزم آن‌ها توسط گیاه مرده *ماکروفیتس*^۵ انجام دادند. در این مطالعه از سه گونه این گیاه در حذف هم‌زمان فلزات کادمیم، نیکل، روی و سرب استفاده گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که حذف سرب و کادمیم بیشتر از دیگر فلزها بوده است. همچنین از دو هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفت، هم‌دمای لانگمویر تنها برای کادمیم و نیکل و هم‌دمای فروندلیچ برای تمام فلزها مطابقت داشت. همچنین فرآیند جذب از معادله سینتیک شبه اول بیشتر از دیگر معادلات پیروی می‌نمود. علاوه بر این تفاوت‌های چندانی در حذف هم‌زمان و تکی فلزات با استفاده از این گیاه دیده نشد.

هدف اصلی این پژوهش، تعیین قابلیت جذب و نگهداری فلز سنگین کادمیم توسط زیست توده اصلاح شده *سراتوفیلیوم دمرسوم* بود. که در راستای آن تأثیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی ماده‌ی جذب‌شونده (کادمیم) بر میزان جذب، تعیین راندمان حذف و ظرفیت جذب در هر مرحله، بررسی مدل‌های سینتیک^۶ جذب زیستی و بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب زیستی نیز انجام شده است.

مواد و روش‌ها

با توجه به هدف تحقیق حاضر که ذکر شد، یکی از مواد مورد نیاز *سراتوفیلیوم دمرسوم* یا چنگال آبی بود که گیاهی است زیرآبی و معمولاً در محیط‌های آبی با جریان آرام حاوی مقادیر متوسط یا بالای مواد مغذی دیده می‌شود (۱۳). یکی از محیط‌های مناسب برای رشد گیاه *سراتوفیلیوم دمرسوم* کانال‌های آبرسانی با عمق کم و جریان آرام می‌باشد. به این منظور جستجو بر روی کانال‌های آبیاری درون دانشگاه شهید چمران اهواز صورت گرفت و مقادیر زیادی از این گیاه در بسیاری از نقاط این کانال‌ها مشاهده گردید. جمع‌آوری گیاه از ابتدای کانال ورودی آب رودخانه کارون به دانشگاه انجام شد. پس از جمع‌آوری، گیاه و شست‌وشو آن با آب شهری و آب مقطر و خشک کردن آن در هوای آزاد و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زیست‌توده خشک شده را با استفاده از آسیاب کاملاً خرد کرده تا به صورت پودر درآید و از الک شماره ۵۰ استاندارد عبور داده شد (۳۳). در این پژوهش برای اصلاح زیست توده از محلول‌های قلیایی (محلول ۰/۵ مولار NaOH) استفاده گردید (۳۳). این روش در پژوهش‌های انجام شده مشابه، اثر بخشی خوبی داشته و توان جذب جاذب را به میزان زیادی افزایش داده است. تهیه محلول ذخیره کادمیم بر مبنای روش‌های ارائه شده در مرجع استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت پذیرفت (۳۳).

هم‌دمای جذب نیز مدل‌های سینتیک شبه درجه دوم و هم‌دمای لانگمویر را مناسب‌تر نشان داد.

ساری و همکاران (۲۸) مطالعه‌ای را با عنوان جذب زیستی کادمیم (II) و کروم (III) از محلول آبی توسط خزّه‌های *لیوکمیوم اسپندس*^۱ انجام دادند و شرایط مطلوب جذب زیستی را به صورت تابعی از pH، مقدار زیست‌توده، زمان تماس و دما تعیین کردند. مدل‌های مختلفی برای تشریح هم‌دمای جذب زیستی یون‌های فلزی توسط این خزّه به کار برده شد که مدل لانگمویر بهترین مدل تشخیص داده شد. ظرفیت جذب زیستی حداکثر (q_{max}) برای کادمیم ۳۲/۵ و برای کروم ۴۲/۱ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شدند. مقادیر انرژی آزاد که از مدل دوبینین-رادشکوویچ^۲ برآورد شدند، بیان کردند که فرآیندهای جذب زیستی هر دو یون فلزی مطابق مدل شبه درجه دوم می‌باشد.

ساری و توزن (۲۹) مطالعه‌ای را با عنوان جذب زیستی کروم کل از محلول‌های آبی با استفاده از جلبک قرمز *سرامیوم ویرگاتوم*^۳ انجام دادند و عوامل مؤثر بر فرآیند جذب زیستی نظیر pH، مقدار زیست‌توده، زمان تماس و دما را مورد بررسی قرار دادند. مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ برای تشریح هم‌دمای جذب زیستی به کار گرفته شد. مدل لانگمویر با نتایج آزمایش بیش از دیگر مدل‌ها مطابقت داشت. ظرفیت جذب برای کل کروم ۲۶/۵ میلی‌گرم بر گرم در pH ۱/۵ و مقدار زیست‌توده ۱۰ گرم بر لیتر، زمان تعادل ۹۰ دقیقه و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. متوسط انرژی آزاد ۹/۷ کیلوژول بر مول با مدل دوبینین-رادشکوویچ به دست آمد و مدل سینتیک شبه درجه دوم تطابق بیشتری با نتایج آزمایش‌ها داشت. کشینکان و همکاران (۱۴) مطالعه‌ای را با عنوان مقایسه قابلیت جذب فلزات سنگین سرب، روی و مس دو گیاه *مایروفیلوم اسپیکاتوم*^۴ (پرطاووسی سنبله‌ای) و *سراتوفیلیوم دمرسوم* (چنگال آبی) انجام دادند. حداکثر ظرفیت‌های جذب (q_{max}) برای هر دو گونه‌های گیاهی و هر فلز به دست آمد. حداکثر ظرفیت‌های جذب (q_{max}) به دست آمده با *مایروفیلوم* برابر ۱۰/۳۷ برای سرب، و ۱۵/۵۹ برای مس و همچنین ۴۶/۴۹ میلی‌گرم بر گرم برای روی و با گونه *سراتوفیلیوم دمرسوم* ۶/۱۷ برای سرب، ۱۳/۹۸ برای مس و ۴۴/۸ میلی‌گرم بر گرم برای روی بود. یافته‌ها حاکی از آن بود که ظرفیت جذب *اسپیکاتوم* برای هر فلز مورد آزمایش بهتر از *سراتوفیلیوم دمرسوم* است.

Miretzky و همکاران (۲۰) مطالعه‌ای با عنوان حذف هم‌زمان

- 1- *Hylocomium splendens*
- 2- Dubinin- Radushkevich
- 3- *Ceramium virgatum*
- 4- *Myriophyllum spicatum*

5- Macrophytes

6- Kinetic Models

جدول ۱- معادلات غیر تعادلی یا سینتیک مورد استفاده در تحقیق حاضر (۳۲)

Table 1- Kinetic equations in current study (32)

نام معادله Equation's name	فرمول Formula
شبه درجه اول Pseudo first order	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V$
شبه درجه دوم Pseudo second order	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$

جدول ۲- معادلات جذب هم دما مورد استفاده در تحقیق حاضر (۳۲، ۲ و ۵)

Table 2- Isotherm Models in current study (32, 2, 5)

نام معادله Equation's name	فرمول Formula	نام معادله Equation's name	فرمول Formula
لانگمویر (Langmuir)	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$	تمکین (Temkin)	$q_e = q_m \ln(K_T C_e)$
فروندلیچ (Freundlic)	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	دوبینین-رادشکوویچ (Dubinin - Radushkevich)	$q_e = q_m \exp(-D E^2)$

جذب (mg/g)، 1/n شدت جذب، K_T ثابت تجربی تمکین، E در این معادله پتانسیل پلانی و D انرژی فعال سازی می‌باشند.

نتایج و بحث

تعیین مشخصات سطحی سراتوفیلیوم دمرسوم

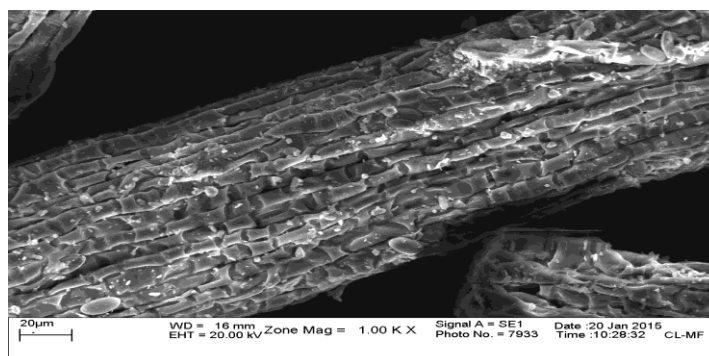
میکروسکوپ الکترونی ریشی (SEM) اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح؛ مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم نمونه را در اختیار می‌گذارد. از زیست‌توده در سه مرحله مختلف یعنی به صورت خام (قبل از اصلاح)، پس از اصلاح و در نهایت پس از فرآیند جذب، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف توسط دستگاه SEM عکس‌برداری شد. در ابتدا نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی^۱ با روکش طلا پوشیده شده و سپس عکس‌برداری صورت گرفت. شکل‌های ۱ تا ۳، عکس‌های نمونه سراتوفیلیوم دمرسوم را با بزرگ‌نمایی مختلف در هر سه مرحله نشان می‌دهد.

همان‌طور که در تصاویر قابل مشاهده است، گیاه سراتوفیلیوم قبل از اصلاح (شکل ۱)، دارای ساختار سطحی صاف و یکنواخت و خلل‌و فرج‌هایی با آرایش نسبتاً منظم است. آرایش حفره‌ها و خلل و فرج‌های روی سطح به صورت ردیف‌های منظم عمودی و افقی بوده و چیدمانی آجرمانند دارد.

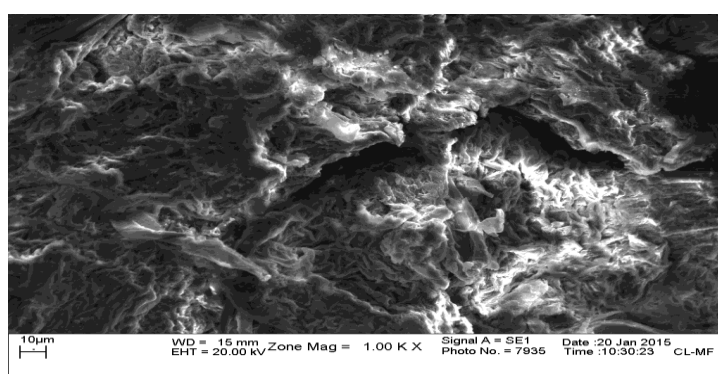
یکی از اهداف تحقیق حاضر بررسی معادلات غیر تعادلی یا سینتیک و معادله‌های هم دمای جذب یا ایزوترم بوده که در ادامه این روابط بررسی می‌شوند. معادلات غیر تعادلی معادله‌هایی هستند که قبل از ایجاد تعادل به کار می‌روند و پارامتر زمان در آن‌ها نقش عمده‌ای ایفا می‌کند. در این حالت تغییرات ماده جذب شده (q_t) با زمان نشان داده می‌شود (۲۲). پرکاربردترین انواع سینتیک‌های جذب معادله شبه درجه اول و شبه درجه دوم می‌باشد که در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

در معادلات جدول فوق k_1 ثابت سرعت واکنش درجه اول ($1/\text{min}$) و q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و ظرفیت جذب در زمان t (mg/g)، C_0 غلظت اولیه و C_t غلظت محلول در زمان t (mg/L)، m وزن جاذب (g) و V حجم محلول (L)، K_2 ، ثابت سرعت درجه دوم جذب (g/mg min) و h از ثابت‌های سینتیک درجه دوم می‌باشند. معادله جذب هم‌دما یا ایزوترم در حقیقت نوعی توضیح ریاضی جهت تعیین درجه جذب تا رسیدن به نقاط تعادل و چگونگی وابستگی ماده مورد جذب و جاذب در یک دمای ثابت می‌باشد. بر اساس این تعریف معادلات تجربی و نظری مختلفی برای تشریح فرآیند جذب ارائه گردیده است که در پژوهش حاضر معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ مورد بررسی قرار گرفتند. جدول ۲ معادلات مذکور را نشان می‌دهد و در ادامه آن پارامترها معرفی می‌گردند.

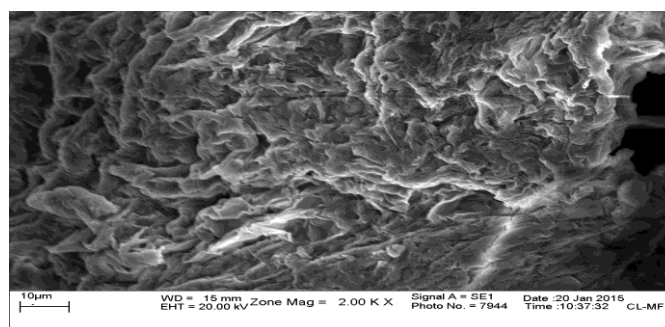
در معادله‌های جدول ۲، q_e جرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب و q_m میزان یون لازم برای تشکیل لایه منفرد روی جاذب (mg/g)، K_L ثابت تجربی معادله لانگمویر و C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بعد از برقراری تعادل (mg/L)، K_f ظرفیت



شکل ۱- تصویر سراتوفیلیوم دمرسوم قبل از اصلاح توسط دستگاه SEM، با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ برابر
Figure 1- The image of *Ceratophyllum demersum* before modified by SEM, 1000 times magnification



شکل ۲- تصویر سراتوفیلیوم دمرسوم اصلاح شده با محلول 0.5 M NaOH توسط دستگاه SEM، با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ برابر
Figure 2- The image of modified *Ceratophyllum demersum* by SEM, 1000 times magnification



شکل ۳- تصویر سراتوفیلیوم دمرسوم اصلاح شده پس از جذب کادمیم توسط دستگاه SEM، با بزرگ نمایی ۲۰۰۰ برابر
Figure 3- The image of modified *Ceratophyllum demersum* after absorption Cadmium by SEM, 2000 times magnification

جدید، سطح مخصوص ذرات روی سطح نیز افزایش یافته است. به این معنا که حفره‌های جدید فضای بیشتری را برای جذب یون‌های فلزی فراهم کرده تا در رقابتی کمتر و آسان‌تر بتوانند بر روی سطح جاذب بچسبند. با توجه به توضیحات گفته شده می‌توان گفت که اصلاح جلبک سراتوفیلیوم دمرسوم با محلول NaOH، سبب تغییر قابل توجهی بر مورفولوژی سطحی آن گردیده و در مجموع موجب افزایش میزان جذب گیاه شده است.

پس از اصلاح، همان‌گونه که در شکل ۲ قابل مشاهده است، ساختار مورفولوژی سطحی سراتوفیلیوم دمرسوم کاملاً تغییر کرده است. آرایش ذرات روی سطح به صورت کاملاً نامنظم و درهم‌تنیده درآمده و ساختار جدید از حالت دو بعدی سطحی خارج شده و با پیدایش اختلاف ارتفاع‌های فراوان بر روی سطح و شکستگی‌های جدید، سبب تشکیل حفره‌ها و خلل و فرج‌های بیشتری بر روی سطح شده است. به این ترتیب با پیدایش این حفره‌ها و خلل و فرج‌های

جدول ۳- اثر pH محلول بر جذب فلز کادمیم (غلظت اولیه کادمیم ۷/۵۶ میلی گرم بر لیتر)

pH	غلظت باقیمانده The remaining concentration (mg/L)	راندمان حذف The removal efficiency (%)	ظرفیت جذب Adsorption capacity (mg/g)
3	0.52	93.17	7.04
4	0.38	95.01	7.18
5	0.32	95.73	7.24
6	0.31	95.95	7.25
7	0.21	97.28	7.35
8	1.12	85.22	6.44

جذب در این pH به ترتیب برابر ۹۷/۲۸ و ۷/۳۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. این تغییرات در راندمان حذف می تواند به این دلیل باشد که چون یون کادمیم دوظرفیتی می باشد، برای جذب نیاز به تعویض با یک یون دو ظرفیتی یا جانشین شدن با دو یون تک ظرفیتی است که روی دو سایت مجاور هستند و اگر این دو سایت، از هم فاصله داشته باشند امکان این جانشینی وجود ندارد. به عبارت بهتر در pH های پایین، برخی از سایت های پیوندی، در دسترس یون های فلزی نیستند. از طرفی در pH های پایین، یون های H_3O^+ موجود در محیط، رقیبی برای کاتیون های موجود در محلول، برای اشغال سایت های پیوندی به حساب می آیند. بنابراین با افزایش pH، جذب نیز افزایش می یابد، که می توان گفت در این محدوده (نزدیک به خنثی) اکثر فلزات به صورت کاتیون های محلول و آزاد برای جذب در دسترس قرار دارند (۲۶). مطالعه ای دیگر توسط پاکانانی و همکاران (۲۴) بر روی تأثیر pH بر روی جذب فلزات سنگین، روند افزایش جذب فلز با افزایش pH را نشان داده است. نتیجه مطالعه، این روند افزایشی را نه تنها به علت جذب رقابتی یون های H^+ در pH های کم معرفی کرده، بلکه آن را حاصل خاصیت اسیدی ضعیف مکان های فعال بر روی سطح جاذب می داند، که با افزایش pH عمل پروتون زدایی^۱ انجام داده که سبب بهبود جذب فلزات می شود.

از طرفی در بیشتر مطالعات انجام شده بر روی جذب کاتیون های فلزات سنگین با جاذب های مختلف نشان داده است که راندمان حذف از pH ۶ تا ۲/۵ کاهش می یابد (۲۰). به عبارت دیگر در پژوهش حاضر، افزایش راندمان حذف با افزایش pH از سه تا هفت را می توان ناشی از دو عامل دانست: (۱) در pH های کم، مقادیر یون H^+ موجود در محلول که برای جذب سطحی با یون مثبت کادمیم رقابت می کند به اندازه کافی وجود دارند، (۲) برای هر یون فلزی قابل هیدرولیز، یک دامنه pH بحرانی، جایی که راندمان جذب فلز از مقداری کم به یک مقدار حداکثر می رسد، وجود دارد. به این مقدار آستانه جذب سطحی گفته می شود. هم چنین کاهش در جذب یون های کادمیم در pH های بالاتر از هفت احتمالاً به دلیل شکل گیری مجموعه های هیدروکسیلی

شکل ۳ نشان دهنده ی ذرات سراتوفیلیوم پس از عمل جذب کادمیم است، همان گونه که پیداست ساختار روی سطح جاذب تغییر چندانی نسبت به شکل ۲ نداشته است. تنها تفاوت قابل توجه تغییر رنگ بیشتر قسمت های روی سطح جاذب است که از رنگ تیره به رنگ سفید و روشن تبدیل شده است که می تواند نشان دهنده ی پوشیده شدن سطح جاذب با ذرات کادمیم باشد. همان طور که قابل مشاهده است تمامی قسمت های روی سطح جاذب در مقایسه با شکل ۲، تغییر رنگ داده است که نشان دهنده ی جذب بسیار مطلوب جاذب می باشد. بنابراین با توجه به تصاویر فوق می توان پذیرفت که محلول NaOH به خوبی ساختار مورفولوژی سطحی سراتوفیلیوم را تغییر داده و با ایجاد خلل و فرج های جدید و افزایش سطح مخصوص، موجب افزایش ظرفیت جذب سراتوفیلیوم دمرسوم شده است.

تعیین اثر pH محلول بر جذب زیستی کادمیم

pH محیط در فرایند جذب تأثیر زیادی دارد. بخشی از این تأثیر مربوط به جذب یون های هیدروژن است که به عنوان رقیب در جذب سطحی کاتیون ها دیده می شود. تحقیقات انجام شده توسط شاه محمدی حیدری (۳۰) نشان می دهد که pH بهینه برای جذب کادمیم بین ۴ تا ۸ متغیر است. هم چنین با توجه به پژوهش های انجام شده توسط تیموری و همکاران (۳۳)، داس و همکاران (۸) و یان و ویراراگان (۳۴) در این زمینه، محدوده pH مورد بررسی بین سه تا هشت انتخاب و آزمایش های جذب انجام شده است.

جدول ۳ تغییرات غلظت باقی مانده، ظرفیت جذب و راندمان حذف فلز کادمیم در pH های مختلف در زمان تماس ۶۰ دقیقه و میزان جاذب یک گرم بر لیتر، برای غلظت ده میلی گرم بر لیتر محلول کادمیم را نشان می دهد.

بر اساس جدول ۳، با افزایش pH، راندمان حذف کادمیم به میزان بسیار کمی (حدود سه درصد) افزایش یافته و در pH هفت به بیشترین مقدار خود رسیده است. اما در pH هشت راندمان حذف به یکباره با کاهش ۱۲ درصدی مواجه شد. بنابراین pH هفت یا حالت خنثی به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. راندمان حذف و ظرفیت

فلز کادمیم در زمان‌های تماس مختلف و pH برابر هفت و مقدار جذب یک گرم بر لیتر را برای غلظت ورودی ده میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد.

بر اساس جدول ۴ تغییرات راندمان حذف و ظرفیت جذب را می‌توان به این گونه تفسیر نمود. با افزایش زمان تماس، راندمان حذف کادمیم به یکباره و با سرعت زیادی افزایش یافته است. به گونه‌ای که در زمان پنج دقیقه، راندمان حذف برابر ۶۷/۶۳٪ بود. این افزایش سریع تا زمان ۴۰ دقیقه ادامه یافت. در این زمان راندمان حذف به ۹۴/۵۹ رسید. پس از زمان ۴۰ دقیقه از سرعت افزایش حذف کاسته شده و این روند با سرعت کمتری تا زمان ۱۸۰ دقیقه ادامه یافت. در این زمان بیشترین راندمان حذف یعنی ۹۸/۷۱٪ اتفاق افتاد و پس از آن در زمان ۲۴۰ دقیقه راندمان حذف با اندکی کاهش مواجه شد که آزمایش در همین زمان متوقف گردید. برای به دست آوردن زمان تعادل، یعنی نقطه‌ای که میزان تغییرات جذب در آن زمان شیب بسیار ملایمی می‌یابد، بین سه زمان ۴۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه، که از سرعت تغییرات راندمان حذف به شدت کاسته می‌شود، با توجه به نتایج زمان تماس ۶۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد.

از طرفی بین زمان ۶۰ و ۹۰ دقیقه اختلاف ۳۰ دقیقه‌ای از نظر زمانی وجود دارد، و با توجه به این که زمان تماس بیشتر به معنی انرژی مصرف شده بیشتر می‌باشد و تحمیل هزینه‌ی بیشتر به سیستم تصفیه می‌باشد، لذا بین دو زمان تماس ۶۰ و ۹۰، زمان ۶۰ دقیقه که از نظر اقتصادی منطقی‌تر به نظر می‌رسید، تعیین شد. راندمان حذف و ظرفیت جذب در این زمان به ترتیب برابر ۹۶/۱۶ درصد و ۸/۸۹ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج به دست آمده از پژوهش با مطالعه صورت گرفته توسط تیموری (۳۳)، شاه‌محمدی (۳۰) و منظور و همکاران (۱۸) مطابقت دارد. اکثر پژوهشگرانی که بر روی جاذب‌های زیستی گیاهی مطالعه کرده‌اند، به میزان بالای جذب در ۱۰ دقیقه ابتدایی فرایند به علت اشغال سریع مکان‌های سطحی جاذب اشاره کرده‌اند.

قابل حل است (۳۰).

همچنین در pHهای پایین، سطح جاذب زیستی دارای بار مثبت بوده بنابراین به دلیل دفع الکترواستاتیکی جذب زیستی، کاتیون‌های کادمیم بر سطح جاذب کم است. علاوه بر این در چنین pH اسیدی، رقابت زیادی میان کاتیون‌های H^+ و $Cd(II)$ برای مکان‌های جذب وجود دارد. با افزایش pH بار سطحی جاذب زیستی نیز به طرف منفی شدن پیش می‌رود. از طرف دیگر کاهش راندمان حذف در مقادیر بالای هفت می‌تواند به دلیل ترکیبات آنیونی $Cd(II)$ باشد که جذب زیستی آن را کاهش می‌دهد (۳۲).

در مطالعه دیگر، راموس و همکاران (۲۷) گزارش دادند که کادمیم در pH بالاتر از هشت به صورت $Cd(OH)_2$ و در pHهای کمتر از هشت به صورت $Cd(OH)^+$ در محلول می‌باشد و بالاترین میزان جذب در محدوده pH پنج تا هشت صورت می‌گیرد. به عبارتی در pHهای پایین‌تر از هشت یون‌های $Cd(OH)^+$ که به صورت ناپایدار می‌باشند تمایل بیشتری برای جذب از خود نشان می‌دهند. با توجه به نتایج به دست آمده در آزمایش، می‌توان پذیرفت که تغییرات pH در بازه سه تا شش موجب افزایش بسیار ملایمی در راندمان حذف شده است، به گونه‌ای که می‌توان این چنین نتیجه گرفت که تغییرات pH در محدوده اسیدی موجب افزایش جزئی در راندمان حذف شده است و هرچقدر که pH به حالت خنثی نزدیک‌تر می‌شود، راندمان حذف به میزان بسیار اندکی افزایش یافته تا در pH هفت به حداکثر مقدار خود برسد. این افزایش هم‌چنین برای ظرفیت جذب نیز صادق بوده و حداکثر ظرفیت جذب کادمیم در pH هفت مشاهده شد. اما به محض قلیایی شدن محلول مشاهده شد که از راندمان حذف به میزان ۱۲ درصد کاسته شد. نتایج حاصل از این قسمت از پژوهش با یافته‌های به دست آمده توسط شاه‌محمدی (۳۰)، تیموری (۳۲) و میرترکی و همکاران (۲۰) مطابقت دارد.

تعیین اثر زمان تماس بر جذب زیستی کادمیم

جدول ۴ تغییرات غلظت باقی‌مانده، ظرفیت جذب و راندمان حذف

جدول ۴- اثر زمان تماس بر جذب زیستی فلز کادمیم (غلظت اولیه کادمیم ۹/۲۵ میلی گرم بر لیتر)

Table 4- The effect of contact time on biosorption of Cadmium (initial concentration of Cadmium= 9.25 mg/lit)

زمان تماس	غلظت باقیمانده	راندمان حذف	ظرفیت جذب
Contact time (min)	The remaining concentration (mg/L)	The removal efficiency (%)	Adsorption capacity (mg/g)
5	2.99	67.63	6.26
10	2.40	74.06	6.85
20	1.14	87.64	8.11
40	0.50	94.59	8.75
60	0.35	96.16	8.90
90	0.20	97.81	9.05
120	0.16	98.31	9.09
180	0.12	98.71	9.13
240	0.14	98.46	9.11

جدول ۵- اثر مقدار جاذب بر جذب فلز کادمیم

Table 5- The effect of amount of adsorbent on biosorption of Cadmium

مقدار جاذب The dose of biosorbent (g/L)	غلظت اولیه Initial concentration (mg/L)	غلظت باقیمانده The remaining concentration (mg/L)	راندمان حذف The removal efficiency (%)	ظرفیت جذب Adsorption capacity (mg/g)
0.02	9.01	5.62	37.62	169.50
0.05	9.01	5.31	41.06	74.00
0.1	9.50	2.1	77.89	74.00
0.2	9.50	1.95	79.49	37.76
0.4	9.50	1.50	84.29	20.02
1	9.50	0.32	96.67	9.18
2	9.50	0.20	97.85	4.65
4	9.50	0.06	99.34	2.36

مقادیر بیشتر از جاذب باشد. هم‌چنین میزان بالای ظرفیت جذب در مقادیر اولیه و کم از جاذب را می‌توان به افزایش مساحت روی سطح جاذب و فراهم بودن مکان‌های جذب بیشتر نسبت داد. نتایج به‌دست آمده از پژوهش حاضر با نتایج به‌دست آمده از مطالعات تیموری (۳۲)، شاه‌محمدی (۳۰)، منظور و همکاران (۱۸) و آرگون و همکاران (۴) مطابقت دارد.

تعیین اثر غلظت اولیه فلز بر جذب فلز کادمیم

جدول ۶ تغییرات غلظت باقی‌مانده، ظرفیت جذب و راندمان حذف فلز کادمیم در غلظت‌های اولیه مختلف فلز در pH برابر هفت و زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب برابر یک گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. در این مرحله به ازای همه‌ی غلظت‌های محلول کادمیم، یک نمونه شاهد تهیه شده و برای دقت بیشتر در مطالعه، محاسبات بعدی با استفاده از نتایج نمونه‌های شاهد انجام گرفت.

با افزایش غلظت اولیه کادمیم، راندمان حذف با یک روند ملایم کاهش یافت، به‌طوری‌که راندمان حذف از ۹۶/۶۷٪ در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، به ۳۱/۷۵٪ در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رسید. در مقابل با افزایش میزان غلظت اولیه کادمیم، مقدار ظرفیت جذب افزایش یافت که بیشترین مقدار آن در غلظت ۲۰۰ گرم بر لیتر کادمیم برابر ۵۹/۷ میلی‌گرم بر گرم است (جدول ۶).

این روند به این دلیل است که در غلظت‌های بیشتر از محلول آبی کادمیم، تعداد مول‌های فلز کادمیم که برای جذب بر روی سطح موجود می‌باشند بالا بوده و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جذب عملی به‌شدت به غلظت اولیه فلز وابسته است، هم‌چنین مشخصه‌های جذبی نیز نشان می‌دهند که اشباع سطح جاذب نیز به غلظت اولیه فلز در محلول وابسته است. در واقع می‌توان گفت که غلظت اولیه محلول، یک نیروی محرک مهم برای غلبه بر همه‌ی نیروهای مقاوم بر تبادل یون‌های فلزی بین فاز محلول (محیط آبی) و جامد (سطح جاذب) می‌باشد (۱۸).

درصد بالای حذف فلزات سنگین در آغاز فرایند به‌علت سطح وسیع جاذب، برای جذب یون‌های فلزی می‌باشد. هم‌چنین، این مکانیزم دو مرحله‌ای جذب، یعنی مرحله سریع و قابل توجه نخست و سپس مرحله کند و ناچیز جذب، در مقالات و مطالعات متعددی که بر روی جاذب‌های زیستی گیاهی صورت گرفته شده، مشاهده و گزارش شده است (۱۸).

تعیین اثر مقدار جاذب بر جذب فلز کادمیم

جدول ۵ تغییرات غلظت باقی‌مانده، ظرفیت جذب و راندمان حذف فلز کادمیم را، در مقادیر مختلف جاذب در pH بهینه (هفت) و زمان تماس تعادل (۶۰ دقیقه) برای غلظت ورودی ده میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان جاذب در هر مرحله نسبت به مرحله قبل تقریباً دو برابر شده است.

براساس داده‌های جدول ۵ با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف کادمیم در مرحله ابتدایی تغییر کمی نموده و افزایش ۳٪ داشته است ولی در مرحله بعد و به ازای میزان جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر، راندمان حذف به یکباره به میزان ۳۷٪ افزایش یافته است. از این مرحله به بعد صعود مقادیر و میزان تغییرات راندمان حذف کم شده و به ازای مقادیر بعدی جاذب، راندمان حذف به ترتیب به میزان ۱/۶٪ و ۴/۸٪ افزایش یافته است. در مرحله‌ی بعد و به ازای میزان جاذب یک گرم بر لیتر، مجدداً راندمان حذف با افزایش ۱۲/۳۸٪ مواجه شده است و به عدد ۹۶/۶۷٪ رسیده است. از این پس و به‌ازای مقادیر دو و چهارگرم بر لیتر میزان تغییرات ناچیز بوده و در نهایت بیشترین درصد جذب در مقدار چهار گرم بر لیتر و برابر ۹۹/۳۴٪ محاسبه گردید.

با بررسی مطالعات صورت گرفته بر روی جاذب‌های زیستی مختلف و نحوه تغییرات میزان جذب، این رفتار می‌تواند ناشی از فراهم بودن مکان‌های جذب^۱ بیشتر برای غلظت‌های پایین جاذب و روی هم قرار گرفتن و تجمع مکان‌های جذب در کنار هم برای

1- Adsorption Site

جدول ۶- اثر غلظت اولیه فلز بر جذب فلز کادمیم

Table 6- The effect of initial metal concentration on biosorption of Cadmium

غلظت اولیه کادمیم Cadmium initial concentration (mg/L)	غلظت اولیه (شاهد) Initial concentration (mg/L)	غلظت باقیمانده The remaining concentration (mg/L)	راندمان حذف The removal efficiency (%)	ظرفیت جذب Adsorption capacity (mg/g)
10	9.50	0.32	96.67	9.18
20	18.58	1.59	91.45	16.99
40	38.42	6.06	84.21	32.36
60	58.33	13.84	76.27	44.49
80	77.76	28.94	62.78	48.82
100	92.90	43.08	53.63	49.820
200	188.00	128.30	31.75	59.70

جدول ۷- شرایط بهینه تعیین شده برای حذف فلز کادمیم توسط سراتوفیلیوم اصلاح شده

Table 7- Optimum condition for removal Cadmium by modified *Ceratophyllum demersum*

متغیر Parameter	مقدار بهینه Optimal concentration (mg/L)
pH	7
زمان تماس Contact time (min)	60
مقدار جاذب The dose of biosorbent (g/L)	1
غلظت کادمیم Cadmium concentration (mg/L)	10

لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادشکوویچ برای فلز کادمیم نشان داده شده است. در این مرحله بر اساس نتایج بهینه به دست آمده از مراحل قبل، میزان مطابقت داده‌های آزمایشگاهی با هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین رادشکوویچ فلز کادمیم بررسی شده است.

مدل هم‌دمای لانگمویر در مواد غیرمتخلخل به ندرت دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند (کمتر از ۲ nm)، مناسب است. هم‌دمای لانگمویر در واقع جذب سطوح کاملاً همگن با فعل و انفعالات ناچیز بین مولکول‌های جذب شده را بیان می‌کند (۲). در واقع مدل لانگمویر نشان‌دهنده‌ی جذب تک لایه‌ای جاذب می‌باشد که در آن مولکول‌های جذب شده هیچ گونه واکنش و فعل و انفعالی با یکدیگر ندارند (۳۳).

همان گونه که در جدول ۸ قابل مشاهده است، R^2 یا ضریب تعیین برابر ۰/۹۹ می‌باشد که نشان می‌دهد جذب کادمیم بر روی سراتوفیلیوم اصلاح شده به خوبی و با دقت بالایی از مدل هم‌دمای لانگمویر تبعیت می‌کند. هم‌چنین پارامترهای $q_{max} = ۶۱/۳۴$ و $K_L = ۰/۱۹$ و $R_L = ۰/۰۲۷ - ۰/۳۵۸$ به دست آمد.

این روند افزایش در درصد حذف و کاهش در ظرفیت جذب وابسته به غلظت اولیه محلول در مطالعات جذب دیگر مانند تیموری (۳۲)، میرتزی و سیرلی (۱۹)، منظور و همکاران (۱۸) و آرگون و همکاران (۴) مشاهده شده است. باتوجه به نتایج به دست آمده غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر، به عنوان غلظت مناسب برای کادمیم در نظر گرفته شد، زیرا در این غلظت راندمان جذب ۹۶/۶۷٪ می‌باشد و ظرفیت جذب کادمیم نیز برابر ۹/۱۸۴۲ میلی گرم بر گرم است که مقدار قابل قبولی می‌باشد. در جدول ۷ مقادیر بهینه‌ی به دست آمده از متغیرهای بررسی شده در طول آزمایش نشان داده شده است.

هم‌دماهای جذب

داده‌های حاصل از هم‌دماهای جذب زیستی، درک هرچه بهتر خصوصیات و ویژگی‌های سطحی جاذب، ظرفیت آن برای جذب فلزات سنگین و هم‌چنین مکانیزم جذب زیستی را ممکن می‌سازد (۳۳). در این پژوهش، برای هم‌دماهای فلز کادمیم از pH برابر با هفت، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار جاذب یک گرم و غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر استفاده شده است. در جدول ۸ نتایج و داده‌های به دست آمده از چهار هم‌دمای

جدول ۸- پارامترها و معادلات مربوط به همدمای جذب فلز کادمیم

Table 8- The parameter and equations of isotherm adsorption models of Cadmium

پارامتر (Parameter)	لانگمیر (Langmuir)			فروندلیچ (Freundlic)			تمکین (Temkin)			دوبینین- رادشکوویچ (Dubinin - Radushkevich)			
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_f (mg/g)	R^2	q_m (mg/g)	k_t (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	D mol^2/kJ^2	E KJ/mol	R^2
مقدار (Amount)	61.34	0.19	0.99	3.08	15.31	0.95	8.93	6.93	0.98	41	10^{-7}	2.23	0.73
معادله (Equation)	$C_e/q_e = 0.0163(C_e) + 0.0866$			$Lnq_e = 0.3249(LnC_e) + 2.7285$			$q_e = 8.9268(LnC_e) + 17.287$			$Lnq_e = -1E - 07(\epsilon^2) + 3.7138$			

کادمیم) می‌باشد. در این مطالعه همدمای لانگمیر نسبت به دیگر همدمای جذب از ضریب تعیین بالاتری برخوردار بود و به همین دلیل تطابق بیشتری با داده‌های آزمایش داشت ($R^2=0.99$)، هم‌چنین حداکثر میزان جذب کادمیم که توسط این مدل به دست آمد برابر 61.34 میلی‌گرم بر گرم بود که نسبت به دیگر مدل‌ها به عدد به دست آمده از آزمایش‌ها نزدیک‌تر بود. این تطابق بهتر نشان دهنده‌ی آن است که جذب زیستی تک لایه است. مطالعات پیشین نشان می‌دهند که تقریباً در همه‌ی موارد مربوط به همدمای دو پارامتری جذب زیستی، مدل لانگمیر برآزش بهتری داشته است (۲۶). نتایج حاصل از بررسی همدمای با نتایج مطالعات ما و توبین (۱۷)، کشینکان و همکاران (۱۳ و ۱۴)، پاگانلی و همکاران (۲۴)، منظور و همکاران (۱۸)، ربانی و همکاران (۲۶) و تیموری (۳۲) که بر روی جذب زیستی با استفاده از جاذب‌های گیاهی انجام شده است، مطابقت دارد.

سینتیک‌های واکنش

برای درک دینامیک واکنش‌های جذب می‌توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. در واقع سینتیک جذب، سرعت حذف ماده حل شده است که زمان ماند آن را در هم‌کنش گاه جامد- محلول کنترل می‌کند.

سینتیک درجه اول یکی از شناخته‌شده‌ترین مدل‌های سینتیک جهت توصیف سرعت جذب بر اساس ظرفیت جذب است. در واقع این معادله بر این فرض استوار است که فرایند جذب فلز دارای ماهیت درجه اول است چرا که تنها بستگی به تعداد یون‌های فلزی حاضر در زمان خاص در محلول دارد. اگر غلظت اولیه ماده مورد جذب کم باشد، سینتیک معادله در بیشتر حالات از نوع درجه دوم است. در این معادله فرض می‌شود که فرایند جذب فلز بستگی به تعداد یون‌های فلزی حاضر در محلول و نیز مکان‌های جذب آزاد روی سطح جاذب دارد (۳۲). جدول ۹ مدل‌های سینتیک به دست آمده از تحقیق حاضر را نشان می‌دهد.

از آنجا که $0 < R_L < 1$ نشان دهنده‌ی کارآمدی مدل لانگمیر برای توصیف جذب می‌باشد (۱). هم‌چنین ظرفیت جذب حداکثر به دست آمده به روش محاسباتی برابر 61.34 میلی‌گرم بر گرم بوده و در مقایسه با ظرفیت جذب حداکثر تجربی (به دست آمده از آزمایش‌ها) که برابر 59.7 میلی‌گرم بر گرم می‌باشد، اختلاف 2% را نشان می‌دهد که بیانگر دقت مدل و مطلوب بودن آن می‌باشد. معادله همدمای فروندلیچ نشان دهنده‌ی میزان همگنی سطح جاذب و بزرگی ضریب K_f ، بیانگر جذب زیستی آسان‌تر یون‌های فلزی از محیط آبی می‌باشد. هم‌چنین پارامتر n که نشان دهنده‌ی جذب مطلوب یون‌های فلزی بر اساس این مدل است، می‌بایست مقداری بین $1-10$ داشته باشد (۳۳). همان‌طور که جدول (۸) نشان می‌دهد، ضریب تعیین قابل قبولی برای این مدل به دست آمده است. پارامترهای به دست آمده از این مدل عبارت‌اند از: $R^2 = 0.95$ ، $n = 3.08$ ، $K_f = 15.31$ ، که همگی بیانگر جذبی ایده‌آل بر اساس این مدل می‌باشند. در مدل تمکین اثرات جذب غیر مستقیم و فعل و انفعالات جذب در نظر گرفته می‌شود. در همدمای تمکین فرض می‌شود که کاهش در گرمای جذب خطی و جذب توسط یک توزیع یکنواخت از انرژی اتصال مشخص می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از این مدل، ضریب تعیین 0.98 به دست آمده است که عدد قابل قبولی بوده و می‌توان گفت که نتایج آزمایش پس از مدل لانگمیر، از مدل جذب تمکین تبعیت بیشتری می‌کنند. پارامترهای به دست آمده از این مدل عبارت‌اند از: $q_m = 8.93$ ، $k_t = 6.93$ ، $R^2 = 0.98$ و $K_T = 0.98$.

معادله‌ی همدمای دوبینین- رادشکوویچ معمولاً برای نشان دادن مکانیزم جذب با توزیع انرژی گوسی بر روی یک سطح هموزن به کار گرفته می‌شود. دادا و همکاران (۷) از این مدل برای بررسی خصوصیات تخللی جاذب و بررسی میزان همگنی انرژی‌های سطحی مربوط به جذب استفاده کردند. مدل همدمای دوبینین- رادشکوویچ برآزش خوبی با داده‌های حاصل از پژوهش نداشته و با توجه به ضریب تعیین 0.73 این مدل از تطابق کمتری نسبت به دیگر مدل‌ها برای توصیف شرایط جذب برخوردار است. پارامترهای به دست آمده از این مدل عبارت‌اند از: $q_m = 41$ ، $D = 1 \times 10^{-7} mol^2/kJ^2$ و $E = 2.23$ ، $R^2 = 0.73$ ، که در آن q_m ظرفیت جذب حداکثر محاسباتی، D ثابت مربوط به انرژی آزاد متوسط جذب به ازای هر مول از ماده جذب شده

جدول ۹- پارامترها و معادلات محاسبه شده مدل های سینتیک برای جذب کادمیم
Table 9- The parameter and equations of kinetic adsorption models of Cadmium

پارامتر Parameter	تجربی	شبه درجه اول			شبه درجه دوم		
	Experimental	Pseudo first order			Pseudo second order		
	q_e (mg/g)	K_{1p} (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	K_{2p} (mg/g.min)	q_e (mg/g)	R^2
کادمیم Cadmium	8.8955	0.0954	5.88	0.97	0.043	9.23	0.99
معادله ریاضی Equation	-	$Ln(q_e - q_t) = -0.0954t + 1.7725$			$t / q_t = 0.1083t + 0.2682$		

نتیجه گیری

با توجه به اهمیت حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که اصلاح جاذب با محلول NaOH موجب تغییر ساختار سطحی سراتوفیلیوم دمرسوم گردید. تصاویر حاصل از دستگاه SEM نشان داد که اصلاح جاذب موجب افزایش ظرفیت جذب گیاه برای جذب یون‌های کادمیم می‌شود. تغییر pH از سه تا هفت موجب افزایش جذب یون‌های کادمیم گردید و بیشترین راندمان در pH خنثی یا هفت به دست آمد. با افزایش زمان تماس، بازده حذف افزایش یافته و با توجه به ملاحظات اقتصادی و مصرف بهینه انرژی زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل تعیین گردید. مدل سازی سینتیک نشان می‌دهد که مدل شبه درجه دوم به دلیل بالاترین ضریب تعیین، همچنین نزدیکی مقدار q_e محاسبه و به دست آمده، بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. همچنین مطالعات هم‌دمای جذب زیستی نشان داد که حذف کادمیم از معادله هم‌دمای لانگمویر بیش از دیگر مدل‌ها پیروی می‌کند.

با توجه به جدول ۹ مدل شبه درجه دوم به دلیل ضریب تعیین ۰/۹۹ تطابق بسیار خوبی داشته و می‌توان گفت که سینتیک جذب کادمیم از این مدل بیشتر از مدل شبه درجه اول پیروی می‌کند، به این معنی که فرایند جذب فلز علاوه بر تعداد یون‌های فلزی در محلول به مکان‌های جذب آزاد بر روی سطح جاذب نیز بستگی دارد. از طرفی نزدیک‌ترین مقدار q_e محاسبه شده به q_e به دست آمده از نتایج آزمایش‌ها، مختص به مدل سینتیک شبه درجه دوم بوده و این مدل بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارد. در بسیاری از مطالعات، سینتیک جذب از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند و نتایج این پژوهش با مطالعات صورت گرفته توسط ما و توبین (۱۷)، کشینکان و همکاران (۱۳ و ۱۴)، پاگنانلی و همکاران (۲۴)، منظور و همکاران (۱۸)، ربانی و همکاران (۲۶) و تیموری (۳۲) که بر روی جذب زیستی با استفاده از جاذب‌های گیاهی انجام شده است، مطابقت دارد.

منابع

- 1- Afkhami A., Saber-Tehrani M., and Bagheri H. 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. Journal of Hazardous Materials, 181(1):836-844.
- 2- Ahmadi M. 2014. Determination of Efficiency and effective parameters of Natural Clinoptilolite Zeolite in Cadmium and Chromium Removal from Aqueous Solutions and Determination of Adsorption Isotherms. Ms. C thesis. Faculty of Public Health. Ahvaz Jondishapour University of Medical Sciences. (In Persian with English abstract)
- 3- Ahmady Asbchin S., Pourbabaee A. A., and Andereh A. 2013. Evaluation simultaneous Biosorption process of Zn and Ni by *Fucus serratus* brown algae. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 32(1), 85-92. (In Persian)
- 4- Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., and Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. Journal of Hazardous Materials, 141(1):77-85.
- 5- Behnamfard A., and Salarirad M.M. 2009. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. Journal of Hazardous Materials, 170:127-33.
- 6- Chang W.C., Hsu G.S., Chiang S.M., and Su M.C. 2006. Heavy metal removal from aqueous solution by wasted biomass from a combined AS-biofilm process. Bioresource Technology, 97(13): 1503-1508.
- 7- Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., and Dada O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. Journal

- of Applied Chemistry, 3(1): 38-45.
- 8- Das N., Charumathi D., and Vimala R. 2007. Effect of pretreatment on Cd²⁺ biosorption by mycelial biomass of *Pleurotus Florida*. African Journal of Biotechnology, 6:2555-2558.
 - 9- Deyanati Tilki R., and Shariat M. 2003. Study on removal of cadmium from water by bacterial biomass in biological silicious filter. Journal Mazandaran University Medical Science, 13 (40):17-26. (In Persian)
 - 10- Gupta V.K., and Ali I. 2004. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, Journal Colloid Interface Science, 271(2): 321-328.
 - 11- Gupta V.K., and Nayak A. 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solution by novel adsorbent separated from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. Chemical Engineering Journal, 180: 81-90.
 - 12- Javan Bakht V., Zilouei H., and Karimi K. 2012. Effect of pH on Lead removal from aqueous solution by Fungus *Mucor Indicus*. Journal of Water and Wastewater, 23(1): 76-83. (In Persian with English abstract)
 - 13- Keskinan O., Goksu M. Z. L., Basibuyuk M., and Forster C. F. 2004. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). Bioresource Technology, 92(2): 197-200.
 - 14- Keskinan O., Goksu M. Z. L., Yuceer A., Basibuyuk M., and Forster C.F. 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). Process Biochemistry, 39(2): 179-183.
 - 15- Kililç M., Yazilcil H., and Solak M. 2009. A comprehensive study on removal and recovery of copper (II) from aqueous solutions by NaOH-pretreated *Marrubium globosum* ssp. *globosum* leaves powder: potential for utilizing the copper (II) condensed desorption solutions in agricultural applications. Bioresource Technology, 100(7): 2130-2137.
 - 16- Liu D.H.F., Liptack B.G., and Bouis P. A. 1997. Environmental Engineer's Handbook, 2nd edn, Lewis, Boca Raton, FL, USA.
 - 17- Ma W., and Tobin J. M. 2004. Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium. Biochemical Engineering Journal, 18(1):33-40.
 - 18- Manzoor Q., Nadeem R., Iqbal M., Saeed R., and Ansari T. M. 2013. Organic acids pretreatment effect on *Rosa bourbonia* phyto-biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous media. Bioresource Technology 132: 446-452.
 - 19- Miretzky P., and Cirelli A. F. 2010. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. Journal of Hazardous Materials, 180(1): 1-19.
 - 20- Miretzky P., Saralegui A., and Cirelli A. F. 2006. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead *macrophytes*. Chemosphere, 62(2): 247-254.
 - 21- Montazer Rahmati M.M., Rabbani P., Abdolali A., and 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, 185(1): 401-407.
 - 22- Motamedi F. 2012. Remove cadmium from aqueous solutions by nanoclay and kaolinite clay, Ms. C thesis. Faculty of water science engineering. Shahid Chamran University of Ahvaz. (In Persian with English abstract)
 - 23- Mulligan C.N., Yong R.N., and Gibbs B. F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. Engineering Geology, 60(1): 193-207.
 - 24- Pagnanelli F., Esposito A., Toro L., and Veglio F. 2003. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. Water Research, 37(3): 627-633.
 - 25- Parnian A., Chorom M., Jaafarzadeh N., and Dinarvand M. 2010. Cadmium biological treatment of drain water by aquatic plants. 3 th National Conference on Irrigation and Drainage Networks Management. Shahid Chamran University of Ahvaz. (In Persian)
 - 26- Rabani P., Abdol Ali A., Montazar rahmati M. M., Keshtkar A.R., and Dabagh R. 2009. Biosorption of Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solution by raw and pre-treated *Cystoseira Indica* Algae. Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 43(1): 37-45. (In Persian with English abstract)
 - 27- Ramos R.L., Jacome L.B., Barron J.M., Rubio L.F., and Coronado R.G. 2002. Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials, 90(1): 27-38.
 - 28- Sari A., Mendil D., Tuzen M., and Soylak M. 2008. Biosorption of Cd (II) and Cr (III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, 144(1): 1-9. (In Persian)
 - 29- Sari A., and Tuzen M. 2008. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials, 160(2): 349-355.
 - 30- Shamohammadi Heydari Z. 2013. Compare rice husk and activated carbon for the removal of Cadmium with low concentrations of aqueous, Journal of Water Resources Engineering, 6(1): 1-10. (In Persian with English abstract)
 - 31- Stylianou M.A., Hadjiconstantinou M.P., Inglezakis V.J., Moustakas K.G., and Loizidou M.D. 2007. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. Journal of Hazardous Materials, 143(1):575-81.
 - 32- Teymouri P. 2011. Biosorption Studies on NaCl-Modified *Ceratophyllum demersum*: Removal of Chromium and Cadmium from Aqueous Solution. Ms. C thesis. Faculty of Public Health. Ahvaz Jondishapour University of

Medical Sciences. (In Persian with English abstract)

- 33- Teymouri P., Ahmadi M., Babaie A., Ahmadi K., and Jaafarzadeh N. 2013. Biosorption Studies on NaCl-Modified *Ceratophyllum demersum*: Removal of Toxic Chromium from Aqueous Solution, Chemical Engineering Communications, 200(10): 1394-1413.
- 34- Yan G., and Viraraghavan T. 2000. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*. Water SA, 26: 119-124.
- 35- Yousefi Z., Samakosh S.A., and Ebrahimi P. 2007. Biosorption of cadmium and copper from aqueous solutions by Caspian Sea marine macroalgae. Toxicology Letters, 172, S220.
- 36- Zhang Z., Li M., Chen W., Zhu S., Liu N., and Zhu L. 2010. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. Environmental Pollution 158(2): 514-519.

Evaluation Biosorption of Cadmium (II) from Aqueous Solution by Modified *Ceratophyllum demersum* L.

H. Shokripour¹- M. Golabi^{2*}- H. Moazed³- N. Jaafarzadeh Haghghi Fard⁴

Received: 30-07-2017

Accepted: 14-05-2018

Introduction: In recent years, concern over the long-term effects of heavy metals has been increased as environmental pollutants. Environmental pollution of heavy metals is one of the major environmental issues. Unfortunately, due to the uncontrolled entry of various types of industrial waste, their input is increasing into air, water and soil sharply. Heavy metals are irresolvable and tend to accumulate in the organs and tissues of living organisms that cause a variety of diseases and disorders for humans and other living organisms. Recently, biological methods and technologies such as biosorbent and bio-accumulation have been used to help researchers to confront the problem of removing heavy metals from sewage. In bio-accumulation technology is used living biota to remove metals. However, in the second method, or biological absorption is used of dead or inactive biologically is this purpose. The main objective of this research is to determine the capability of the storage of cadmium as heavy metal by modified *Ceratophyllum demersum* biomass. In addition, the effect of pH on adsorption rate, contact time on adsorption rate, adsorbent adsorption, initial concentration of adsorbent (cadmium) were evaluated on adsorption. Also, kinetic and isotherm models of adsorption were determined.

Materials and Methods: In the present study, the effect of modification of *Ceratophyllum demersum* on the removal of Cadmium from aqueous solution was investigated. *Ceratophyllum demersum* or blue fork is a submerged plant that is commonly found in aqueous humorous streams containing moderate to high levels of nutrients. One of the suitable environments for growth of *Ceratophyllum demersum* is low depth and laminar flow of water channels. In this regard, a search was conducted on irrigation channels inside Shahid Chamran University of Ahvaz and large quantities of this plant were observed in many parts of these channels. The plant was collected from the entrance channel of the Karoon River to the university. After collecting the plant and washing it with urban water and distilled water and drying it in free air was dried at 70 ° C. After that the dry matter was milled and it passed through the standard No. 50 sieve. In this study, alkaline solutions (0.5M NaOH solution) were used to modify biomass. This method has been shown to be effective in similar studies, and has greatly increased the absorption capacity of adsorbents. Preparation of cadmium storage solution was performed based on the methods presented in the standard reference for water and wastewater testing.

Results and Discussion: The morphology characteristics of biosorbent surface by Scanning Electron Microscope (SEM) were studied and desirable effects of modification on characteristics of biosorbent surface were proved. The result of study showed that by increasing pH from 3 to 8, the removal efficiency increased from 93% to 97% at pH 7, and then decreased to 85% at pH 8. In addition, adsorption capacity, in similar way, increased from 7.04 to 7.35 and then decreased to 6.44 mg/g. Therefore, pH 7 was determined as optimum pH. Increasing contact time, from 5 to 240 minute, caused changes in removal efficiency from 67% to 98% after 180 minute, and then decreased slightly. Adsorption capacity, in similar way, increased from 6.25 to 9.13 mg/g and then decreased slightly and contact time of 60 minute was determined as equilibrium time. Increasing dose of biosorbent from 0.02 to 4 g/L, causing increase of removal efficiency from 37% to 99% and decrease of adsorption capacity from 169.5 to 2.35 mg/g and finally dose of 10 mg/L was determined as proper dose of biosorbent. Increasing of initial concentration of Cadmium solution from 10 to 200 mg/L led to decrease in removal efficiency from 96% to 31%, and increase in adsorption capacity from 9.18 to 59.7 mg/g, and concentration of 10 mg/L was determined as optimum initial concentration of Cadmium. Finally, kinetic and isotherm adsorption models were studied. In kinetic models, pseudo-second order kinetic model, with correlation coefficient of 0.99 described biosorption better than pseudo-first order. In isotherm models, the Langmuir isotherm with correlation coefficient of 0.99 described biosorption process such better than other models. Based on results obtained in this study, the high capability of modified *Ceratophyllum demersum*, as a favorable

1, 2 and 3- M.Sc. Student, Assistant Professor and Professor of Faculty of Water Science Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Respectively

(*- Corresponding Author Email: m.golabi@scu.ac.ir)

4- Professor of Faculty of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences

biosorbent for cadmium removal from aqueous solution was proved.

Conclusions: The images from the SEM device showed that adsorption modification increased the absorption capacity to absorb cadmium ions. The highest efficiency was achieved in pH equal to seven. According to the economic considerations and optimum consumption of the energy 60 minutes was determined as the time of equilibrium. Kinetic modeling shows that Pseudo second order has the best matching with experimental data.

Keywords: Adsorbent, Langmuir model, Removal efficiency Kinetic model

