

حذف روی (Zn^{+2}) در فاضلاب های صنعتی با استفاده از جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریسمحمد ملکوتیان^۱، ذبیح اله یوسفی^{۲*}، زهرا خداشناس لیمونی^۱

(۱) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
 (۲) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۵

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۱۷

چکیده

مقدمه: آلودگی محیط به فلزات سنگین به عنوان یک نگرانی عمده تهدیدکننده سلامت انسان مطرح است. بیوجذب، یکی از فرآیندهای بیولوژیکی، برای حذف فلزات سمی از فاضلاب ها است. هدف از این مطالعه بررسی میزان بیوجذب روی (Zn^{+2}) به وسیله جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس از فاضلاب های صنعتی است.

مواد و روش ها: مطالعه تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی در نیمه اول سال ۱۳۹۳ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گردید. جهت تعیین میزان جذب فلز روی توسط جاذب کلرلا تحت شرایط مختلف غلظت آلاینده، دوز جاذب، زمان تماس و pH تماس داده و با دستگاه جذب اتمی مقدار باقی مانده اندازه گیری شد. آزمایش ها در شرایط واقعی روی نمونه فاضلاب آبکاری انجام شد. ایزوترم های جذب و مدل سازی سینتیکی یون های فلزی بر روی جاذب بر اساس آزمون مدل های ایزوترم لانگمیر، فروندلیخ و سینتیک های شبه درجه اول و شبه درجه دوم تعیین شدند.

یافته های پژوهش: در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی گراد، pH بهینه ۷، زمان تماس تعادلی ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۲g/L، میزان کارایی حذف روی در نمونه واقعی، ۶۷/۷۲ درصد و در نمونه سنتتیک، ۹۰/۲۳ درصد گزارش شد. بر اساس نتایج به دست آمده، جذب فلز روی از مدل لانگمیر و معادله سینتیک شبه درجه دوم تبعیت نمود.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به راندمان بالای جذب روی (Zn^{+2}) در نمونه واقعی، ۶۷/۷۲ درصد، جلبک کلرلا ولگاریس می تواند به طور موثری جهت حذف روی از فاضلاب های صنعتی به کار رود.

واژه های کلیدی: فلز روی، جلبک کلرلا ولگاریس، تصفیه فاضلاب

* نویسنده مسئول: گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

Email: zyousefi2001@yahoo.com

مقدمه

آلودگی محیط به فلزات سنگین یک مشکل جهانی است که در نتیجه استخراج و تصفیه، پردازش فلز، سوزاندن گیاهان و زباله تولید می شود. در بسیاری از کشورهای جهان سوم و هم چنین کشورهای در حال توسعه کنترل مناسبی بر سیستم های خروجی پساب که وارد محیط زیست می شود صورت نمی گیرد. همین امر به آلودگی های حاد و مزمن جمعیت های زیستی اعم از گیاهی، حیوانی و انسانی منجر می شود (۱). بر عکس آلودگی های آلی، فلزات سنگین قابل تجزیه نیستند و یک سیکل اکوبیولوژیک را در آب های طبیعی دارند. این فلزات دارای خاصیت تجمع پذیری هستند و به راحتی در زنجیره غذایی مصرف کنندگان انتقال یافته و در بافت های مختلف تجمع می یابند. اغلب فلزات از جمله فلز روی فقط در غلظت های بالا سمی می باشند و در غلظت های بالا بر بسیاری از وظایف مهم در سلول های زنده، اثر مهاری دارند. این فلز به دلیل عبور سریع در زنجیره غذایی دارای اهمیت می باشد (۲). یون آزاد روی در محلول برای گیاهان و بی مهرگان و ماهی ها بسیار سمی است (۳). روی (Zn⁺²) می تواند منجر به اختلال در رشد و تکثیر شود (۴). حداکثر غلظت مجاز روی جهت آشامیدن، آب های سطحی و آبیاری ۵ mg/L و جهت حیات آبریان ۰.۳ mg/L است (۲). روش های مرسوم مورد استفاده در تصفیه فاضلاب حاوی فلزات سنگین شامل رسوب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، استخراج با حلال، غشاء و فرآیندهای غشایی، اسمز معکوس و جذب هستند (۴-۶). از آن جا که روش های فیزیکی و شیمیایی در زدودن غلظت های کم فلزهای سنگین کارایی ندارد و بسیار پرهزینه هستند، لذا در چند سال اخیر روش های زیستی، جهت حذف فلزات سمی توصیه می شوند (۷). جذب بیولوژیکی، بر اساس ظرفیت های اتصال فلزی از مواد مختلف بیولوژیکی مانند جلبک ها، قارچ ها، باکتری ها و مخمر، به دلیل راندمان بالا و مقرون به صرفه بودن آن به خصوص در غلظت کم فلزات در سال های اخیر مورد توجه خاصی قرار گرفت. در بین این مواد بیولوژیکی، ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط ریز جلبک ها بهتر نشان داده

شد (۵،۸). جلبک ها با توجه به در دسترس بودن، جذب بالا فلز و هزینه کم مورد استفاده قرار می گیرند (۹). Abu Al-Rub و همکاران (۲۰۰۶) در امارت، در مطالعه خود اثر جلبک کلرلا ولگاریس در حذف یون مس از محلول های آبی بررسی نمودند (۶). ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۲) در کرمان، از جلبک اولوتریکس زوناتا جهت حذف فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی استفاده نمودند (۱۰). Aksu و Doñmez (۲۰۰۶) در ترکیه، در مطالعه خود اثر جذب همزمان از کادمیوم (II) و نیکل (II) بر روی بیومس خشک کلرلا ولگاریس بررسی نمودند (۱۱). Ferreiraa و همکاران (۲۰۱۱) در برزیل، در مطالعه خود اثر کلرلا ولگاریس به عنوان یک جاذب در حذف فلزات سنگین بررسی کردند (۴) با توجه به اهمیت موضوع در این تحقیق کارایی میکروجلبک کلرلا ولگاریس زنده در حذف فلز روی از فاضلاب های صنعتی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

این مطالعه از نوع تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی در نیمه اول سال ۱۳۹۳ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گردید. در این مطالعه میکروجلبک سبز-آبی کلرلا ولگاریس از پژوهشکده اکولوژی دریای خزر تهیه و در محیط TMRL کشت داده شد. سپس محیط حاصل در دمای ۲۵±۲ درجه سلسیوس، شدت نور ۱۵۰۰ لوکس با تناوب ۱۴ ساعت روشنایی و ۱۰ ساعت تاریکی با هوادهی منظم نگهداری شد. محلول استوک روی، ۱۰۰۰ ppm را از حل نمودن ۴/۳۹ گرم از سولفات روی (Zn(SO₄)*7H₂O) (شرکت مرک آلمان) در یک لیتر آب مقطر تهیه نموده ایم. سپس برای تهیه غلظت های مختلف محلول روی، از این محلول استوک استفاده شد. برای تهیه محلول با pH های مورد نیاز برای مخلوط شدن با جاذب از سود و اسید نیتریک ۰/۱ نرمال استفاده شد. مطالعات جذب به بررسی اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت آلاینده، دوز جاذب، زمان تماس و pH به صورت سیستم بسته (batch) انجام شد. محلول حاوی آلاینده و جاذب در ارلن مایر به ظرفیت ۲۵۰ میلی لیتر ریخته و بر روی شیکر با دور ۱۸۰ rpm با فواصل زمانی مشخص قرار

$$Y_R = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه، Y_R کارایی حذف فلز (%)، C_0 غلظت اولیه آلاینده (mg/L) و C_e غلظت فلز آلاینده (mg/L) در تعادل می باشد. برای تعیین ایزوترم جذب از ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیخ استفاده شد که براساس معادلات ۲ و ۳ محاسبه می شود (۱۲).

$$C_e / q_e = 1 / (q_m k) + (1 / q_m) C_e \quad (2)$$

q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_m نشان دهنده ظرفیت جذب و k ثابت لانگمیر می باشند که از رسم نمودار C_e در مقابل C_e / q_e به دست می آیند.

$$\text{Log} q_e = \text{log} k + 1/n \text{log} C_e \quad (3)$$

C_e غلظت تعادل میلی گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم K و n ثابت های فروندلیخ می باشند که با رسم نمودار $\text{log} q_e$ در مقابل $\text{log} C_e$ به دست می آیند (۱۳). سینتیک جذب با آنالیز مدل های سینتیک شبه درجه یک و دو به دست آمد. معادله ۴ جهت تعیین سینتیک شبه درجه یک استفاده گردید (۱۴).

$$\text{Ln}(1 - q_t / q_e) = -kt \quad (4)$$

q_e و q_t ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t می باشند و k_1 ضریب ثابت می باشد و از رسم نمودار $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t مقدار k_1 و q_e به دست می آید. معادله ۵ جهت تعیین سینتیک شبه درجه دو استفاده گردید (۱۵، ۱۶).

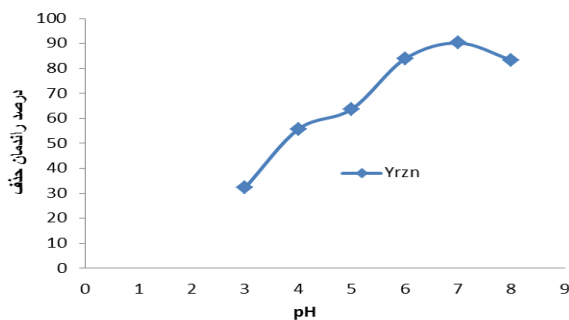
$$t / q_t = 1 / (k_2 q_e^2) + (1 / q_e) t \quad (5)$$

که در آن k_2 ثابت سرعت جذب شبه درجه دوم است (گرم بر میلی گرم در دقیقه) می باشد.

یافته های پژوهش

اثر pH بر جذب روی: اثر pH بر ظرفیت جذب روی توسط جلبک کلرلا ولگاریس در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت ۲ gr/L از جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. اثر pH بر جذب در شکل شماره ۱ نشان داده شد.

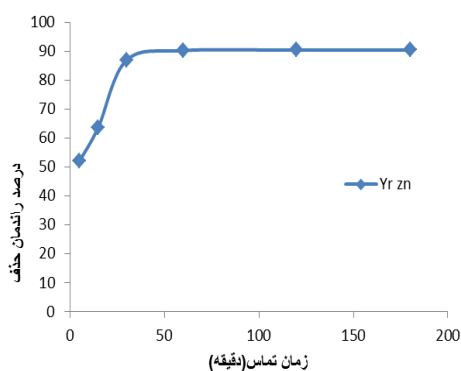
داده شد. جاذب تماس داده شده را سانتریفیوژ کرده و سپس مایع رویی از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. اثر دوز (غلظت) زیست توده جاذب در جذب روی با استفاده از غلظت های بیومس مختلف (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲، ۱/۵ گرم (وزن خشک)/لیتر) مورد مطالعه قرار گرفت. تاثیر زمان تماس در جذب روی با استفاده از بیومس در دوره های مختلف از زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه) (۸)، با غلظت اولیه ۵۰ mg/L بر روی شیکر قرار داده تا تماس به خوبی ایجاد شود. تاثیر غلظت اولیه در محلول مورد آزمایش بر روی جذب توسط بیومس در غلظت های اولیه مختلف روی (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ میلی گرم در لیتر) مورد مطالعه قرار گرفت (۶). برای تعیین اثر pH بر جذب روی توسط بیومس شامل غلظت اولیه ۹۰ میلی لیتر از محلول حاوی فلز با سطوح مختلف pH (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸) آماده شد. تنظیم pH مورد نظر با استفاده از اسید نیتریک یا سود ۰/۱ نرمال قبل از مخلوط کردن با جاذب با استفاده از pH متر انجام شد. پس از جذب، محلول ها را به وسیله سانتریفیوژ با ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه از هم جدا شدند و سپس همه نمونه ها برای حذف بیومس بلافاصله با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون فیلتر شدند. غلظت باقی مانده روی در محلول های مورد آزمایش توسط دستگاه جذب اتمی (AAS)، مدل youngling AAS 8020 آنالیز شد. غلظت فلزات بر حسب mg/L در مایع بیان شد. نمونه واقعی از مخزن متعادل کننده فاضلاب کارخانه آبکاری کرمان نمونه برداری شد. سپس کیفیت فاضلاب از نظر میزان کاتیون ها و آنیون های موجود در آن تعیین گردید. در جدول شماره ۱ نشان داده شد. برای شناسایی گروه های عاملی درگیر در جذب توسط جاذب، طیف سنجی مادون قرمز به روش FT-IR از جاذب قبل و بعد از تماس با فلز روی تهیه شد. کلیه آزمایش ها بر اساس روش های استاندارد آزمایشات فیزیکی و شیمیایی آب و فاضلاب چاپ بیستم سال ۱۹۹۸ انجام گردید و تجزیه و تحلیل داده ها از نرم افزار SPSS vol.18 انجام شد. کارایی درصد حذف فلز از معادله ۱ به دست می آید (۴).



شکل شماره ۱. اثر pH در حذف یون های فلزی روی در زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۲ g/L، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و غلظت اولیه یون های فلزی ۵۰ mg/L در نمونه سنتتیک

یون های فلزی در pH=۷، دوز جاذب ۲ gr/L، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و غلظت اولیه یون های فلزی ۵۰ mg/L در شکل شماره ۲ نشان داده شده است.

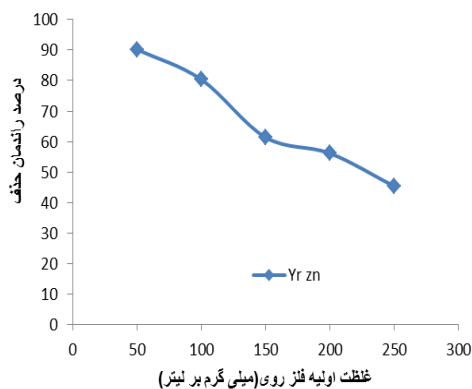
طبق شکل شماره ۱ بیشترین کارایی حذف روی در pH برابر با ۷ به عنوان pH بهینه مشاهده شد. اثر زمان تماس بر جذب روی: اثر زمان تماس در حذف



شکل شماره ۲. اثر زمان تماس در حذف یون های فلزی روی در pH=۷، دوز جاذب ۲ g/L و غلظت اولیه یون های فلزی ۵۰ mg/L در نمونه سنتتیک

اثر غلظت اولیه یون Zn^{+2} بر روی جذب: برای تعیین حداکثر ظرفیت جذب روی Zn^{+2} توسط جلبک کلرلا ولگاریس، داده های تعادلی جذب در غلظت های مختلف فلز بررسی شدند (شکل شماره ۳).

در ۵ دقیقه اول ۵۰ درصد یون های فلزی حذف شده و با افزایش زمان تماس، راندمان حذف روی، ۳۸/۵۱ درصد افزایش یافت و حداکثر حذف فلزات در زمان تماس ۶۰ دقیقه بوده است.

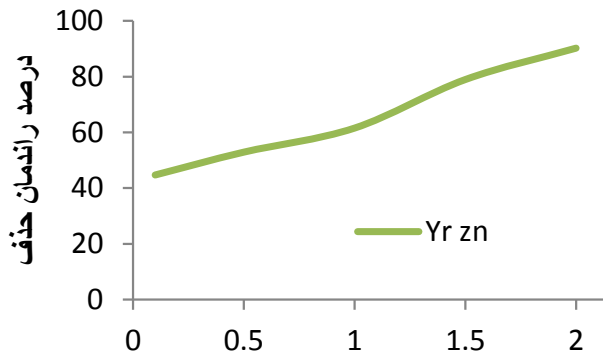


شکل شماره ۳. اثر غلظت اولیه فلز در نمونه سنتتیک بر روی جذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۲ g/L، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و pH=۷

با توجه به شکل شماره ۳ با افزایش غلظت اولیه فلز از ۵۰ تا ۲۵۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف روی، ۴۴/۹ درصد کاهش یافت.

اثر دوز جاذب در حذف روی: اثر وزن جاذب بر حذف روی در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دمای ۲۵

درجه سانتی گراد، زمان تماس ۶۰ دقیقه و $\text{pH} = 7$ مورد مطالعه قرار گرفت و که در شکل شماره ۴ نشان داده شد. با افزایش وزن جاذب حذف فلز روی افزایش یافت. به طوری که با افزایش وزن جاذب از ۰/۱ تا ۲ گرم میزان حذف روی، ۴۵/۵ درصد افزایش یافت.

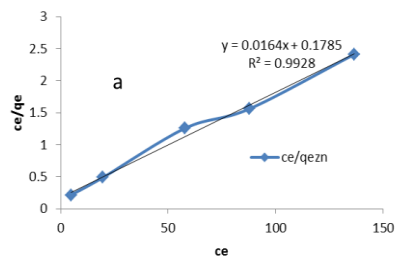
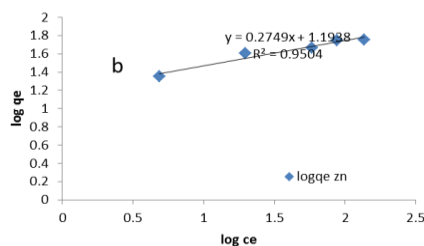


شکل شماره ۴. اثر وزن جاذب بر روی جذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه فلز ۵۰ mg/L، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و $\text{pH} = 7$ در نمونه سنتتیک

بازده حذف روی در نمونه واقعی: جهت بررسی بازده حذف روی در فاضلاب کارخانه آبکاری کرمان ابتدا کیفیت فاضلاب خام بررسی شد. نتایج بررسی نشان داد که غلظت روی (Zn^{+2}) در آن ۳۸/۵ میلی گرم بر لیتر، دمای فاضلاب برابر ۲۳ درجه سانتی گراد و pH آن برابر ۶ بود. سپس شرایط بهینه به دست آمده در نمونه های سنتتیک بر روی نمونه واقعی اعمال

شد. بازده حذف روی در فاضلاب کارخانه آبکاری کرمان در شرایط بهینه ($\text{pH} = 7$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار ۲ گرم بر لیتر جاذب) برابر ۶۷/۷۲ درصد گزارش شد.

مطالعات تعادلی و سنتتیک: نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی در شکل شماره ۵ نشان داده شده است.



شکل شماره ۵. مدل ایزوترم لانگمیر (a)، ایزوترم فروندلیخ (b) برای کارایی حذف روی در نمونه سنتتیک

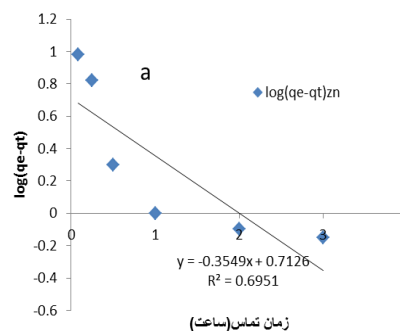
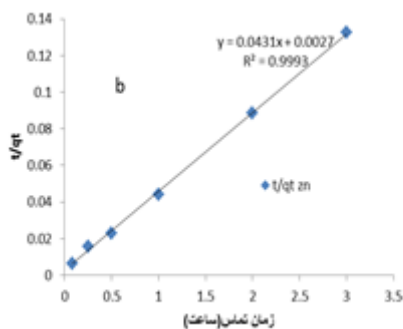
نمود. در جدول شماره ۱ پارامترهای مدل های ایزوترمی نشان داده شده است.

طبق شکل شماره ۵ جذب روی توسط جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس از مدل لانگمیر پیروی

جدول شماره ۱. ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم فروندلیخ و لانگمیر در جذب روی در نمونه سنتتیک

ایزوترم فروندلیخ			ایزوترم لانگمیر		
$1/n$	K_f ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$)	R^2	q_m (mg/g)	k (L/mg)	R^2
۰/۲۷۴۹	۱۵/۸	۰/۹۵۰۴	۶۰/۹۷	۰/۰۹۱۸	۰/۹۹۲۸

روی (Zn^{+2})



شکل شماره ۶. سنتتیک شبه درجه یک (a) و سنتتیک شبه درجه دو (b) حذف روی با جلبک کلرلا ولگاریس در نمونه سنتتیک

پیروی می کند. در جدول شماره ۲ پارامترهای واکنش های سنتتیک نشان داده شده است.

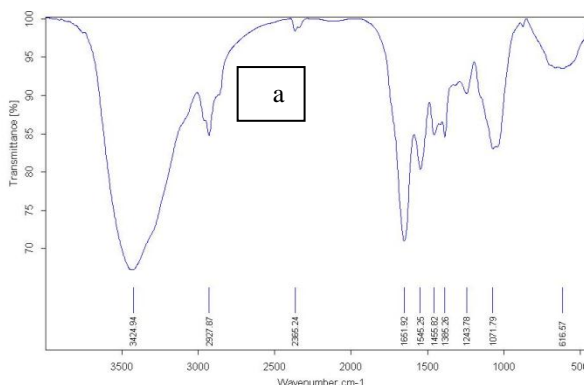
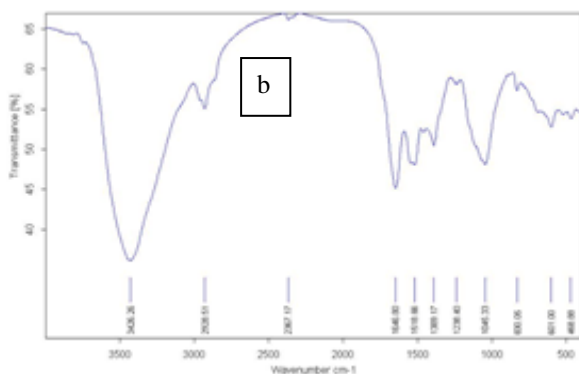
طبق شکل شماره ۶ جذب روی با جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس از معادلات شبه درجه دو

جدول شماره ۲. ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی مدل سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو در جذب روی

سینتیک شبه درجه اول			سینتیک شبه درجه دوم		
k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	k^2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
۱/۲۲	۵/۱۵۹	۰/۶۹۵۱	۰/۶۸۸	۲۳/۲	۰/۹۹۹۳

شامل گروه های عاملی هیدروکسیل (-OH)، کربوکسیل (-COOH) و آمید (-CONH₂) و فسفات (-PO₄) می باشد.

طیف FT-IR آنالیز برای جلبک کلرلا ولگاریس قبل و بعد از جذب فلز در شکل شماره ۷ نشان داده شد. مقایسه طیف های قبل و بعد از جذب نشان می دهد که گروه های عاملی درگیر در جذب



شکل شماره ۷. طیف FT-IR جلبک کلرلا ولگاریس قبل از جذب (a) بعد جذب روی (b) در نمونه سنتتیک

بحث و نتیجه گیری

pH بر درجه یونیزاسیون و تخصیص آلاینده های مختلف تاثیر گذاشته که منجر به تغییر در سنتتیک واکنش و ویژگی های تعادل فرآیند می گردد (۱۷). نتایج بررسی pH بر ظرفیت جذب فلزات سنگین بر روی جلبک سبز آبی کلرلا ولگاریس نشان داد که بیشترین میزان حذف و ظرفیت جذب در pH ۷ بوده و با بررسی متون و انجام آزمایشات صورت گرفته در مقادیر بیشتر و کمتر از این pH مقدار ظرفیت جذب کاهش می یابد. pH با تاثیر بر سطح سلول ها بر مکانیسم بیوجذب اثرگذار بوده و منعکس کننده واکنش های فیزیکی-شیمیایی گونه در محلول و مکان های جذبی سلول ها است. گونه های مختلف جلبک ممکن است pH های بهینه متفاوتی داشته و هم چنین pH بهینه در بیوجذب، یک پارامتر وابسته ارگانوسیستی است زیرا میکروارگانیسم های متفاوت دارای مکان های جذب متفاوتی نیز هستند (۱۸). مطالعات زیادی نشان داده اند که pH مهم ترین فاکتوری است که بر ظرفیت بیوجذب اثر می گذارند. تاثیر pH اغلب با توجه به نوع جذب شونده و گروه های عامل روی بیوجذب تعیین می شود (۱۹). در این تحقیق با افزایش غلظت اولیه روی، میزان جذب توسط جلبک سبز آبی کاهش یافت و هم چنین مشاهده شد هر گونه افزایش در غلظت اولیه فلز روی منجر به افزایش میزان باقی مانده این فلز در محلول می گردد. احتمالاً دلیل این است که با افزایش بار سطحی (مواد جذب شونده) روی جاذب، مکان های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده، و راندمان حذف ماده جاذب به سرعت کاهش می یابد (۲۰). Ferreira و همکاران در مطالعه خود مشاهده کردند که افزایش غلظت اولیه روی، سبب کاهش راندمان حذف و افزایش ظرفیت جذب آن ها می گردد (۴). اطلاعات جذب برای جذب روی (Zn^{+2}) توسط جلبک سبز آبی کلرلا ولگاریس نشان داد که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش می یابد. نتایج برحسب میلی گرم ترکیبات انتخابی بر گرم از جاذب به دست آمد. در میزان جاذب ۰/۱ گرم، میزان حذف بسیار پایین بوده، و تعادل سریع تر حاصل شد. در دوزهای کمتر مکان های جذب

کمتر بوده که سبب جذب کمتر می شود (۲۱). هم چنین بیشترین میزان جذب در مقدار ۲ گرم جاذب به دست آمد. در مطالعات رضایی و همکاران نتایج مشابهی به دست آمد که با این مطالعه هم خوانی دارد (۲۲). با افزایش زمان تماس جاذب با محلول های حاوی فلز روی کارایی جذب افزایش یافت. دلیل این امر افزایش تماس و برخورد بیشتر میان جسم جاذب و فلزات بود که ۵۰ درصد یون های فلزی روی در ۵ دقیقه اول تماس حذف می شوند و بیشترین میزان جذب یون های این فلزات در مدت زمان ۶۰ دقیقه زمان تماس اتفاق افتاد. با افزایش زمان تماس تغییر چندانی در جذب یون های فلزی رخ نداده است. در تحقیق شکوهی و همکاران نیز مشخص شد که با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش یافته و پس از ۶۰ دقیقه به تعادل می رسد. در تمام غلظت ها بیش از ۸۵ درصد جذب در ۵ دقیقه ابتدایی صورت می گیرد (۱۴). Abu Al-Rub و همکاران در مطالعه خود نشان دادند که کارایی حذف مس توسط جلبک کلرلا ولگاریس در زمان تماس ۶۰ دقیقه به حداکثر خود رسیده است (۶). اطلاعات تعادلی به دست آمده از جذب روی بر روی کلرلا نشان می دهد که فرآیند جذب روی از مدل لانگمیر پیروی می کند. q_m به دست آمده از مدل های لانگمیر نشان دهنده میزان جذب یون های فلزی لازم برای تشکیل تک لایه ای می باشد. مقدار $1/n$ بیانگر شدت جذب سطحی می باشد. اگر مساوی صفر باشد برگشت ناپذیر و اگر بین ۰-۱ مطلوب و اگر بالاتر از ۱ باشد نامطلوب است. مقدار $1/n$ در این پژوهش کمتر از ۱ بیانگر جذب مطلوب می باشد (۲۳). نتایج تجربی نشان داد، که سینتیک های جذب بیشترین تطابق را با واکنش شبه درجه دوم دارند که نتایج در جدول شماره ۳ آمده است (۱۰). در مطالعه ای که توسط Chen و همکاران در سال ۲۰۰۸ در چین جهت تعیین رفتار سینتیکی جذب فلزات انجام گرفت، مشخص شد که جذب فلزات سنگین در محلول های آبی از منحنی سینتیک درجه دوم پیروی می کند (۲۴). میزان راندمان حذف روی در نمونه فاضلاب واقعی، ۶۷/۷۲ درصد گزارش شده که پایین تر از نمونه سنتتیک می باشد. علت این موضوع وجود اثر رقابتی

یون های فلزی با هم در محل های جذب بر روی جاذب می باشد (۲۵). در آنالیز طیف سنجی FT-IR پیک های موجود در طول موج حدود 3430 cm^{-1} بیانگر وجود گروه OH، پیک های موجود در طول موج $2984-2780\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده گروه عاملی CH_2 باندهای قوی در طول موج $1545/25$ و $1651/92$ را می توان به آمید نوع اول و دوم اختصاص داد. در $2365/24\text{ cm}^{-1}$ گروه نیتریل در پیک $1455/182\text{ cm}^{-1}$ گروه COO^- ، در $1385/26\text{ cm}^{-1}$ گروه C-N ، در پیک $1243/78\text{ cm}^{-1}$ گروه فسفات نامتقارن و استر OCO، در $1071/79\text{ cm}^{-1}$ گروه C-O-C و در پیک $616/57\text{ cm}^{-1}$ گروه O-P-O ، PO فعال می باشند (۴،۲۶). مقایسه دو طیف جاذب از قبل و بعد جذب فلز نشان می دهد که علت پهن شدن پیک باند OH، جذب بالای روی می باشد از طرفی کاتیون های فلزی می توانند هم زمان یک یا چند پیوند دوگانه (در واقع ایجاد لیگاند) ایجاد کنند. کاهش در شدت نسبی 1651 cm^{-1} می تواند حاصل تعامل کاتیون با جفت الکترون های غیر یونی اتم های اکسیژن و نیتروژن، گروه کربوکسیل و آمید نسبت داد. تغییر در شکل و موقعیت باندهای گروه های فسفات و کربوهیدرات نتیجه جذب فلز در طیف می باشد. تغییرات در گروه های فسفات و هیدروکسیل را می توان ناشی از اتصال با فلز نسبت داد. در طول موج $830/05^1\text{ cm}^{-1}$ گروه عاملی کربوکسیل به وجود آمد. با توجه به مطالعه حاضر و سایر مطالعات انجام شده جهت جذب یون های فلزی توسط جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس و سایر جلبک ها در محلول های آبی

می توان نتیجه گرفت که جذب یون های روی بر روی جاذب عمدتاً به وجود گروه های عاملی هیدروکسیل (OH^-)، کربوکسیل (COO^-)، آمید و فسفات وابسته است. وجود این گروه های عاملی و عوامل شیمیایی موجود در آن سبب ایجاد ابر الکترونی دارای بار منفی می شوند که در جذب یون با بار مثبت این فلزات بسیار حائز اهمیت است (۴،۲۷). بر اساس نتایج به دست آمده حذف روی توسط جلبک سبز کلرلا ولگاریس از مدل لانگمیر و معادله سینتیک درجه دوم تبعیت نمود و این جلبک کارایی مناسبی برای حذف روی از فاضلاب صنایع آبکاری دارد. با توجه به این که میزان جذب فلزات با استفاده از این جاذب بستگی زیادی به pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی، زمان تماس و مقدار جاذب دارد پیشنهاد می شود که جهت دستیابی به راندمان حذف بالاتر، بررسی حالت های بهینه متغیرهای فوق در مواقع استفاده از کلرلا ولگاریس به عنوان جاذب زیستی در حذف فلزات سنگین از سایر پساب های صنعتی فراهم شود.

سپاسگزاری

این تحقیق حاصل بخشی از پایان نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط و طرح تحقیقاتی مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان است که با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه اجرا شده است. نویسندگان از دست اندر کاران سپاسگزاری می نماید.

References

1. Ismaili A, Beirami P, Villagers A, Beirami A. Evaluation of biological absorption ions Co (II) from aqueous solution by algae *Grasylarya*. *Environ Sci Technol* 2010;12:21-8.
2. FK MC. Investigation of Growth Rate, Resistance, and Zinc Elimination Ability of Resistant Bacteria Isolated from Water and Sediment of Karun River. *Health Hygiene* 2014;5:103-14.
3. Muysen BT, Deschamphelaere KA, Janssen CR. Mechanisms of chronic waterborne Zn toxicity in *Daphnia magna*. *Aquat Toxicol* 2006 May 25;77:393-401.
4. Ferreira LS, Rodrigues MS, Carvalho JCMd, Lodi A, Finocchio E, Perego P, et al. Adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ onto dry biomass of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. single metal systems. *Chem Eng J* 2011;173:326-33.
5. Maznah WOW, Alfawwaz AT, Surif M. Biosorption of copper and zinc by immobilised and free algal biomass, and the effects of metal biosorption on the growth and cellular structure of *Chlorella* sp. and *Chlamydomonas* sp. isolated from rivers in Penang, Malaysia. *Environ Sci* 2012;24:1386-93.
6. Alrub F, Almarzouqi M. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Proce Biochem* 2006;41:457-64.
7. Goyal N, Jain SC. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Adv Environ Res* 2003;7:311-9.
8. Nasreen A, Muhammad I, Iqbal ZS, Javed I. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III). *Environ Sci* 2008;20:231-9.
9. Singh SK, Bansal A, Jha MK, Dey A. An integrated approach to remove Cr(VI) using immobilized *Chlorella minutissima* grown in nutrient rich sewage wastewater. *Bioresour Technol* 2012;104:257-65.
10. Malakootian M, Tolaby A, Mosavy GH. [Kntyky isotherm study and biosorption of heavy metals from industrial effluents by algae *Avlvtryks Zvnata*]. *Med Uni Ilam J* 2012;4:26-37. (Persian)
11. Aksu Z, Donmez G. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component. *Proce Biochem* 2006;41:860-8.
12. Mousavi Z, Fazli M, Rahmani A. [Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured γ - alumina]. *J Water Wastewater* 2011;4:9-20. (Persian)
13. SarI A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *J Hazard Mater* 2009;171:973-9.
14. Shokohi R, J JS, Siboni M, Gamar N, Saidi S. [Removal of acid blue 113(AB113) dye from aqueous solution by adsorption onto activated red mud: a kinetic and equilibrium study]. *Kurdistan Uni Med Sci J* 2011;60:55-65. (Persian)
15. CLC XKW. Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:9144-9.
16. VKG AR. Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *nostoc muscorum* biomass. *J Hazard Mater* 2008;154:347-54.
17. Kumar NS, Subbaiah MV, Reddy AS, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosanabrus *precaorius* blended beads. *J Chem Technol Biotechnol* 2009;84:972-81.
18. Aksu Z, Akpınar D. Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochem Eng J* 2001;7:183-93.
19. Gholizadeh AGM, Kermani M, Farzadkia M, Kakavandi B, Rastegar A, Poureshgh Y. [Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*]. *J North Khorasan Uni Med Sci* 2012;4:683-93. (Persian)
20. Banat FA, Albashir B, Alasheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut* 2000;107:391-8.
21. Ocampoperez R, Leyvaramos R, Mendozabarron J, Guerrero coronado RM. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: surface diffusion and kinetic models. *J Colloid Interface Sci* 2011;364:195-204.

- 22.Rezaei H. Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp. *Arabian J Chem*2013;11:1-8.
- 23.Mesdaghinia A, Mahvi AH, Fazlzadeh M, Dehghani MH, Heibati B, Sam Daliri Z, et al. [Comparing efficiency natural pumice and modified with iron in removal reactive black5 dye]. *J North Khorasan Uni Med Sci*2013;5:449-57. (Persian)
- 24.Chen Z, Ma W, Han M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga application of isotherm and kinetic models. *J Hazard Mater*2008;155:327-33.
- 25.Malakootian M, Khazaei A. [Comparing the efficiency of nano zerovalent iron particles and manganese compounds in cadmium ion removal from aqueous environments]. *Ilam Univ Med Sci J*2014;22:93-103. (Persian)
- 26.Pistorius AMA, Degrip WJ, Egorovazachernyuk TA. Monitoring of biomass composition from microbiological sources by means of FT-IR spectroscopy. *Biotechnol Bioeng* 2009;103:123-9.
- 27.Gagrai MK, Das C, Golder AK. Reduction of Cr(VI) into Cr(III) by spirulina dead biomass in aqueous solution: kinetic studies. *Chemosphere* 2013;93:1366-71.



Removal of Zinc from Industrial Wastewaters Using Microscopic Green Algae *Chlorella Vulgaris*

Malakootian M¹, Yousefi Z^{*2}, Khodashenaslimoni Z¹

(Received: January 5, 2015 Accepted: March 8, 2015)

Abstract

Introduction: Environment contamination by heavy metals is a major issue threatening human health. One of the biological processes for removing toxic metals from wastewater is biosorption. The aim of this study is to determine the rate of zinc (Zn⁺²) biosorption in industrial sewages by *Chlorella vulgaris*.

Materials & methods: This laboratory scale experimental study was performed during April 2014 to October 2014 in Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences. For determining zinc biosorption by *Chlorella* was measured under different conditions (pollutant concentrations, adsorbent dosage, contact time and pH). The rate of residual zinc was determined using atomic absorption instrument. Experiments were also performed in real conditions on electroplating industry sewage sample.

Adsorption isotherms and metal ions kinetic modeling onto the adsorbent were determined based on Langmuir, Freundlich and first and second order kinetic models.

Findings: At constant temperature of 25°C, optimal pH 7, contact time of 60 minutes and adsorbent concentration of 2g/L, zinc adsorption efficiency was reported to be 67.72% for real sample and 90.23% for synthetic sample. Based on the obtained results, zinc adsorption followed Langmuir model and second order kinetic equation.

Discussion & Conclusions: As a result of high adsorption potential in real sample, 67.72/0, *Chlorella vulgaris* can be efficiently used for zinc removal from industrial wastewaters.

Keywords: Metal zinc, Alga *Chlorella vulgaris*, Wastewater treatment

1. Dep of Environmental Health, Faculty of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

* Correspondin author Email: zyousefi2001@yahoo.com