

مطالعه کنتیکی و ایزوترم بیو جذب فلزات سنگین به وسیله جلبک اولوتریکس زوناتا از فاضلاب های صنعتی

محمد ملکوتیان^{*}، سید غلام رضا موسوی^۲، علی طولابی^۳

(۱) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

(۲) گروه بهداشت محیط، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

(۳) گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۳

تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۱۵

چکیده

مقدمه: یکی از تکنولوژی های موثر برای حذف فلزات سنگین، استفاده جاذب های زیستی است. این امر به دلیل اقتصادی بودن، دستیابی راحت و منطبق بودن با استانداردهای زیست محیطی است. هدف از این مطالعه بررسی میزان بیو جذب فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به وسیله جلبک اولوتریکس زوناتا از فاضلاب های صنعتی است.

مواد و روش ها: نوع این پژوهش مقطعی است. نمونه برداری از فاضلاب صنایع مس، باطری سازی و آبکاری شهر کرمان به عمل آمد. مقادیر اولیه فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم آن ها با دستگاه جذب اتمی مشخص شد. جهت تعیین میزان جذب فلزات توسط جاذب اولوتریکس زوناتا مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۱، ۱/۵ گرم) تحت شرایط pH های مختلف (۳، ۴، ۵، ۶، ۷)، دماهای مختلف (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ درجه سانتی گراد)، زمان تماس های مختلف (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۸۰ دقیقه) در فاضلاب های مذکور تماس داده شدند. سپس ایزوترم های جذب و مدل سازی سینتیکی یون های فلزی بر روی جاذب بر اساس آزمون مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و سینتیک های نوع اول و دوم تعیین شدند.

یافته های پژوهش: میزان حذف فلزات به وسیله جاذب اولوتریکس زوناتا متفاوت بود. در دمای بهینه ۲۵ درجه سانتی گراد، pH بهینه ۴ برای فلزات مس و سرب، pH بهینه ۵ برای فلزات روی و کادمیوم، زمان تماس تعادلی ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱/۵ g/L، میزان حذف فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به ترتیب ۹۸/۲، ۹۶، ۹۸/۴ و ۹۴/۷ درصد بود، که میزان حذف فلز سرب بیشتر از دیگر فلزات بود.

بحث و نتیجه گیری: بر اساس نتایج به دست آمده، جذب فلزات از مدل های فروندلیچ، لانگمویر و معادله سینتیک درجه دوم تبعیت نمود. پارامترهای ایزوترم نشان داد که ظرفیت جاذب در جذب فلز سرب بیشتر است اما جذب فلز مس و کادمیوم با انرژی بیشتری صورت گرفت. با توجه به راندمان بالای جذب، جلبک اولوتریکس زوناتا می تواند به طور موثری جهت بیو جذب فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی به کار رود.

واژه های کلیدی: ایزوترم و کینتیک، فلزات سنگین، جلبک اولوتریکس زوناتا، فاضلاب های صنعتی

*نویسنده مسئول: گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

Email: m.malakootian@yahoo.com

مقدمه

حفظ محیط زیست از آلودگی هایی که به وسیله صنایع و فناوری های مدرن ایجاد می شود، یکی از نگرانی های امروزی به دلیل به خطر انداختن سلامت انسان و بهداشت عمومی جامعه است (۱). تمایل زیاد فلزات سنگین به ماندگاری، چرخش و خاصیت تجمع پذیری در زنجیره غذایی از مهم ترین عواملی است که اهمیت آن ها را دوچندان می کند. این فلزات در اثر فرایندهای مختلف صنعتی مانند ذوب، استخراج و تخلیص وارد محیط زیست می شوند (۲). تاکنون روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی به کار گرفته شده است که از آن جمله می توان به تعویض یونی، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و جذب سطحی اشاره نمود. روش های فیزیک و شیمیایی نیازمند سرمایه گذاری بالا و هزینه های بهره برداری زیادی هستند (۳). برخی از این روش ها نیازمندی های قانونی برای دفع پساب در محیط را فراهم نمی کنند و هم چنین مشکلات دفع لجن را به همراه دارند، این در حالی است که همواره استفاده از روش های کم هزینه برای حذف فلزات سنگین به صورت کاملا برجسته ای مورد توجه بوده است (۴،۵). جذب به کمک جاذب های زیستی همانند سیوس گندم، پودر جلبک و جلبک زنده با توجه به کارایی و کاربرد آسان به عنوان روش مناسب برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی مطرح شده است (۶). در مطالعه ای که توسط ویتور و همکاران در سال ۲۰۰۸ در کشور پرتغال صورت گرفت، مشخص شد در میان فرایندهای مختلف، شامل: ترکیب شیمیایی، فرایندهای غشایی و جذب زیستی حذف فلزات سنگین از منابع آبی را به وسیله جاذب های زیستی کارآمدتر و اقتصادی تر دانستند (۷). در مطالعه دیگری که توسط بایراموگلا و همکاران در سال ۲۰۰۶ در کشور ترکیه انجام گرفت، مشخص شد که جذب زیستی به وسیله جلبک کلامیدوموناس بر روی فلزات سنگین موثر و دارای راندمان بالایی است (۸). در تحقیق دیگری که توسط گوپتا و همکاران در سال ۲۰۰۸ انجام شد مشخص گردید که جلبک آسپیروژیرا که در آب های شیرین و شور وجود دارد

تحت شرایط تغییرات دمایی و نوسانات pH پتانسیل عالی در جذب فلزات سنگین دارد (۹). مکانیسم عمل جذب فلزات سنگین به وسیله جلبک ها ناشی از ترکیباتی چون پلی ساکاریدها، پرتین ها، گروه هایی همانند: آمینو، هیدروکسیل، کربوکسیل، اسیدها، سولفات و غیره وجود داشته که با آن ها باند شده و باعث جذب شان گشته اند (۱۰، ۱۱). مطالعه حاضر با هدف بررسی کنتیک و ایزوترم بیو جذب فلزات سنگین به وسیله جلبک اولوتریکس زوناتا از فاضلاب صنایع مس، باطری سازی و آبکاری شهر کرمان انجام شد.

مواد و روش ها

آماده سازی جاذب و مواد: جلبک سبز اولوتریکس زوناتا با استفاده از چنگک های مخصوص در ظرف های شیشه ای از رودخانه سیمره واقع در شهر کوهدشت جمع آوری شد. پس از انتقال به آزمایشگاه پژوهشی دانشکده بهداشت کرمان جهت تمیز نمودن، با آب مقطر شستشو داده شد، آبگیری بر روی بسترهای صافی در محیط آزمایشگاه انجام شد. برای تشخیص نوع و گونه جلبک، از میکروسکوب نوری با بزرگنمایی ۱۰۰، ۴۰ و ۱۰ استفاده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد داخل اون خشک شد. پس از خشک شدن، اندازه آن ها به وسیله الک هایی با مش ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰ و ۱۴۰ مشخص شد.

نمونه برداری از فاضلاب: در این مطالعه که یک پژوهش مقطعی است، نمونه برداری به صورت ساده (۱۲) از فاضلاب صنایع مس، آبکاری و باطری سازی شهر کرمان به مدت ۴ ماه به صورت متوالی از واحد حوضچه یکنواخت سازی صنایع مذکور انجام گرفت، جهت تعیین میزان فلزات مورد مطالعه و بررسی تاثیر دادن جاذب زیستی اولوتریکس زوناتا روی آن ها از فاضلاب هر صنعت ۴۰ نمونه گرفته شد. مجموعاً ۱۲۰ نمونه از فاضلاب هر سه نوع صنعت تهیه شد.

انجام آزمایشات جذب: حالت اول: نمونه های

واقعی

ابتدا مشخصات نمونه های فاضلاب صنایع از قبیل pH اولیه، غلظت فلزات و درجه حرارت به صورت مجزا مشخص شد (جدول ۲). سپس مقادیر ۰/۲، ۰/۴،

اندازه گیری مقدار فلزات سنگین در توده جلبک زنده اولوتریکس زوناتا:

جهت تعیین مقدار احتمالی فلزات تجمع یافته ناشی از آب رودخانه در توده جلبک زنده اولوتریکس زوناتا مطابق استاندارد متد ابتدا مقداری از جلبک زنده اولوتریکس در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۴۴ ساعت در اون خشک شد، سپس ۰/۵ گرم از جلبک کاملاً پودر شده را در یک بشر وارد و مقدار ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ ۱ نرمال به آن اضافه گردید سوسپانسیون آماده تا دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد در داخل کوره حرارت داده شد. پس از صاف نمودن با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانیده شد و به کمک دستگاه جذب اتمی مقدار جذب فلزات مشخص شد کارایی کلیه روش های فوق با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید. (۱۴)

$$RE(\%) = \frac{(Co - Ct)}{Co} \times 100 \quad (1)$$

RE: کارایی روش مورد مطالعه (%)

C0: غلظت اولیه فلز مورد نظر (mg/L)

Ct: غلظت فلز مورد نظر در زمان t (mg/L)

بررسی تاثیر اندازه جاذب بر میزان جذب فلزات:

جهت تعیین اثر اندازه ذرات جاذب اولوتریکس زوناتا از مش های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰ و ۱۴۰ استفاده شد. بدین منظور ۱/۵ گرم جاذب به یک لیتر از محلول های با غلظت ۱۲۰ میلی گرم در لیتر حاوی فلزات سرب، مس، روی و کادمیوم تحت شرایط pH بهینه، دمای ۲۵ درجه و زمان تماس تعادلی ۶۰ دقیقه افزوده شد. سپس میزان جذب آن ها مشخص شد. مطالعه ایزوترم های جذب: ایزو ترم های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می شوند. در این مطالعه جهت بررسی میزان غلظت ماده جذب شونده از فرمول زیر استفاده شد. (۱۵)

$$q_e = \frac{(Co - Ce)V}{m} \quad (2)$$

qe: غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد بر حسب (mg/g)

۰/۵، ۱ و ۱/۵ گرم از جلبک خشک اولوتریکس زوناتا تهیه گردید. بر روی فاضلاب هر کدام از صنایع مس، آبکاری و باطری سازی مقادیر مذکور در زمان تماس های ۸۰، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵ دقیقه در دمای معمولی آزمایشگاه (۲۱±۲ درجه سانتی گراد) با دور rpm ۱۸۰ تا ۱۵۰ به وسیله دستگاه جار با جلبک ها تماس داده شدند. پس از تعیین زمان تماس تعادلی، فاضلاب هر کدام از صنایع را در pH های مختلف ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ با مقادیر مذکور جلبک خشک شده اولوتریکس زوناتا از نظر جذب بررسی و pH بهینه برای جذب هر کدام از فلزات سرب، مس، روی و کادمیوم مشخص شد. در مرحله بعد فاضلاب صنایع مختلف، در دماهای ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵ و ۱۰ درجه سانتی گراد تحت شرایط pH و زمان تماس تعادلی، تماس داده شدند و دمای بهینه جذب نیز برای هر کدام از فلزات به دست آمد. سپس جهت تعیین مقدار بهینه جاذب، متغیرهای به دست آمده بهینه با مقادیر ۰/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ گرم جلبک خشک اولوتریکس زوناتا با فاضلاب صنایع مذکور بررسی شد (جهت تعیین متغیرهای بالا کلیه آزمایشات بر روی میانگین غلظت فلزات سنگین انجام شد). کلیه فلزات پس از صاف کردن نمونه به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله ای (مدل Shimadzu/AA-670) اندازه گیری شد. (۱۳)

حالت دوم: نمونه های سنتتیک

جهت تعیین حداکثر میزان ظرفیت جذب فلزات سرب، مس، روی و کادمیوم توسط جلبک خشک شده اولوتریکس زوناتا و تعیین تاثیر اندازه جاذب بر میزان جذب فلزات، محلول های سنتتیک در غلظت های ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر برای هر کدام از فلزات سرب، مس، روی و کادمیوم تهیه شد. برای تهیه محلول های سنتتیک از نمک فلزات $2H_2O$ ، $ZnCl_2$ ، $CuCl_2$ ، $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، $Cd(NO_3)_2$ (از شرکت Merck) استفاده شد. جهت تنظیم pH از محلول های 0.1N HCl و 0.1N NaOH استفاده شد. پس از صاف کردن نمونه ها، جذب فلزات به وسیله دستگاه جذب اتمی مشخص شد.

ایزوترم جذب فروندلیچ: معادله فروندلیچ به شکل زیر می باشد (۱۶،۱۷):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

n : پارامتر شدت فروندلیچ

Kf : فاکتور ظرفیت فروندلیچ

دیگر پارامترها قبلا تعریف شده اند

مطالعه سینتیک های جذب فلزات سنگین روی جلبک اولوتریکس زوناتا

برای درک دینامیک واکنش های جذب می توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. در جدول شماره ۱ دو نوع سینتیک معمول که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته اند ارائه شده است.

C°: غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول بر حسب (mg/L)

Ce: غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل بر حسب (mg/L)

V: حجم ماده داخل راکتور بر حسب (L)

m: جرم ماده جذب شونده بر حسب (g)

ایزوترم لانگمویر: معادله اصلی ایزوترم لانگمویر به صورت زیر تعریف می شود: (۱۶)

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Qm: مقدار ظرفیت جذب تک لایه ای در مدل لانگمویر

KL: مقدار ثابت لانگمویر (mg/L)

دیگر پارامترها قبلا تعریف شده اند.

جدول شماره ۱. معادلات و فرم خطی سینتیک های مورد بررسی در این مطالعه (۱۸)

فرم خطی	معادله	نوع سینتیک
$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	درجه اول
$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	درجه دوم

یافته های پژوهش

مختلف مس، آبکاری و باطری سازی در جدول ۲ آمده است.

نتایج حاصل از آنالیز غلظت اولیه فلزات، دما و pH مجموع ۱۲۰ نمونه فاضلاب خام صنایع

جدول شماره ۲. مشخصات نمونه های فاضلاب خام صنایع آبکاری، مس و باطری سازی *

فاضلاب صنایع	فلزات سنگین	حدافل غلظت mg/L	میانگین غلظت mg/L	حداکثر غلظت mg/L	حدافل pH	میانگین pH	حداکثر pH	حدافل دما °C	میانگین دما °C	حداکثر دما °C
آبکاری	روی	۳۸/۵	۴۱/۲	۴۳	۵/۹۸	۶	۶/۱	۱۵/۷	۱۶	۱۶/۳
باطری سازی	کادمیوم	۱۹/۶۵	۲۰/۸۴	۲۱/۳	۵/۵	۵/۶	۵/۶۵	۱۶	۱۶/۴	۱۶/۶
	سرب	۵۲	۵۵/۵	۵۷	۵/۵	۵/۶	۵/۶۵	۱۶	۱۶/۴	۱۶/۶
مس	مس	۵۴	۵۷	۵۸/۲	۵/۷	۵/۸	۵/۹۳	۱۵/۱	۱۵/۵	۱۵/۷

* نمونه های فاضلاب باطری سازی حاوی دو فلز سرب و کادمیوم بود که به صورت مجزا اندازه گیری شدند.

سینتیک های مورد مطالعه در جداول شماره ۳-۵ آمده است.

نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم های جذب مدل فروندلیچ، لانگمویر و

جدول شماره ۳. نتایج حاصل از مطالعه پارامترهای ایزوترم بیوجذب مدل فروندلیچ

فلزات سنگین دوز جاذب	Cd+2			Pb+2			Zn+2			Cu+2		
	Kf	n	R2	Kf	n	R2	Kf	n	R2	Kf	n	R2
g ۰/۲	۰/۶۱	۱/۴	۰/۹۵۴	۰/۸۷	۱/۱۹	۰/۹۷۴	۰/۴۹	۰/۸۹	۰/۹۸	۰/۵	۰/۸۹	۰/۹۷۵
۰/۴	۰/۶۷	۱/۲۵	۰/۹۷۱	۰/۹۷	۱/۲۶	۰/۹۷۲	۰/۵۶	۰/۹۱	۰/۹۸	۰/۶۱	۰/۹۵	۰/۹۶۳
۰/۵	۰/۵۵	۱/۳	۰/۹۴۴	۰/۹	۱/۲۵	۰/۹۷۸	۰/۵۸	۰/۹۴	۰/۹۲	۰/۶۸	۰/۹	۰/۹۷۱
۱	۰/۵۴	۱/۵	۰/۹۶۹	۰/۹۲	۱/۲	۰/۹۶۱	۰/۶۳	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۷۶	۰/۹۳	۰/۹۶۱
۱/۵	۰/۵۹	۱/۴۵	۰/۹۷۸	۰/۹۳	۱/۲۷	۰/۹۵۲	۰/۶۸	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۸	۰/۸۳	۰/۹۵۶

جدول شماره ۴. نتایج حاصل پارامترهای ایزوترم های بیوجذب مدل لانگمویر

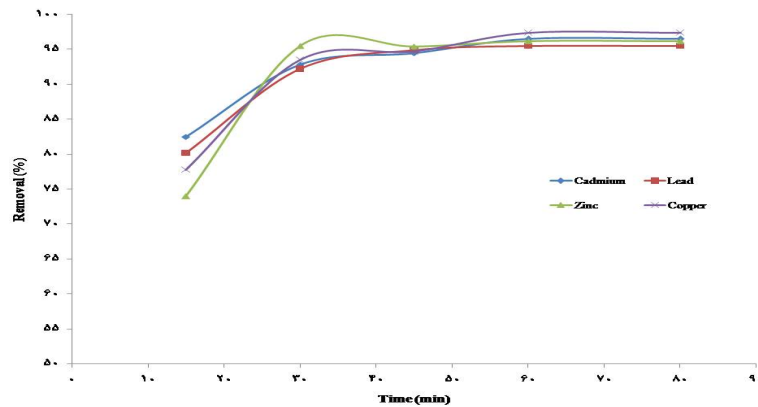
نوع ایزوترم	فلزات پارامترهای ایزوترم	کادمیوم	سرب	روی	مس
لانگمویر ۱	Qm	۱۱۱	۳۳۳	۲۵۰	۲۵۰
	KL	۰/۰۳۶	۰/۰۲۷	۰/۰۷۸	۰/۰۹
	R2	۰/۸۲۸	۰/۹۶۷	۰/۷۸۹	۰/۹۵۷
لانگمویر ۲	Qm	۷۶/۹	۳۳۳	۲۵۰	۱۶۶
	KL	۰/۰۸۹	۰/۰۲۸	۰/۰۸	۰/۰۹
	R2	۰/۹۷۷	۰/۹۹۵	۰/۹۷۱	۰/۹۶۱
لانگمویر ۳	Qm	۷۸/۴۶	۳۱۷	۱۷۳/۶	۱۷۹/۸
	KL	۰/۰۵۷	۰/۰۲۹	۰/۱۲۸	۰/۱۵۷
	R2	۰/۷۲۸	۰/۹۲۹	۰/۵۶۵	۰/۷۳۴
لانگمویر ۴	Qm	۹۶/۶	۳۰۱	۱۹۰	۱۷۳
	KL	۰/۰۴۵	۰/۰۲۶	۰/۱۱	۰/۱۶۸
	R2	۰/۷۶۸	۰/۹۳۳	۰/۶۸۵	۰/۸۱۲

جدول شماره ۵. نتایج حاصل از بررسی پارامترهای سینتیک های مورد مطالعه

نوع سینتیک	فلز سنگین پارامتر سینتیک	کادمیوم	سرب	روی	مس
درجه اول	K1(min-1)	۰/۰۲	۰/۰۰۶۹	۰/۰۱۸	۰/۰۱۱۵
	qe cal	۱۱۲	۲۶۷	۱۶۲	۱۵۰
	R2	۰/۹۴۷	۰/۹۶۷	۰/۸۶۹	۰/۹۴۷
درجه دوم	K2(g.mg/min)	۰/۰۰۵۹	۰/۰۰۷۸	۰/۰۰۲۵۷	۰/۰۰۱۳
	qe cal	۷۱	۱۸۶	۹۶	۱۰۵
	R2	۰/۹۷۲	۰/۹۸۲	۰/۹۶۹	۰/۹۸۷

فاضلاب، راندمان حذف فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به ترتیب ۲۰، ۲۲، ۱۵/۵، ۱۴ درصد افزایش یافت. (شکل شماره ۱)

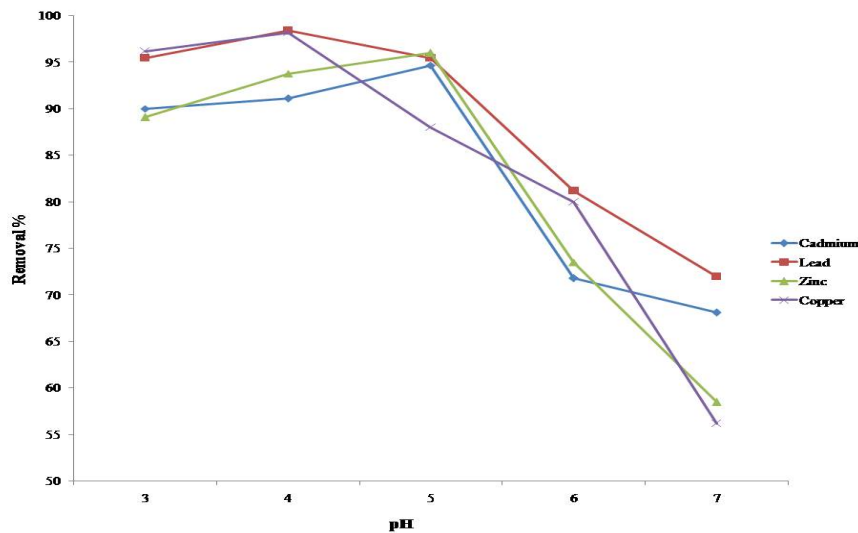
بررسی زمان تماس: با افزایش زمان تماس کارایی جذب افزایش یافت. به طوری که با افزایش زمان تماس از ۱۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه در دمای معمولی



شکل شماره ۱. تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف فلزات (pH برابر ۷، مقدار جاذب ۱/۵ g/L)

۷ میزان حذف کلیه فلزات کاهش یافت به طوری که این کاهش میزان حذف برای فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به ترتیب ۳۲، ۳۸، ۲۳/۵، ۲۶/۷ درصد بود. (شکل شماره ۲)

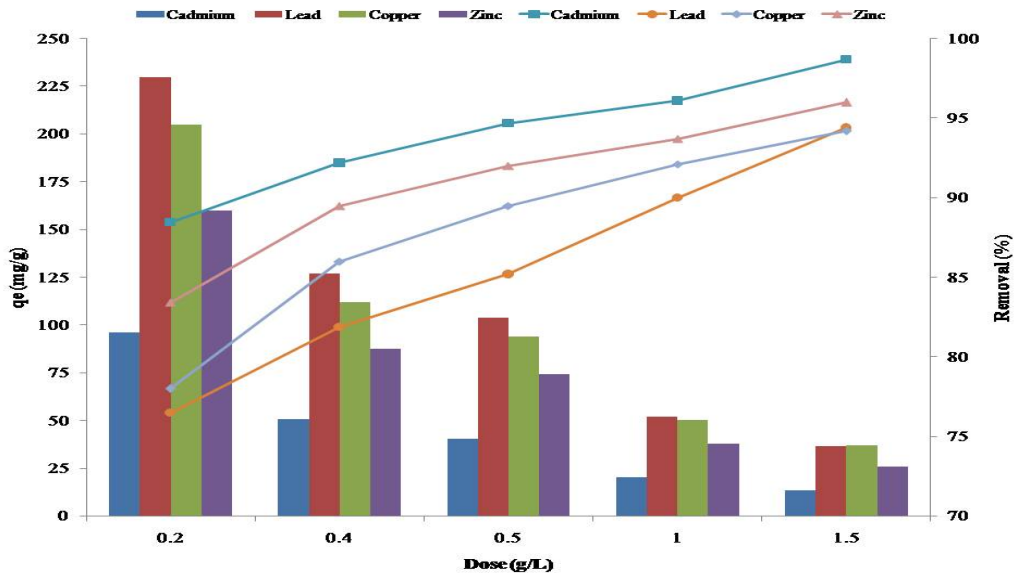
بررسی تاثیر pH در جذب فلزات با استفاده از جاذب اولوتریکس زوناتا: مطابق نتایج به دست آمده بیشترین حذف فلزات مس و سرب در pH بهینه برابر ۴ و حذف فلزات روی و کادمیوم در pH بهینه برابر ۵، تحت زمان تعادلی ۶۰ دقیقه صورت گرفت. در pH ۵ تا



شکل شماره ۲. تاثیر pH بر راندمان حذف فلزات (مقدار جاذب ۱/۵ g/L)

فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به ترتیب ۱۶/۲، ۱۷/۱۲، ۹/۵۸، ۱۰/۲۴ درصد افزایش یافت. و میزان جذب به ترتیب ۱۸۷ mg/g، ۱۳۴، ۱۹۰/۵، ۸۲/۸۵ کاهش یافت. (شکل شماره ۳)

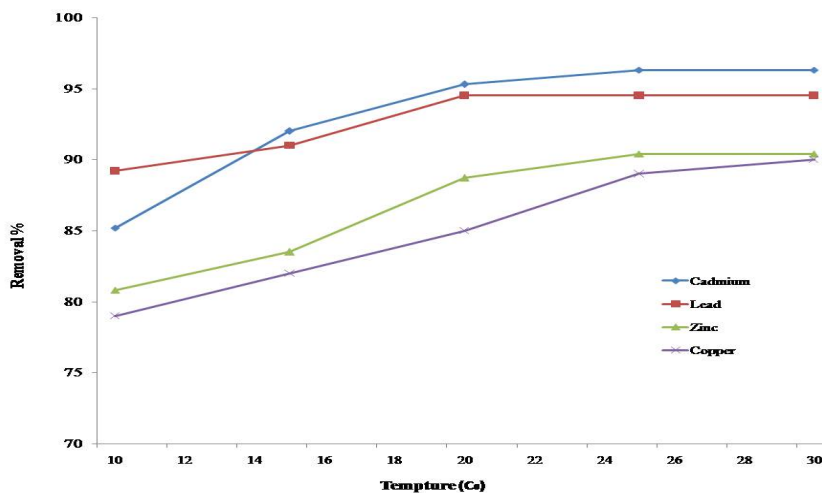
بررسی تاثیر وزن جاذب اصلاح شده در جذب فلزات: با افزایش وزن جلبک خشک شده اولوتریکس زوناتا میزان حذف فلزات افزایش یافت. به طوری که با افزایش وزن جاذب از ۱/۲ به ۱/۵ گرم میزان حذف



شکل شماره ۳. تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب و راندمان حذف فلزات (زمان تعادلی ۶۰ دقیقه، pH بهینه)

سرب و کادمیوم در دمای ۱۰ تا ۳۰ درجه سانتی گراد با غلظت ۱/۵ g/L از جاذب و زمان تماس تعادلی ۶۰ دقیقه به ترتیب ۱۱، ۹/۶، ۵/۳، ۱۱/۱ درصد افزایش یافت. (شکل شماره ۴)

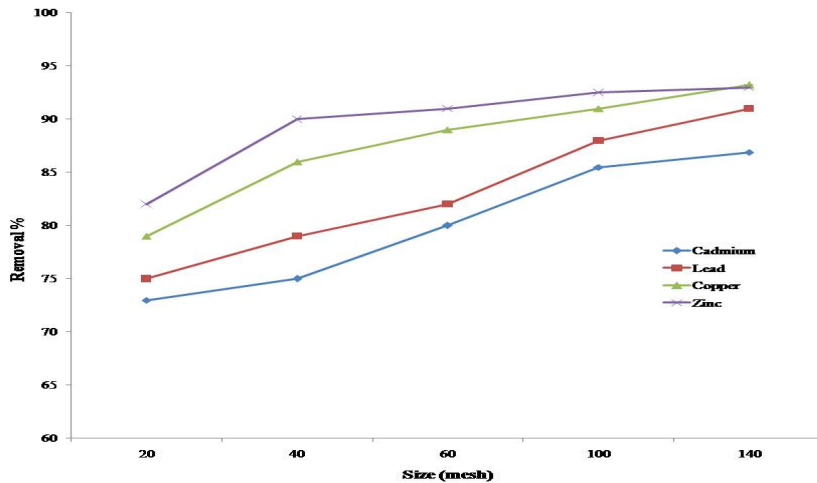
بررسی تاثیر دما در جذب فلزات سنگین بوسیله جلبک اولوتریکس زوناتا: با افزایش دما از ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتی گراد راندمان حذف فلزات افزایش یافت. در دمای ۲۰ تا ۳۰ درجه سانتی گراد به جز فلز مس این تغییرات ناچیز بود. میزان حذف فلزات مس، روی،



شکل شماره ۴. تاثیر درجه حرارت بر راندمان حذف فلزات در pH بهینه

مش ۱۴۰ میزان درصد حذف فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم با غلظت اولیه ۱۲۰ mg/L به ترتیب ۹۳، ۹۱، ۹۳/۵ و ۸۶/۹ درصد و برای مس ۲۰ میزان درصد حذف به ترتیب ۷۹، ۸۲، ۷۹، ۷۵ و ۷۳ درصد تحت شرایط pH و دمای بهینه مشاهده شد.

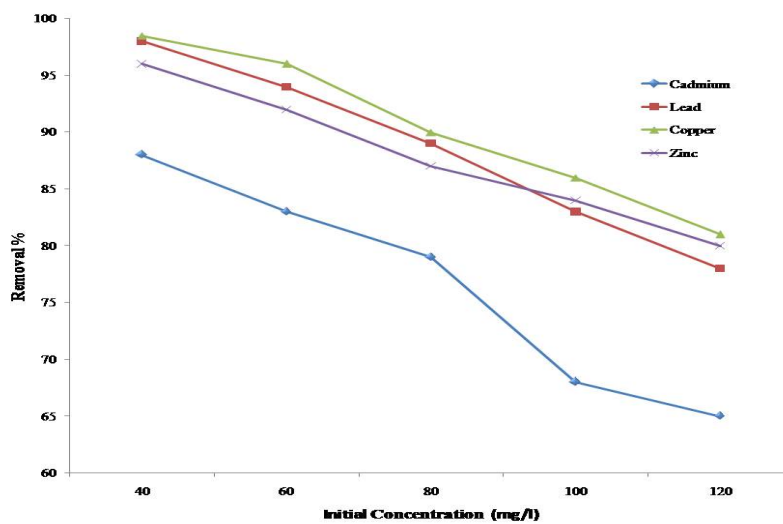
بررسی تاثیر اندازه جلبک خشک اولوتریکس زوناتا در جذب فلزات: نتایج حاصله از تاثیر اندازه ذرات جاذب بر ظرفیت جذب در شکل شماره ۵ نشان داده شده است. طبق نتایج حاصله با کاهش اندازه ذرات، میزان درصد حذف فلزات افزایش می یابد به طوری که در



شکل شماره ۵. تاثیر اندازه جاذب بر راندمان حذف فلزات (مقدار جاذب ۱/۵ g/L، زمان تعادلی ۶۰ دقیقه)

غلظت های ۴۰ تا ۱۲۰ mg/L میزان حذف فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به ترتیب ۱۷/۵، ۱۶، ۲۰، ۲۳ درصد کاهش یافت. (شکل شماره ۶)

بررسی تاثیر غلظت اولیه فلزات در میزان جذب؛ تحت شرایط زمان تماس تعادلی ۶۰ دقیقه، pH و دمای بهینه با افزایش غلظت اولیه فلزات راندمان حذف کاهش یافت به طوری که در



شکل شماره ۶. تاثیر غلظت اولیه فلزات بر راندمان حذف (مقدار جاذب ۱/۵ g/L)

موجود در توده جلبک زنده اولوتریکس زوناتا به ترتیب ۰/۱ - ۰/۲۵ - ۰/۳ - ۰/۱۵ میلی گرم در لیتر بود.

بررسی میزان فلزات سنگین در توده جلبک زنده اولوتریکس زوناتا؛ با توجه به نتایج به دست آمده مقدار فلزات سنگین مس، روی، سرب و کادمیوم

بحث و نتیجه گیری

با افزایش زمان تماس جاذب با محلول های حاوی فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم کارایی جذب افزایش یافت، دلیل این امر افزایش تماس و برخورد بیشتر میان جسم جاذب و فلزات بود که در زمان تعادلی ۶۰ دقیقه به دست آمد نتایج با مطالعه Chonjnacka و همکاران که در سال ۲۰۰۵ در لهستان انجام شد همخوانی داشت، (۱۸). جهت جلوگیری از رسوب هیدروکسید فلزات و عدم خطا در میزان قرائت جذب فلزات آزمایشات در pH های ۳ تا ۷ انجام گرفت، با افزایش pH از ۳ تا ۵ میزان جذب فلزات افزایش یافت و در pH های ۵ تا ۷ میزان جذب کاهش یافت، دلیل این امر کارایی بالای جذب جاذب های زیستی در محیط های اسیدی بوده که در این حالت یون های فلزی بر روی باندهای مشخص شده جاذب که دارای H+ است به خوبی جذب می گردند، این نتایج با مطالعه Nabizadeh و همکاران در سال ۲۰۰۵ که در ایران انجام شد، همخوانی داشت، (۱۷). مطابق نتایج به دست آمده (شکل شماره ۳) با افزایش وزن جاذب کارایی حذف فلزات افزایش ولی میزان جذب کاهش یافت. این امر ناشی از ترکیبات پلی ساکاریدی و فیبر مانند: موجود در دیواره سلولی جلبک ها، سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است که این تبعیت با ایزوترم های جذب و معادلات سینتیک مشخص می شود، (۱۹،۲۰). با توجه به نتایج به دست آمده رابطه معکوس خطی میان غلظت اولیه فلزات و درصد حذف، وجود دارد به طوری که با افزایش غلظت اولیه فلزات کارایی حذف فلزات کاهش یافت ($P < 0.05$) این امر به دلیل بیشتر بودن باندهای تبادل یونی در حالتی که غلظت اولیه فلزات کمتر باشد مرتبط است هم چنین با کاهش اندازه جاذب میزان جذب افزایش یافت، به دلیل اینکه در اندازه های کوچک تر، سطح تماس جاذب با فلز بیشتر شده، در نتیجه میزان جذب افزایش می یابد این نتایج با تحقیقی که توسط Kumar و همکاران در سال ۲۰۰۶ در هند انجام شد همخوانی دارد، (۱۹). هم چنین متناسب با نتایج مطالعه Ozer و همکاران (۲۰)، با

افزایش دما میزان جذب فلزات توسط اولوتریکس اصلاح شده افزایش یافت، به طوری که حداقل و حداکثر میزان جذب فلزات به ترتیب در دماهای ۱۰ و ۳۰ درجه سانتی گراد مشاهده شد علت این امر افزایش برهمکنش های یونی تشکیل کمپلکس های فعال میان یون های فلزی و ترکیبات پلی ساکاریدی همراه خاصیت انتخابی دیواره سلولی جلبک ها است که در دماهای بالاتر دیده می شود، (۲۱،۲۲). مقادیر q_m به دست آمده از مدل های لانگمویر (جدول شماره ۴) نشان دهنده میزان جذب یون های فلزی لازم برای تشکیل تک لایه ای می باشد که این مقدار در جذب سرب بالاتر از دیگر فلزات مس، روی و کادمیوم بود. این امر بیانگر این است که مقادیر بیشتری از فلز سرب برای تشکیل تک لایه لازم است به همین دلیل ظرفیت جذب سرب بالاتر از دیگر فلزات مس، روی و کادمیوم است، نتایج مشابه مطالعه Vitor و همکاران در سال ۲۰۰۸ در پرتغال بود، (۲۳). مقادیر K_f و n در مدل فروندلیچ نشاندهنده انرژی جذب می باشند، مطابق نتایج به دست آمده (جدول شماره ۳) بیشترین مقدار K_f مربوط به سرب و بیشترین مقدار n مربوط به جذب فلز کادمیوم بود. با توجه به مدل های لانگمویر در مطالعه حاضر مقادیر K_L در بهترین حالت جذب برای فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به ترتیب L/mg ۰/۰۹، ۰/۰۸، ۰/۰۲۸، ۰/۰۸۹ به دست آمد، بنابراین فلز مس نسبت به دیگر فلزات مورد مطالعه با انرژی بیشتری جذب جاذب اولوتریکس زونانا می شود، نتایج به دست آمده از مدل های فروندلیچ و لانگمویر در این مورد با هم مشابهت دارند ($R^2 = 0.921$). نتایج حاصل مطالعه سینتیک که جهت پیش بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل سازی فرایند انجام گرفت، نشان داده شد که سینتیک معادله درجه دوم بهترین مدل جهت تعیین سرعت واکنش با استفاده از این جاذب است، به طوری که در مدت زمان تعادلی ۶۰ دقیقه میزان حذف فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم به ترتیب ۹۷/۴، ۹۶/۲، ۹۵/۵، ۹۶/۵ درصد به دست آمد، در مطالعه ای که توسط Chen و همکاران در سال ۲۰۰۸ در چین جهت تعیین رفتار سینتیک جذب فلزات انجام گرفت، مشخص شد

زوناتا به عنوان جاذب زیستی در حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی فراهم شود.

سپاس گذاری

این طرح مورد حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان قرار گرفته و به انجام رسیده است. پژوهشگران از کمیته تحقیقات بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان که با تصویب این طرح راه را برای انجام مطالعه هموار نمودند سپاس گذاری می نمایند.

که جذب فلزات سنگین در محلول های آبی از منحنی سینتیک درجه دوم پیروی می کند، (۲۴). همان طور که پیداست ظرفیت جذب فلزات توسط اولوتریکس زوناتا بالا و با توجه به این که میزان ظرفیت جذب فلزات با استفاده از این جاذب بستگی زیادی به PH محلول، دما، غلظت اولیه یون فلزی، اندازه جاذب، زمان تماس و مقدار جاذب دارد لذا پیشنهاد می شود که جهت دستیابی به راندمان حذف بالاتر، بررسی حالت های بهینه متغیرهای فوق در مواقع استفاده از اولوتریکس

References

- 1-Inghui Y, Caoc Q. Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. J of Hazardous Materials 2009;163: 931-8.
- 2-Hmetsari A. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J of Hazardous Materials 2008;157:448-54.
- 3-Holan Z, Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. Biotechnology and Bioengineering 1994; 43:1001-9.
- 4-Hughes H, McLoughlin P. An investigation into the mechanisms of heavy metal binding by selected seaweed species in chemical and life sciences. Waterford Institute of technology 2007.pp.310-29.
- 5-Yum Q, Matheickal JT, Yin P, Kaewsarn P. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. Water Research 1999;33(6):1534-53.
- 6-Ngah W, Hanafiah M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents. Microchemical J 2008;99(10):3935-48.
- 7-Vitor G, Pvilar C. Copper removal by algae *Gelidium*, agar extraction algal waste and granulated algal waste: Kinetics and equilibrium. Bioresource Technology 2008; 99:750-62.
- 8-Bayramoglu G, Tuzun I, Celik G, Yilmaz M, Arica MY. Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads. Int J of Mineral Processing 2006;81(1):35-43.
- 9-Gupta V, Rastogi A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species Kinetics and equilibrium studies. J of Hazardous Materials 2008; 152:407-14.
- 10-Jalali R, Ghafourian H, Asef Y, Jdavarpanah S, Sepehr S. Removal and recovery of lead using onliving biomass of marine algae. J of Hazardous Materials 2002;92:253-62.
- 11-Vilar V, Boaventura C. Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. Process Biochemistry 2005;40(10):3267-75.
- 12-Gorge T, Franklin L, Burton H. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. 4th ed. McGraw: Hill New York; 2003.pp.272-466.
- 13-Romera E, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez ML, Munoz JA. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. Bioresource Technology 2007;98:3344-53.
- 14-Cucarella V, Renman G. Phosphorus Adsorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in Batch Experiments-a comparative study. J of Environmental Quality 2009;38(2): 381-92.
- 15-Rahmati MM, Rabbani P, Abdolalia A, Keshtkar AR. 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* 2011;185(1):401-7.
- 16-Sheng P. Biosorption of heavy metals by locally-derived marine macroalgae: equilibrium, kinetics and mechanisms, in chemical & biomolecular engineering. PhD Thesis. Singapore University 2010.
- 17-Nabizadeh R, Naddafi K. Kinetic and equilibrium studies of lead and cadmium biosorption from aqueous solutions by *Sargassum SSP* Biomass. *Iranian J of Environmental Health Science & Engineering* 2005;2:159-68.
- 18-Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere* 2005;59(1):75-84.
- 19-Kumar Y, King P, Prasad V. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp-a marine green algae. *J of Hazardous Materials* 2006;137(1):367-73.
- 20-Ozer D, Ozer A. Investigation of Zinc(II) adsorption on *Cladophora crispata* in a two- staged reactor. *Chem Technol. Biotechnol* 2008;45:410-16.
- 21-Kaewsarn P. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere* 2002;47(10):1081-5.
- 22-Sarı A, Tuzen M. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *J of Hazardous Materials* 2008;152:302-8.
- 23-Vitor J, Boaventura P. Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste. *J of Hazardous Materials* 2008;154:1173-82.
- 24-Chen Z, Ma W, Han M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): application of isotherm and kinetic models. *J of Hazardous Materials* 2008;155:327-33.

A Study of kinetics And Biosorption Isotherms of Heavy Metals By Algae *Ulothrix Zonata* from Industrial Wastewater

Malakootian M¹, Moussavi S GH², Toolabi A³

(Received: 22 Feb. 2011

Accepted: 6 Sep. 2011)

Abstract

Introduction: One of the effective technologies to remove heavy metals is to use bio-absorbents which are economical, easy to access, and conformed to environmental standards. The aim of this research was to study the biosorption level of copper, zinc, lead, and cadmium using *Ulothrix Zonata* Algae from industrial wastewater.

Materials & Methods: was a cross sectional investigation. Sampling was done from wastewater of battery-making, electroplating and copper industries of Kerman City. Initial levels of Copper, Zinc, Lead and Cadmium were measured by atomic absorption spectrometry. To determine the absorption level of such metals by *Ulothrix Zonata* absorbent, various amounts of absorbent (0.2, 0.4, 0.5, 1, 1.5 g) were exposed to the mentioned wastewater under different pHs (3, 4, 5, 6, 7), various temperatures (10, 15, 20, 25, 30 °C) and different exposure times (15, 30, 45, 60 and 80 min). Then, the absorption isotherms and kinetic modeling of metallic ions were determined on the absorbent based on testing Longmuir, Freundlich, and

first and second grade kinetics isotherm models.

Findings: Level of removing metals by *Ulothrix Zonata* absorbent was different. In optimum temperature 25 °C, optimum pH 4 for copper and lead metals, optimum pH 5 for zinc and cadmium metals, balanced contact time of 60 min and absorbent level of 1.5 g/L, removal level of copper, zinc, lead and cadmium was 98.2%, 96%, 98.4% and 94.7% respectively. The removal rate of lead was more than the other metals.

Discussion & Conclusion: Isotherm parameters showed that absorbent capacity for absorbing lead was higher, but absorption of copper and cadmium metals with energy height occurred. Concerning high absorption efficiency, *Ulothrix Zonata* algae can effectively be used to biosorption of heavy metals from industrial wastewater.

Keywords: Isotherm and Kinetic, heavy metals, *Ulothrix Zonata* Algae, industrial wastewater

1. Dept of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran (corresponding author)

2. Dept of Environmental Health, School of Medicine, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

3. Dept Environmental Health Engineering, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran