

## جذب زیستی فلزهای کادمیم و نیکل توسط جلبک *Cystoseira indica* به صورت خام و فراوری شده

پریسا ربانی<sup>۱</sup>، عاطفه عبدالعلی<sup>۱</sup>، محمد مهدی منتظر رحمتی<sup>۲\*</sup>، علی رضا کشتکار<sup>۳</sup> و رضا دباغ<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانش آموخته دانشکده مهندسی شیمی پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

<sup>۲</sup> استاد دانشکده مهندسی شیمی پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

<sup>۳</sup> عضو هیئت علمی پژوهشکده علوم هسته‌ای پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران

<sup>۴</sup> عضو هیئت علمی آزمایشگاه بیوتکنولوژی هسته‌ای پژوهشکده علوم هسته‌ای پژوهشگاه علوم و فنون

هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران

( / / , / / )

در این تحقیق، توانایی جلبک قهوه‌ای دریای عمان به نام *Cystoseira indica*، برای جذب تک جزئی فلز کادمیم (II) و نیکل (II) از محلول‌های آبی در شرایط ناپیوسته، مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت جذب این جلبک، به شدت متأثر از pH محلول بود؛ به طوری که با افزایش pH محلول، جذب فلز افزایش یافت. علاوه بر pH، اثر فراوری شیمیایی با فرمالدهید، گلوآرالدهید، کلرید کلسیم، اسید هیدروکلریک و پلی اتیلن ایمین بر روی جذب یون‌های Cd(II) و Ni(II) از محلول آبی بررسی شد و مشخص گردید که جلبک *Cystoseira indica* که با فرمالدهید، فراوری شده بود، در pH بهینه ۵/۵ و ۶/۰ بیشترین میزان جذب را دارد که مقدار آن به ترتیب ۱۹/۴۲ mg/g و ۱۰/۰۶ است. معادله سرعت شبه درجه دوم برای کادمیم و نیکل، به ترتیب با ثابت سرعت  $3.79 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  و  $4.32 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  سینتیک جذب را به خوبی توصیف کرد. برای تشریح تعادل جذب، از مدل‌های ایزوترم دو پارامتری، به صورت خطی استفاده شد. نتایج نشان می‌دهند که ایزوترم لانگمویر برای هر دو فلز، بهتر از سایر مدل‌ها توانست داده‌های آزمایشی را برازش کند. مقدار  $R^2$  مربوط به معادله لانگمویر برای جذب هر دو فلز کادمیم و نیکل، ۰/۹۸ به دست آمد. بیشترین مقدار جذب از این معادله برای کادمیم و نیکل به ترتیب برابر ۲۶/۳۲ mg/g و ۲۰/۴۸ و ضریب b برابر ۰/۰۰۲ L/mg و ۰/۰۱۷ محاسبه شد.

(II) (II)

واژه های کلیدی:

### مقدمه

شده است [۳ و ۲]. افزایش غلظت نیکل در پساب‌ها و آب‌های آشامیدنی، بر روی اندام‌های مختلف انسان از جمله ریه، کلیه و دستگاه گوارشی، تاثیر سوء می‌گذارد که می‌توان به آلرژی‌های شدید پوستی، مرگ جنین، کاهش قدرت سیستم ایمنی بدن، کاهش وزن و سرطان ریه و سینوس‌های بینی، اشاره کرد. از آن‌جا که فلزات سنگین در طبیعت از بین نمی‌روند، نیاز به تکنولوژی‌هایی است که آن‌ها را حذف و از پساب جدا کند. در حال حاضر، روش‌هایی مثل رسوب شیمیایی، تبخیر، جذب و تبادل یونی، برای تصفیه جریان‌های پساب حاوی فلز سنگین به‌کار می‌روند؛ اما این روش‌ها، وقتی غلظت مجاز فلز سنگین در پساب کم باشد (کم تر از ۱ mg/L) مؤثر نبوده و بسیار گران هستند [۴ و ۵].

جذب زیستی فلزات سنگین، یک تکنولوژی نسبتاً

ورود مقادیر زیادی از فلزات سنگین به محیط زیست، منجر به مشکلات زیادی شده است. کادمیم و نیکل که کاربرد گسترده‌ای در صنعت دارند و در مقادیر کم، سمی هستند، از مهم‌ترین فلزات سنگین در ایجاد این مشکلات هستند که از طریق پساب‌های فرایندهای صنعتی به محیط زیست وارد می‌شوند. مصارف صنعتی آن‌ها در آب‌کاری، رنگ‌رزی، تولید پلاستیک و آلیاژهای فلزی، سرامیک و باتری‌های کادمیم- نقره در حال گسترش است؛ به طوری که تجمع آن‌ها در محیط زیست، تهدید جدی برای سلامتی بشر، محسوب می‌شود [۱]. طبق گزارش وزارت بهداشت ایالت متحده، شواهد کافی برای سرطان‌زایی کادمیم و ترکیب‌های آن در انسان وجود دارد؛ از عوارض ناشی از تماس مستقیم با این فلز، اختلال در عملکرد کلیه و استخوان و سرطان کبد و خون، گزارش

کلرید کلسیم و اسید هیدروکلریک نیز باعث افزودن و تقویت سایت‌های فعال و استحکام سطحی جاذب زیستی می‌شوند [۸]. همچنین، پلی اتیلن ایمین، به علت داشتن گروه‌های آمین زیاد، مانع کی‌لیت شدن فلزات می‌شود [۹]. هرچند گلوآرالدهید و فرمالدهید سمی اند، اما به خاطر مزیت‌های گفته شده و سهولت دفن جاذب جامد آلوده با حجم کمتر، در فرایند جذب زیستی استفاده می‌شوند.

برای تهیه محلول‌های بافر جهت تنظیم pH در طول آزمایش‌ها از محلول‌های ۰/۱ M پتاسیم هیدروژن فتالات، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک استفاده شد. آزمایش‌ها در pH های ۷/۰-۲/۵ انجام شد. محلول‌های بافر، با مخلوط کردن حجم‌های مشخصی از محلول‌های گفته شده، تهیه شد [۲۰].

جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica* که از سواحل دریای عمان جمع آوری شده بود، در محل، با آب آشامیدنی شسته شده و به مدت چهل و هشت ساعت در معرض نور آفتاب، خشک شد. این جلبک، در آزمایشگاه به کمک آسیاب، خرد شده و با الک (RETSCH AS-200) به ذراتی با اندازه متوسط ۱-۰/۵ mm، دانه‌بندی شد. سپس با آب دوبار تقطیر شده، شسته و مدت یک شبانه روز در دمای ۸۰°C خشک شد.

پس از خشک شدن، جلبک به هم می‌چسبد و ذرات بزرگتری ایجاد می‌شود که این امر به دلیل وجود اسیدهای آلژینات در جلبک و خاصیت چسبندگی‌اش است. بنابراین، لازم است جلبک‌ها بعد از خشک شدن، کامل، دوباره با همان دستگاه الک، به همان اندازه قبل، دانه‌بندی شوند. برای تهیه جلبک فراوری شده با کلرید کلسیم ۰/۱ M، اسید هیدروکلریک ۰/۱ M، فرمالدهید ۱۰٪ و گلوآرالدهید ۱۰٪، ۱۰ گرم از جلبک در یک لیتر از هر یک از این محلول‌ها ریخته شد و مدت یک ساعت در همزن دورانی با دور ۱۰۰rpm در دمای محیط، به هم زده شد. سپس محلول‌ها از صافی عبور داده شده و با دو لیتر آب دوبار تقطیر، شسته شده و بعد، به مدت یک شبانه روز در دمای ۶۰°C، خشک شدند. جلبک خشک شده با همان دستگاه الک، دانه‌بندی شده و در آزمایش‌های ناپیوسته، مورد استفاده قرار گرفت [۹].

جدید برای تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی است و هدف از آن، حذف فلزات سمی و پاک‌سازی محیط زیست و همچنین بازیافت فلزات با ارزش است.

از مزایای مهم تکنولوژی جذب زیستی، می‌توان به مؤثر بودن آن در کاهش غلظت یون‌های فلز سنگین به مقادیر بسیار پایین، قابلیت تولید مجدد جاذب، عدم تولید لجن، امکان بازیافت فلز و استفاده از مواد جاذب زیستی ارزان مثل جلبک طبیعی که به وفور یافت می‌شوند، اشاره کرد [۶].

هدف از این مطالعه، جداسازی یون‌های کادمیم (II) و نیکل (II) توسط جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica* بررسی اثر فراوری شیمیایی بر روی میزان جذب، و مقایسه عملکرد جلبک خام با جلبک فراوری شده با استفاده از پنج ماده فرمالدهید، گلوآرالدهید، کلرید کلسیم، اسید هیدروکلریک و پلی اتیلن ایمین، است. اثر پارامتر pH، روی جذب زیستی، مطالعه و از داده‌های مربوط به اثر زمان تماس، سینتیک جذب با استفاده از معادلات سرعت درجه اول و درجه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای، بررسی شد. همچنین، مدل‌های ایزوترم جذب دو پارامتری (لانگمویر<sup>۱</sup>، فرویندلیش<sup>۲</sup>، تمکین<sup>۳</sup>، فلوری-هاگینز<sup>۴</sup> و دوینین-رادوشکوویچ<sup>۵</sup>) برای مدل‌سازی میزان جذب کادمیم و نیکل توسط جلبک نام‌برده، استفاده شد.

## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی و آماده‌سازی جلبک

برای تهیه محلول‌های حاوی یون کادمیم (II) و نیکل (II)، از نمک‌های  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  و  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  استفاده شد. محلول مادر<sup>۶</sup> با غلظت ۲۵۰۰ ppm از یون‌های این فلزها، با حل کردن نمک‌های مذکور در آب دیونیزه، تهیه شد. برای تهیه محلول‌هایی با غلظت‌های مشخص از یون‌های فلزی، محلول اولیه با مقدار کافی از آب دیونیزه، رقیق سازی شد. برای تهیه محلول‌های لازم جهت فراوری شیمیایی جلبک، از فرمالدهید (FA) ۱۰٪، گلوآرالدهید (GA) ۱۰٪، پلی اتیلن ایمین (PEI)، کلرید کلسیم ۰/۱ M و اسید هیدروکلریک ۰/۱ M استفاده شد.

فراوری شیمیایی توسط فرمالدهید و گلوآرالدهید باعث بهبود سطحی جاذب زیستی می‌شود و به طور مشخص از استخراج جامد-مایع آلی<sup>۷</sup>، جلوگیری می‌کند.

خطاها<sup>۱۱</sup> (RMSE) و آزمون کای - دو<sup>۱۲</sup> ( $\chi^2$ ) برای تخمین مناسب بودن برازش، مورد استفاده قرار گرفت. RMSE به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{m-2} \sum_{i=1}^m (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2} \quad (2)$$

که در این معادله  $q_{i,exp}$  میزان جذب به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی و  $q_{i,cal}$  میزان جذب محاسبه شده از ایزوترم مربوط است.  $m$  تعداد نمونه‌هایی است که برای جذب زیستی، آزمایش شده‌اند. کمترین مقدار RMSE نشان دهنده بهترین نمودار برازش است [۱۴].

مقدار خطا از آزمون  $\chi^2$  از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۴]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(q_{i,exp} - q_{i,cal})^2}{q_{i,cal}} \quad (3)$$

هرچه  $\chi^2$  عدد کوچک‌تری باشد، نشان دهنده این است که نتایج محاسبه شده از مدل، به نتایج آزمایشگاهی نزدیک تر است [۱۴].

## نتایج و بحث

### اثر pH

یکی از پارامترهای مهم که در جذب زیستی فلزها تاثیر قابل ملاحظه‌ای می‌گذارد، pH اولیه محلول است. اثر pH، روی جذب فلزات توسط جلبک، مورد مطالعه قرار گرفته است و نتایج حاصل، حاکی از آن است که pHهای خیلی پایین و خیلی بالا منجر به کاهش میزان جذب می‌شوند [۳].

جذب کادمیم و نیکل با استفاده از جلبک قهوه‌ای *C. indica* به عنوان تابعی از pH محلول، مطالعه شد. برای غربال‌گری و انتخاب جذب بهینه، آزمایش‌ها در pHهای ۲/۵، ۴/۰ و ۶/۰ (نیکل) و ۲/۵، ۴/۰ و ۵/۵ (کادمیم) انجام شد و مشخص شد که بالاترین جذب در مورد جلبک‌های خام و فراوری‌شده برای کادمیم و نیکل به ترتیب در pH معادل ۵/۵ و ۶/۰ رخ داد و برای دو فلز، بیش‌ترین مقدار جذب در مورد جلبک *C. indica* که با فرمالدهید فراوری‌شده به دست آمد.

نتایج، در جدول (۱) ارائه شده است. از آن جایی که یون‌های نیکل و کادمیم دو ظرفیتی هستند، برای جذب، نیاز به تعویض با یک یون دو ظرفیتی یا جانشین شدن با دو یون تک ظرفیتی است که روی دو سایت

برای تهیه جلبک فراوری شده با پلی اتیلن ایمین، ۵ گرم از جلبک خشک شده در معرض آفتاب به  $6 \text{ cm}^3$  از محلول  $2/5 \text{ M}$  پلی اتیلن ایمین، اضافه شد. این مخلوط مدت سی دقیقه در دمای اتاق به آرامی تکان داده شد و بعد به مدت ۲ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$ ، خشک گردید. سپس  $6 \text{ cm}^3$  از محلول گلو تار آلدهید  $1/25 \text{ M}$  به صورت قطره‌ای، به جلبک خشک شده اضافه شد و ۵ ساعت برای انجام واکنش، به آن، زمان داده شد. سپس، جلبک‌ها با آب دوبار تقطیر شده، شسته شده و مدت یک شبانه‌روز در دمای  $80^\circ\text{C}$  خشک شدند. جلبک خشک شده به اندازه متوسط  $1 - 0/5 \text{ mm}$  دانه‌بندی شده و در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۱۰ و ۹].

### آزمایش‌های ناپیوسته

آزمایش‌ها در ارلن مایرهای ۱۰۰ میلی‌لیتری که حاوی ۳۰ میلی‌لیتر محلول نیترات کادمیم با غلظت مشخص، محلول بافر مناسب و زیست جاذب به میزان ۲ گرم بر لیتر [۱۱] بود، در دستگاه شیکر انکوباتور<sup>۹</sup> (INFORS multitron) با سرعت هم زدن  $150 \text{ rpm}$  و مدت ۲ ساعت انجام شد [۱۲ و ۱۳].

سپس محتویات ارلن‌ها از صافی عبور داده شد. برای جداسازی کامل محلول از جلبک از دستگاه سانتریفوژ (Sigma 203) با سرعت  $4000 \text{ rpm}$  و به مدت پانزده دقیقه استفاده شد [۱۳]. سپس، نمونه‌ها بدون رقیق سازی، برای آنالیز فرستاده شد. برای یافتن غلظت دقیق کادمیم در محلول‌ها از دستگاه ICP - OES<sup>۱۰</sup> استفاده شد.

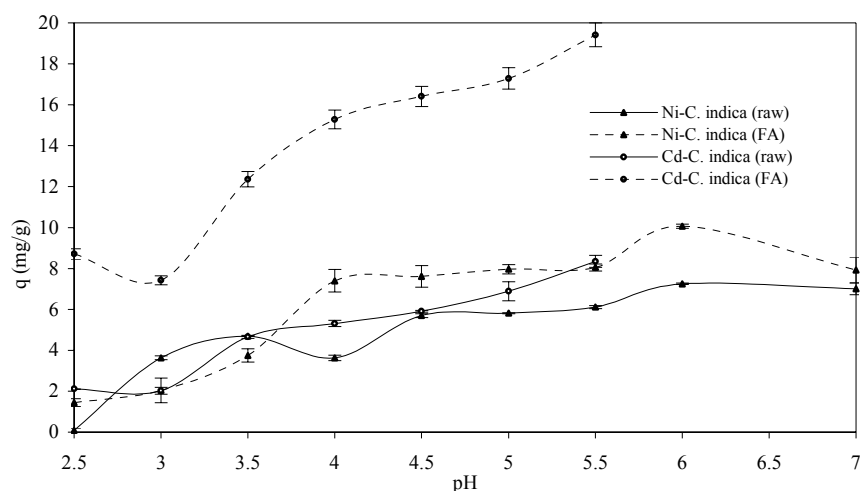
مقدار جذب یون‌های فلزی یا ظرفیت جذب بر حسب  $\text{mg/g}$  که با  $q$  نشان داده می‌شود، از معادله زیر محاسبه شد [۶]:

$$q = V \frac{C_i - C_f}{m} \quad (1)$$

$C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی فلز در محلول بر حسب  $\text{mg/L}$ ،  $V$  حجم محلول بر حسب  $\text{mL}$  و  $m$  جرم جلبک استفاده شده بر حسب  $\text{gr}$  در نظر گرفته شدند. برای یافتن بهترین ایزوترم، از روش‌های آنالیز خطا برای بررسی نتایج تجربی استفاده شد. تابع‌های خطا نشان می‌دهند که نتایج تجربی، چه اندازه با نمودارهای برازش مطابقت دارند. ضریب همبستگی ( $R^2$ )، جذر متوسط مربع

جدول ۱: مقایسه جذب زیستی یون‌های Cd(II) و Ni(II) توسط جلبک قهوه‌ای *C. indica* خام و فراوری شده در مقادیر مختلف pH (غلظت اولیه ۰/۵mmol/L، غلظت جاذب ۲g/L، دما ۲۵°C، زمان تماس ۲ ساعت).

Brown algae	Chemical modifier	q (mg/g)					
		Cd(II)			Ni(II)		
		pH					
		۲/۵	۴/۰	۵/۵	۲/۵	۴/۰	۶/۰
<i>C. indica</i>	Raw	۲/۱۲	۵/۳۱	۸/۳۵	۰/۰۹	۳/۶۳	۷/۰۰
	FA	۸/۷۱	۱۵/۲۹	۱۹/۴۲	۱/۴۴	۷/۳۹	۱۰/۰۶
	GA	۱۱/۲۹	۱۵/۳۱	۱۷/۷۴	۲/۵۶	۳/۵۴	۹/۰۳
	CaCl <sub>2</sub>	۱۳/۹۸	۱۵/۹۹	۱۸/۹۲	۲/۳۵	۳/۴۶	۷/۳۵
	PEI	۴/۴۵	۴/۷۹	۶/۷۹	۶/۷۷	۶/۰۷	۸/۹۹
	HCl	۳/۷۰	۱۰/۳۸	۱۲/۷۲	۷/۴۲	۷/۶۷	۹/۳۲



شکل ۱: اثر pH اولیه محلول، بر روی میزان جذب جلبک *Cystoseira indica* در دو حالت خام و فراوری شده با فرمالدهید.

شکل (۱) مقایسه عملکرد جلبک *C. indica* در حالت خام و فراوری شده با FA در pHهای مختلف را نشان می‌دهد. در این‌جا لازم به ذکر است که به علت جذب بالای جلبک *C. indica* در حالت فراوری شده با فرمالدهید، بقیه عوامل موثر بر جذب، فقط بر روی این جاذب بررسی شد. مطالعات مشابه در مورد جذب زیستی کادمیم و نیکل، نشان می‌دهد که pH بهینه، با نتایج مطالعه حاضر هم‌خوانی دارد [۱۶ و ۱۵ و ۱۳].

#### مدل‌های ایزوترم جذب زیستی

مدل‌های ایزوترم، نتایج آزمایشی را در قالب فرمول‌های کاربردی با پارامترهای مفید درمی‌آورد؛ به طوری که در طراحی‌ها به راحتی قابل استفاده باشند. به عبارت دیگر، ایزوترم جذب نموداری از میزان جذب

مجاور هستند و اگر این دو سایت، از هم فاصله داشته باشند امکان این جانشینی وجود ندارد.

به عبارت بهتر، در pHهای پایین، برخی از سایت‌های پیوندی، در دسترس یون‌های فلزی نیستند. از طرفی، در pHهای پایین، یون‌های  $H_3O^+$  موجود در محیط، رقابتی برای کاتیون‌های موجود در محلول، برای اشغال سایت‌های پیوندی به حساب می‌آیند. با افزایش pH، جذب نیز افزایش می‌یابد؛ که می‌توان گفت در این محدوده (اسیدی و نزدیک خنثی) اکثر فلزات، به صورت کاتیون‌های محلول و آزاد برای جذب در دسترس قرار دارند [۴].

در مجموع، طبق نتایج به دست آمده، تغییرات pH، روند مشابهی در مورد جلبک‌های خام و فراوری شده دارد و فراوری شیمیایی، تاثیری بر pH بهینه ندارد.

که  $b_{Te}$ ، ثابت تمکین است و با واحد ژول بر مول بیان می‌شود و با گرمای جذب، رابطه دارد.  $a_{Te}$  ثابت ایزوترم تمکین با واحد لیتر بر گرم،  $R$  ثابت جهانی گازها ( $J / \text{mol.K}$ ) و  $T$  دمای مطلق بر مبنای کلون است.

### ایزوترم دوبینین - رادشکوچ

در این ایزوترم فرض شد که مشخصه‌های منحنی جذب با ساختار متخلخل جاذب، در ارتباط است. معادله آن به شکل زیر است [۱۴]:

$$q_e = q_{DR} \exp(-B_{DR} \varepsilon_{DR}^2) \quad (۸)$$

$$\varepsilon_{DR} = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

که  $q_{DR}$  و  $B_{DR}$ ، ثابت‌های مدل دوبینین-رادشکوچ هستند که به ترتیب با واحدهای میلی‌گرم بر گرم و مجذور مول بر مجذور کیلوژول بیان می‌شوند.  $\varepsilon_{DR}$  پتانسیل پولانی<sup>۱۳</sup> است. از مزایای این ایزوترم، عدم وابستگی به دما است [۱۴].

### ایزوترم فلوری - هاگینز

مدل فلوری - هاگینز، برای محاسبه درجه پوشش سطحی جذب شونده روی جاذب به کار می‌رود [۱۴]. این ایزوترم به صورت زیر است:

$$\log \frac{\theta}{C_i} = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1-\theta) \quad (۹)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_i}$$

که  $\theta$  درجه پوشش سطح،  $K_{FH}$  ثابت تعادل و  $n_{FH}$  نمای این مدل است. ثابت تعادل  $K_{FH}$  برای محاسبه انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، در رابطه زیر به کار می‌رود:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{FH} \quad (۱۰)$$

برای این که فرایند جذب زیستی به صورت خود به خودی امکان پذیر باشد، مقدار  $\Delta G^\circ$  باید منفی باشد. مدل فلوری - هاگینز، رابطه‌ای بین میزان جذب و غلظت تعادلی مشخص نمی‌کند؛ اما بیان کننده رابطه غلظت اولیه و تعادلی هست. از مدل‌سازی خطی این ایزوترم، طبق معادله (۱۰)، انرژی آزاد گیبس مقداری مثبت به دست آمد که نشان می‌دهد این مدل نمی‌تواند داده‌های تجربی را به خوبی برازش کند. به همین دلیل، پارامترهای آن در جدول (۲) ارائه نشده است. هر یک از مدل‌ها دارای دو پارامتر است که این پارامترها با برازش خطی بر

( $q_e$ ) و غلظت تعادلی فلز ( $C_e$ ) است. مدل‌های ایزوترم جذب تعادلی دو پارامتری، شامل ایزوترم‌های لانگمویر، فرویندلیش، تمکین، دوبینین - رادشکوچ و فلوری - هاگینز هستند.

### مدل لانگمویر

شکل کلی معادله لانگمویر به صورت زیر است [۶]:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (۴)$$

در این مدل،  $q_{\max}$  بیانگر تعداد کل سایت‌های جاذب زیستی است که برای پیوند با فلزات در دسترس هستند. پارامتر  $q_e$  بیانگر تعداد سایت‌های پیوندی واقعی است که از جذب شونده، اشغال شده است.  $b$  ثابت تعادل جذب و نشان دهنده میل ترکیبی جاذب با جذب شونده است. فرم خطی معادله لانگمویر به شکل زیر است:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (۵)$$

مدل لانگمویر برای تخمین میزان بیشینه جذب به کار می‌رود که مقدار آن را نمی‌توان در آزمایش‌ها به دست آورد.

### مدل فرویندلیش

رابطه فرویندلیش، یک رابطه تجربی است که برعکس مدل لانگمویر، بیشینه ظرفیت جاذب را مشخص نمی‌کند و به همین علت، فقط در غلظت‌های پایین تا متوسط کاربرد دارد. فرم خطی مدل فرویندلیش که یک معادله لگاریتمی است، به صورت زیر است [۱۸]:

$$\log q_e = \log k_F + 1/n_F \log C_e \quad (۶)$$

که  $K_F$  ثابت آن و  $n_F$  معکوس توان فرویندلیش هستند و به ترتیب، ظرفیت و شدت جذب را نشان می‌دهند [۱۸].

### ایزوترم تمکین

فرضیه اولیه این مدل، بر این اساس است که گرمای جذب، به دلیل اثر متقابلی که جاذب و جذب شونده روی هم دارند، در لایه‌های مختلف جذب برای همه مولکول‌ها، به طور خطی، پایین می‌آید [۱۴]. این معادله عموماً به شکل زیر استفاده می‌شود:

$$q_e = \frac{RT}{b_{Te}} \ln(a_{Te} C_e) \quad (۷)$$

شبه درجه اول که مدل Lagergren هم نامیده می‌شود، فرض می‌شود که سرعت اشغال سایت‌های جذب، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده است [۱۸]:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

در این معادله،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب میزان جذب فلز در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $mg/g$  بوده و  $K_1$  ثابت سرعت واکنش درجه اول بر حسب  $min^{-1}$  است. با انتگرال‌گیری از معادله (۱۱) و اعمال شرط اولیه  $q(0) = 0$ ، معادله (۱۲) به دست می‌آید:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (12)$$

از برازش خطی این معادله بر داده‌های آزمایشی، می‌توان مقدار  $q_e$  و  $K_1$  را به دست آورد. برای به دست آوردن نقاط، مقدار  $q_e$  از اطلاعات آزمایشی برای کادمیم و نیکل به ترتیب برابر  $3/80 mg/g$  و  $11/65$  به دست آمد.

اطلاعات تجربی، به دست آمده‌اند. از نتایج جدول (۲) مشاهده می‌شود که در بین مدل‌های دو پارامتری، ایزوترم لانگمویر دارای  $R^2$  بیشتر و RMSE و  $\chi^2$  کمتر نسبت به بقیه ایزوترم‌ها است. بنابراین بهتر از بقیه ایزوترم‌ها قادر است نتایج تجربی مربوط به جذب زیستی کادمیم و نیکل را برازش نماید، که این برازش بهتر، احتمالاً به دلیل آن است که جذب زیستی، تک لایه‌ای است. مطالعات پیشین، نشان می‌دهند که تقریباً در همه موارد مربوط به ایزوترم‌های دوپارامتری جذب زیستی، مدل لانگمویر بهترین برازش را دارد [۳ و ۱۴ و ۱۸].

### سینتیک جذب

سینتیک جذب، برای بررسی مکانیسم کنترل کننده در فرایند جذب زیستی مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی به کار می‌رود. متداول‌ترین این مدل‌ها، مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند [۱۸ و ۱۹]. در مدل

جدول ۲: پارامترهای مدل‌های دوپارامتری در جذب کادمیم و نیکل توسط جلبک *C. indica* فراوری شده با فرمالدهید.

مدل‌های دو پارامتری			
Ni(II)	Cd(II)	$q_{max} (mg/g)$	لانگمویر
۲۰/۴۸	۲۶/۳۲	$b (L/mg)$	
۰/۰۱۷	۰/۰۰۲	$R^2$	
۰/۹۸	۰/۹۸	RMSE	
۲/۴۸	۱۰/۴۹	$\chi^2$	
۳/۵۴	۳۲/۲۱	$K_F (L/g)$	فرویندلیش
۰/۳۶	۰/۲۷	$n_F$	
۲/۶۱	۳/۹۳	$R^2$	
۰/۹۳	۰/۴	RMSE	
۱۱/۹۴	۱۰/۳۱	$\chi^2$	
۴۶/۶۳	۲۱۹/۹۳	$b_{Te} (J/mol)$	تمکین
۱/۱۲	۰/۰۱۱	$a_{Te} (L/g)$	
۲۹۲/۶۸	۰/۹۹	$R^2$	
۰/۹۱	۰/۶۹	RMSE	
۲۴/۰۵	۹۸/۵۲	$\chi^2$	
۳۵۱/۹۱	۴۸۱/۶۴	$q_{DR} (mg/g)$	دوبینین-رادشکوچ
۲۱/۱۵	۳۱/۰۸	$B_{DR}$	
۰/۰۰۷	۰/۰۰۰۳	$R^2$	
۰/۸۸	۰/۸۵	RMSE	
۴/۸۱	۳۶/۵۷	$\chi^2$	
۵/۳۹	۷۴۸/۳۲		

جدول ۳: مقایسه بین پارامترهای سرعت جذب مدل های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای.

فلز	آزمایش $q_{exp}$ (mg/g)	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم			مدل نفوذ درون ذره‌ای		
		$q_e$ (mg/g)	$K_1$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ ( $\times 10^{-3}$ )	$R^2$	$K_p$	C	$R^2$
Cd(II)	۳/۸۰	۵/۶۲	۰/۰۳	۰/۹۴	۴/۲۲	۳/۷۹	۰/۹۹	۰/۰۹	۱/۵۷	۰/۵۵
Ni(II)	۱۱/۶۵	۵/۷۳	۰/۰۲	۰/۸۳	۱۱/۶۷	۴/۳۲	۰/۹۹	۰/۱۸	۷/۰۷	۰/۳۵

را توسط جلبک *C. indica* فراوری شده با فرمالدهید شبه درجه دوم فرض کرد که این نتایج، در بسیاری از تحقیقات مشابه، مشاهده می‌شود [۱۷ و ۱۸ و ۱۹].

### نتیجه‌گیری

با بررسی اثر pH، مشخص شد که ظرفیت جذب، به شدت به pH محیط وابسته است و میزان pH بهینه برای جلبک *Cystoseira indica* به صورت خام و فراوری شده برای کادمیم و نیکل به ترتیب معادل ۵/۵ و ۶/۰ به دست آمد و فرآوری شیمیایی، تاثیری بر pH بهینه نگذاشت. اثر فرآوری شیمیایی نشان داد که جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica* در حالتی که با فرمالدهید ۱۰٪ فرآوری شده باشد، بالاترین مقدار فلز را جذب می‌کند. میزان جذب کادمیم و نیکل بر روی ۲ g/L از این جاذب زیستی از محلولی با غلظت اولیه ۰/۵ mmol/L با زمان تماس دو ساعت و دمای ۲۵°C، به ترتیب برابر mg/g ۱۹/۴۲ و ۱۰/۰۶ به دست آمد. بررسی سینتیک جذب فلز، توسط این جاذب نشان داد که داده‌های تجربی هر دو فلز، با مدل سینتیکی شبه درجه دوم، بهتر از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و نفوذ درون ذره‌ای برازش شد. مقدار ثابت تعادلی واکنش شبه درجه دوم برای کادمیم و نیکل به ترتیب برابر با  $3/79 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  و  $4/32 \times 10^{-2}$  محاسبه شد و مقدار جذب تعادلی به دست آمده از آزمایش‌ها و مقدار محاسبه شده توسط مدل سینتیکی، به هم نزدیک بودند. در میان مدل‌های ایزوترم دو پارامتری، مدل ایزوترم لانگمویر، بهتر از بقیه ( $R^2=0/98$ ) جذب زیستی را تخمین زد و حداکثر مقدار جذب کادمیم و نیکل که از مدل لانگمویر به دست آمد، به ترتیب معادل  $26/32 \text{ mg/g}$  و  $20/48$  بود. مقدار b در مدل ایزوترم لانگمویر برای کادمیم و نیکل به ترتیب برابر با L/mg ۰/۰۲ و ۰/۰۱۷ محاسبه شد.

در مدل شبه درجه دوم، فرض می‌شود که سرعت اشغال سایت‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده است [۱۹]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

که در آن  $K_2$  ثابت سرعت واکنش درجه دوم بر حسب g/mg.min است. با انتگرال‌گیری از معادله (۱۳) و اعمال شرط اولیه  $q(0) = 0$ ، معادله (۱۴) به دست می‌آید:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (14)$$

معادله (۱۴) معمولاً به شکل خطی زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

با رسم نقاط  $t/q_t$  بر حسب t که از داده‌های آزمایشی به دست آمده‌اند، مقدار  $q_e$  و  $K_2$  را می‌توان از شیب و عرض از مبدا خط حاصل، تعیین کرد. مدل نفوذ درون ذره‌ای به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۹]:

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (16)$$

$K_p$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و C ثابت جذب است که از برازش خطی داده‌های آزمایشی  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  به دست می‌آیند. برای بررسی مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای، باید نمودار خطی  $q_t$  بر حسب  $t^{1/2}$  رسم شود و با تعیین معادله خط و میزان ضریب همبستگی، مقدار ثابت‌های  $K_p$  و C به دست آید. در جدول ۳ مقدار ثابت‌های سرعت و  $q_e$  حاصل از برازش خطی مدل‌های سینتیکی، نشان داده شده است. می‌توان نتیجه گرفت که معادله سرعت شبه درجه دوم با ثابت سرعت  $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$   $3/79 \times 10^{-2}$  و  $4/32 \times 10^{-2}$  به ترتیب برای کادمیم و نیکل با ضریب همبستگی ۰/۹۹ برای هر دو فلز، سینتیک جذب را به خوبی توصیف می‌کند. همچنین مقدار  $q_e$  که از سینتیک درجه دوم به دست آمده است به  $q_e$  تجربی، نزدیک است. بنابراین می‌توان سینتیک جذب کادمیم (II)

- 1 - Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R. and Sastre de Vicente, M.E. (2005). "Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae." *Bioresour. Technol.*, Vol. 96, PP. 1796-1803.
- 2 - Sari, A. and Tuzen, M. (2008). "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies." *J. Hazard. Mater.*, Vol. 157, PP. 448-454.
- 3 - Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P. and Hong, L. (2004). "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms." *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 275, PP. 131-141.
- 4 - Esteves, A.J.P., Valdman, E. and Leite, S.G.F. (2000). "Repeated removal of cadmium and zinc from an industrial effluent by waste biomass *Sargassum* sp." *Biotechnol. Lett.*, Vol. 22, PP. 499-502.
- 5 - Kaewsarn, P. and Yu, Q. (2001). "Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp." *Environ. Pollut.*, Vol. 112, PP. 209-213.
- 6 - Herrero, R., Cordero, B., Lodeiro, P., Rey-Castro, C. and Sastre de Vicente, M.E. (2006). "Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp." *Mar. Chem.*, Vol. 99, PP. 106-116.
- 7 - Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., (2005). "Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies." *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 44, PP. 53-59.
- 8 - Yang, L., Chen, P., (2007). "Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *sargassum* sp." *Bioresour. Technol.*, Vol. 99, PP. 297-307.
- 9 - Deng, S. and Ting, Y.P. (2005). "Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II)." *Water Res.*, Vol. 39, PP. 2167-2177.
- 10 - Leusch, A., Holan, Z.R. and Volesky, B. (1995). "Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of marine algae." *Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 62, PP. 279-288.
- 11 - Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E.S. and Yucel, N. (2005). "Adsorption of Cd(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment." *J. Hazard. Mater.*, Vol. B126, PP. 96-104.
- 12 - Tsui, M.T.K., Cheung, K.C., Tam, N.F.Y. and Wong, M.H. (2006). "A comparative study on metal sorption by brown seaweed." *Chemosphere*, Vol. 65, PP. 51-57.
- 13 - Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. and Velan, M. (2004). "Copper removal from aqueous solution by marine green alga *Ulva eticulata*." *Electron J. Biotechnol.*, Vol. 7, PP. 61-71.
- 14 - Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu K. and Velan, M. (2006). "Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models." *J. Hazard. Mater.*, Vol. B133, PP. 304-308.
- 15 - Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Balzquez, M.L., Munoz, J.A. (2007). "Comparative study of Biosorption of heavy metals using different types of algae." *Bioresour. Technol.*, Vol. 98, PP. 3344-3353.
- 16 - Sari, A. and Tuzen, M. (2008). "Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva Lactuca*) biomass." *J. Hazard. Mater.*, Vol. 152, PP. 302-308.
- 17 - Khani, M.H., Keshtkar, A.R., Ghandchi, M. and Pahlavanzadeh, H. (2008). "Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseira Indica* algae." *J. Hazard. Mater.*, Vol. 150, PP. 612-618.



- 
- 18 - Cruz, C.C.V., Costa, A.C.A., Henriques, C.A. and Luna, A.S. (2004). "Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass." *Bioresour. Technol.*, Vol. 91, PP. 249-257.
  - 19 - Chen, Z., Ma, W. and Han, M. (2008). "Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria Pinnatifida*): Application of isotherm and kinetics study." *J. Hazard. Mater.*, Vol. 155, PP. 327-333.
  - 20 - Lide, D.R. (2002). *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready reference book of chemical and physical data.* CRC Press., Boca Rotan.

- 1 - The US Department of Health and Human Services
  - 2 - Langmuir
  - 3 - Freundlich
  - 4 - Temkin
  - 5 - Flory-Huggins
  - 6- Dubinin-Radushkevich
  - 7- Stock
  - 8- Organic Leaching
  - 9- Incubator Shaker
  - 10- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer
  - 11- Residual Root Mean Square Error
  - 12- Chi - Square
  - 13- Polanyi
-