

بررسی جذب بیولوژیکی یون Ni (II) برای تصفیه پساب های صنعتی توسط جلبک *Sargassum sp.* به صورت کربن اکتیو

اکبر اسماعیلی^{۱*}

akbaresmaeili@yahoo.com

سمیرا قاسمی^۲

پری بیرامی^۲

عبدالحسین روستائیان^۳

فرناز رفیعی^۲

تاریخ پذیرش: ۸۸/۲/۲۷

تاریخ دریافت: ۸۷/۱۰/۱۰

چکیده

حذف انواع آلاینده ها بخصوص فلزات سنگین از آب ها و پساب ها به وسیله جاذب های بیولوژیک، به علت دارا بودن مزیت هایی نظیر ارزان بودن بیوماس ها، امکان دستیابی به راندمان های بالای حذف با وجود متفاوت بودن غلظت های اولیه آلاینده ها از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد. به این منظور جلبک قهوه ای *Sargassum* برای حذف کاتیون Ni^{2+} در سیستم ناپیوسته (Batch) استفاده گردید. کربن اکتیو یکی از جاذب های بسیار مفید برای حذف فلزات سنگین می باشد، اما از آنجایی که قیمت تمام شده این ماده بالا است و توجیه اقتصادی ندارد، بر آن شدیم که از جلبک دریایی این ماده را تهیه نماییم. در این پژوهش جلبک توسط اسید تجزیه گردید و طی مراحل به کربن اکتیو تبدیل شد. در این آزمایش پارامترهایی از جمله: غلظت اولیه محلول (۳۰-۷۰ ppm)، pH، مقادیر مختلف جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم) و زمان ماندگاری (۱۵، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) در دمای ثابت (آزمایشگاه) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نهایی یون ها در هر نمونه توسط دستگاه جذب اتمی (GBC-932) اندازه گیری شد. بیشترین میزان جذب یون های نیکل در $pH=5$ ، $۹۷/۸۰\%$ مشاهده گردید. سرعت جذب با افزایش زمان بیشتر سپس کند می شود. نتایج حاصله از این جذب پیروی از مدل سینتیکی درجه دوم رابه خوبی نشان می دهد و داده های تعادلی هم از مدل جذبی فرنرندلیچ به خوبی پیروی می کند.

واژه های کلیدی: جذب بیولوژیکی، نیکل، *Sargassum*، کربن اکتیو، مدل سینتیکی

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال^۱ (مسوول مکاتبات).

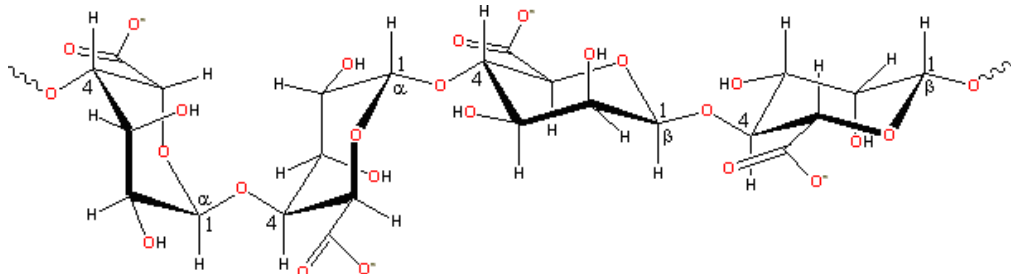
۲- گروه شیمی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۳- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات.

مقدمه

غذای دام و طیور، تهیه آگار (دارای مصارف بهداشتی و درمانی از جمله تهیه قرص و کپسول داروی ضد التهاب معده)، کود های بیولوژیکی، تهیه آنتی بیوتیک ها و موارد بسیار دیگری استفاده می شود (۴). توانایی بالای جذب بیولوژیکی جلبک ها، اساساً مربوط به گروه های عاملی موجود در دیواره سلولی آن ها می باشد. به دلیل مقادیر زیادی از پلی ساکارید ها در ساختار دیواره سلولی جلبک های قهوه ای، دارای توانایی بسیار بالایی جهت پیوند با فلزات و در نتیجه جذب آن ها می باشد (۵). گروه های کربوکسیلیک فراوانترین گروه عاملی در آلژینات بوده و ظرفیت جذب مستقیماً وابسته به حضور این گروه ها می باشد. جذب کاتیون های فلزی آزاد توسط این گروه ها وابستگی شدیدی به pH محلول دارد (۶).

آلودگی های ناشی از یون های فلزات سنگین موجود در پساب های واحدهای صنعتی از مهم ترین و خطرناک ترین آلوده کننده های زیست محیطی محسوب می شوند. تصفیه بیولوژیکی نیز یکی از روش های استاندارد و قابل قبول در سطح جهان است که در جهت استفاده مجدد و بازیافت پساب های صنعتی از آن استفاده می شود (۱-۳). امروزه تحقیقات بی شماری روی مواد بیولوژیکی ارزان قیمت از جمله باکتری ها، قارچ ها و جلبک ها به عنوان جاذب های بیولوژیکی جهت حذف فلزات سنگین و به طور کلی تصفیه پساب ها صورت گرفته است، اما در این میان جلبک ها به ویژه جلبک های قهوه ای ظرفیت بالاتری برای جذب فلزات نسبت به سایر جاذب های بیولوژیکی نشان داده اند. علاوه بر حذف فلزات سنگین از پساب ها در زمینه های بسیاری کاربرد دارند، به عنوان مثال از آن ها به عنوان



شکل ۱- ساختار آلژینات

ابتدا جلبک قهوه ای *Sargassum* از سواحل قشم در خلیج فارس جمع آوری گردید. پس از انتقال به آزمایشگاه جلبک ها، ابتدا توسط آب دریا و سپس با آب شیرین شستشو داده شد تا ذرات شن و نمک از آن جدا شوند. و بعد به مدت ۷ روز توسط نور خورشید خشک گردیده و جلبک های خشک شده توسط میکسر به ذرات ریز در آمد.

ب) تهیه کربن اکتیو

جلبک های خشک شده را با اسید سولفوریک ۹۸٪ واکنش داده شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه قرار گرفت. پس از گذشت زمان ذکر شده مخلوط حاصل را به مدت ۴ ساعت رفلکس و خنک کرده و توسط NaHCO_3 ، pH مخلوط را به ۶ رسانده و در انتها ترکیب های فوق به مدت ۴۶ ساعت در آونی با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد قرار دادیم. به این ترتیب کربن اکتیو از جلبک تهیه گردید (۷).

پ) محلول های مورد استفاده

محلول های نیکل (II) با غلظت های اولیه (۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ میلی گرم بر لیتر) از نمک $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تهیه شد.

جلبک *Sargassum* در ایران در سواحل جنوبی کشور بویژه در سواحل خلیج فارس فراوان یافت می شوند. بر اساس تقسیم بندی گیاه شناسان از هر سه گروه جلبک های سبز یا کلروفیت، جلبک های قهوه ای یا فیتوفیت و جلبک های قرمز یا رودوفیت در این منطقه وجود دارند.

بر اساس مطالعات مرکز تحقیقات شیلاتی آبهای دور، در نمونه برداری های منطقه بین جزر و مدی و زیر جزر و مدی که بصورت فصلی صورت گرفت، نتایج آماری نشان داد که بیشترین فراوانی در فصل پاییز و زمستان به جلبک قهوه ای *Sargassum* در اواسط زمستان تا اواخر آن بیشترین تنوع و فراوانی به جلبک های قرمز مربوط می شود، در حالی که بیشترین فراوانی جلبک های سبز در فصل بهار می باشد. با توجه به نتایج آماری گفته شده به دلیل ارزان و دسترس بودن زیاد جلبک *Sargassum* مطالعات و انجام تحقیقات بر روی آن از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می باشد.

روش کار

الف) آماده سازی بیوماس ها

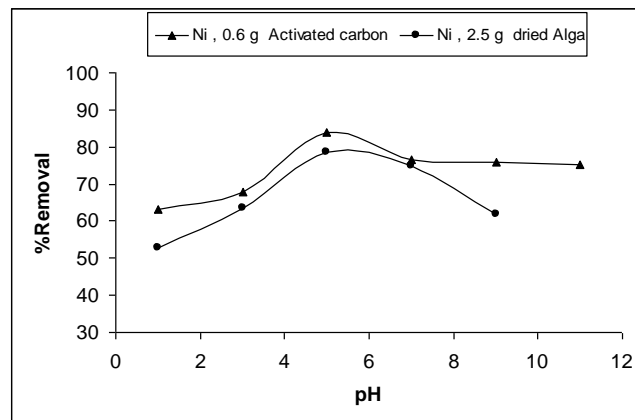
(II) در غلظت ثابت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در محدوده pH (۷-۸) صورت گرفت. بیشترین میزان جذب در pH = ۵/۹۷/۸۰ مشاهده شد، با افزایش pH میزان جذب کاهش پیدا میکند. در pH های پایین در نتیجه رقابت بین یون‌های H^+ و کاتیون فلزی، یون H^+ بر روی سایت‌های جذب، غلبه کرده و دسترسی کاتیون‌ها به این سایت‌ها کم شده در نتیجه نیروی دافعه محدود و موجب کاهش درصد جذب می‌شود. اما در pH های بالاتر، لیگاندهای موجود در جذب مانند COO^- ، دانسیته بار منفی را روی سطح بیومس افزایش داده، در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی یون‌های فلزی با بار مثبت روی سطح لیگاندها افزایش یافته و درصد جذب افزایش می‌یابد (۸).

آزمایشات طی چند مرحله و تحت شرایط خاصی توسط شیکر با دور (۳۰۰ rpm) انجام شد. پارامترهای از جمله pH، غلظت اولیه محلول، مقادیر مختلف جاذب، زمان ماندگاری، مقادیر متفاوت جاذب و زمان ماندگاری (دردمای ثابت) مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله با ثابت نگه داشتن یک یا چند پارامتر، تاثیر سایر متغیرها بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. نمونه گیری در زمان های ماندگاری ۱۵، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام شد. و غلظت یون‌های نیکل موجود در هر نمونه توسط دستگاه جذب اتمی (GBC-932) تعیین گردید.

ت) بررسی عوامل مؤثر

۱- pH

جذب بیولوژیکی کاتیون‌های فلزی وابستگی شدیدی به pH محلول دارد. بررسی بر روی جلبک *Sargassum* برای جذب نیکل



شکل ۱- اثر جذب در pH بین ۹-۱ محلول نمک $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (97%)

۲- گرم جاذب

درصد جذب کاهش یافت. می‌توان نتیجه گرفت که سایت‌های جذب پر شده و دیگر قدرت جذب بیشتر فلز نیکل را ندارد.

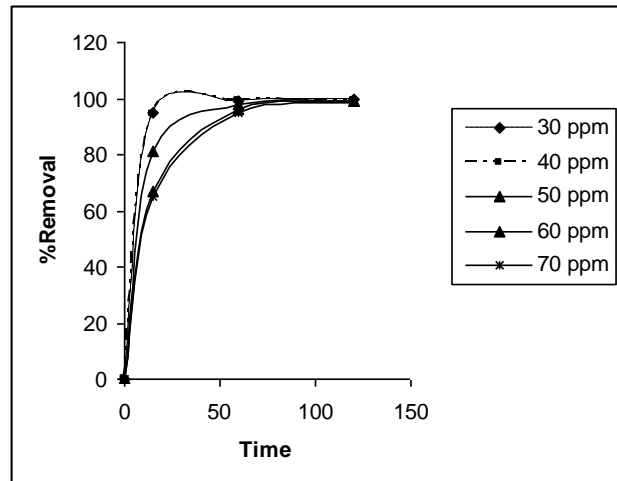
برای جذب نیکل (II) در غلظت متفاوت گرم جاذب و با ثابت نگه داشتن سایر عوامل مورد آزمایش قرار گرفت محلول اولیه از نمک $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (۹۷٪) تهیه شد. آزمایشات طی چند مرحله انجام شد. با افزایش میزان کربن اکتیو میزان جذب نیز افزایش یافت. بهترین جذب در دوز کربن اکتیو ۰/۸ گرم مشاهده شد.

۴- زمان

محلول های نیکل (II) با غلظت های اولیه (۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر) از ر نمک $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (۹۷٪) تهیه شد. در این مرحله pH بهینه محلول‌ها، غلظت اولیه کاتیون‌ها و مقدار جلبک را ثابت در نظر گرفتیم. آزمایشات طی چند مرحله انجام شد. در زمان‌های ۱۵ الی ۱۲۰ دقیقه، میزان جذب در ۱۵ دقیقه ماکزیمم، بعد از آن جذب به آهستگی صورت گرفت. غلظت یون‌های موجود در هر نمونه توسط دستگاه جذب اتمی (GBC-932) تعیین گردید.

۳- غلظت

یکی دیگر از عوامل مؤثر بر روی درصد جذب یون‌های فلزی، غلظت اولیه یون‌ها در محلول مورد آزمایش می‌باشد. در این بررسی پارامترهای دیگر را یعنی pH، دما، مقدار جاذب و زمان ماندگاری را ثابت نگه داشتیم. میزان کربن اکتیو ۰/۶ گرم، زمان ۱۲۰ دقیقه اثر غلظت های مختلف بررسی شد. که با افزایش غلظت اولیه محلول،



شکل ۲- اثر زمان نسبت به غلظت های متفاوت محلول نمک $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در $\text{pH} = 5$ و 0.6 گرم جاذب

۵- ایزوترم های تعادلی جاذب

b : مقدار ثابتی است که نشان دهنده میل ترکیبی بین جاذب و جذب شونده می باشد. (L/mg)
ایزوترم جذب فرندلیچ بر روی سطح ناهمگون معتبر است و به صورت زیر بیان می شود (۱۰):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \rightarrow \ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

n و K_f : مقادیر ثابت

از مطالعه مقادیر روابط فرندلیچ و لانگمور نتایجی مطابق جدول (۱) بدست می آید و همانطور که در نتایج جدول ها مشاهده می شود ایزوترم جذب برای حذف یون نیکل از فرندلیچ پیروی می کند. مقادیر q_{\max} و b در دمای آزمایشگاه تابع مقدار جاذب است.

ایزوترم جذبی لانگمور برای جذب تک لایه ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت های جذب یکسان، بکار می رود. که به صورت زیر بیان می شود (۹):

$$q_e = \frac{b \cdot q_{\max} \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \rightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max} \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$$

q_e : مقدار یون جذب شده بر وزن جاذب (مقدار یون جذب شده در تعادل (m g/g)
 C_e : غلظت یون جذب نشده در محلول تعادلی (غلظت تعادلی یون در محلول) (mg/L)

q_{\max} : ظرفیت جذب ماکزیمم (m g/g)

جدول ۱- بررسی مدل های جذبی لانگمور و فرندلیچ

مدل های جذب	۰/۰۲ g	۰/۰۴ g	۰/۰۶ g
لانگمور			
$Q_m (\text{mg g}^{-1})$	۴/۹۷۵	۲/۷۷۷	۲/۱۹۱
$b (\text{L mg}^{-1})$	۰/۴۲۷	۰/۹۶۹	۳/۰۷۹
R^2	۰/۸۹۶	۰/۹۵۵	۰/۹۹۹
فرندلیچ			
$1/n$	۰/۱۶۲	۰/۱۲۶	۰/۱۰۹
$K_f (\text{mg g}^{-1})$ $(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	۲/۶۵۶	۱/۷۸۴	۱/۵۷۲
R^2	۰/۹۵۴	۰/۹۹۶	۰/۹۱۶

۶- مدل‌های سینتیکی

برای بررسی مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارند. این مدل‌ها شامل معادلات درجه اول و دوم می‌باشند که به صورت زیر می‌باشند. نتایج این بررسی در جدول (۲) ذکر شده است (۱۱).

First-order kinetic model

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \rightarrow \text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} (q_e) - (k_1 / 2.303) t$$

k_1 : ثابت سرعت جذب بیولوژیکی (1/min)

q_t : مقدار یون جذب شده بر وزن جاذب در زمان t (mg/g)

Second-order kinetic model

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \rightarrow 1/(q_e - q_t) = 1/(q_e) + k_2 t \rightarrow t / q_t = 1 / k_2 \cdot q_e^2 + (1 / q_e) t$$

k_2 : ثابت سرعت جذب بیولوژیکی (g/mg.min)

جدول ۲- بررسی مدل‌های سینتیکی

پارامترها		سینتیک درجه اول		سینتیک درجه دوم	
کربن اکتیو	غلظت ابتدایی نیکل (mg/L)	k_1	R^2	k_2	R^2
	۳۰	۰/۰۰۰	۰/۶۷۵	۹۸/۲۱	۱/۰۰
۰/۰۶ g	۵۰	۰/۰۷۱	۰/۸۳۶	۲۸/۵۴	۱/۰۰
	۷۰	۰/۰۵۱	۰/۹۴۷	۳۲/۷۷	۰/۹۹

منابع

1. Esmaili A., Ghasemi S. Evaluation of the Activated Carbon Prepared of Algae Marine *Gracilaria* for the Biosorption of Ni (II) from Aqueous Solutions. World Applied Sciences Journal, 2009; 6 (4): 515-518.
۲. رخشانی روحان. بررسی و بهینه سازی شرایط حذف فلزات سنگین Pb, Cd, Ni, Zn از پساب‌ها به وسیله سرخس آبی آزولا. پایان نامه دکترا. ۱۳۸۴.
۳. هرمزدار کیان مهر. بیولوژی جلبک‌ها. انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد ۱۳۸۴.
4. Karthikeyan S, Balasubramanian. R. Evalurion of the marine alga ulva fasciata and *sargassum* sp for the biosorption of Cu (II) from aqueous solution. *Bioresource Technology* 2007; 98: 452-455.
5. Sikaily. A., Khaled. A, Nemr. A.El, Abdelwahab.O. Removal of methyllene blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva Lactuca*. *Chem. Ecol* 2006; 22:149-157.
6. Davis. A. T., Volesky. B, Mucci. A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae.
7. Abdelwahab. O, Nemr .A.El, Sikaily.A.El, Khaled.A. Biosorption of Direct Yellow from aqueous solution by Marin green alga *Ulva Lactuca*. *Chem.Ecol*.2006; 22: 253-266.
8. Babel .S, Kurmiawan .T.A .Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J.Hazard.Mater*.2003; B 97: 219-243.
9. Langmuir .I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J.Am.Chem.Soc*.1916; 38: 2221-2295.
10. Freundlich. H.M.F. Uber die adsorption in losungen, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* .1906; 57: 385-470.
11. Ho.Y.S. Mckay. G. Pseudo-second order model for sorption. *Biochem*1999; 34: 451-465.