

بررسی جذب فلز کادمیم توسط پودر لجن دفعی فاضلاب شهری در راکتور ناپيوسته

غلامرضا نبی بیدهندي^۳

علی اکبر عظیمی^۲

رضا فولادی فرد^۱

(دریافت ۸۶/۶/۲۷ پذیرش ۸۷/۴/۱۸)

چکیده

در این مقاله نحوه جذب فلز کادمیم از محلول آبی توسط پودر لجن خشک شده حاصل از تصفیه فاضلاب شهری (بایوسالید) در دمای ۲۴ تا ۲۶ درجه سلسیوس، pH از ۲ تا ۶، زمان تماس ۵ تا ۴۲۰ دقیقه، میزان اختلاط ۵۰ تا ۳۰۰ دور در دقیقه، در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. پیش تصفیه بایوسالید شامل خشک‌سازی، خردسازی و دانه‌بندی بین الک ۵۰ تا ۱۲۰ بوده است. بر اساس نتایج به دست آمده شرایط بهینه برای جذب کادمیم توسط بایوسالید، pH معادل ۴، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. سینتیک جذب کادمیم از مدل شبه درجه دوم پیروی کرده و حداکثر میزان جذب تعادلی در زمان ۲ ساعت مشاهده گردید. ایزوترم جذب با مدل لانگمویر تطابق کامل داشته و حداکثر ظرفیت جذب کادمیم (q_{max}) توسط بایوسالید ۰/۳۸ میلی‌مول بر گرم بایوسالید خشک (۴۱/۵ میلی‌گرم بر گرم) برآورد شده و ثابت لانگمویر (K_d)، ۰/۱۰۴۴ میلی‌مول بر لیتر (۱۱/۳۷ میلی‌گرم بر لیتر) به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: جذب، کادمیم، بایوسالید، سینتیک جذب، ایزوترم جذب.

Cadmium Biosorption in a Batch Reactor Using Excess Municipal Sludge Powder

Reza Fouladi Fard¹

Aliakbar Azimi²

Gholamreza Nabi Bidhendi³

(Received Sep. 17, 2007 Accepted July 8, 2008)

Abstract

This study was conducted to investigate the adsorption of Cadmium from aqueous solutions by using the powder of excess sludge (biosolid) from municipal wastewater, at 24 to 26°C, a pH value of 2 to 6, over a contact time of 5-420 minutes, and at 50 to 300 rpm stirring rate in a batch reactor on the laboratory scale. The pretreatment of biosolids consisted of dewatering, grinding, and grainsizing with sieves (mesh dimensions between 50 and 120). According to the results, the best conditions for biosolids to adsorb Cadmium was pH=4, 120 minutes of contact time, and a stirring rate of 200 rpm. Cadmium adsorption kinetics followed the pseudo second order model. Maximum equilibrium adsorption was observed after two hours. The adsorption isotherm was in accordance with the Langmuir model. Maximum Cadmium adsorption capacity of biosolids (q_{max}) was estimated at 0.38 m-mol/g of dry biosolid (41.5 mg/g) and the Langmuir constant (k_d) was found to be 0.1044 m-mol/lit (11.37 mg/lit).

Keywords: Biosorption, Cadmium, Biosolid, Adsorption Kinetics, Adsorption Isotherm.

1. M.Sc Graduate, Department of Environmental Engineering, University of Tehran; rezafd@yahoo.com
2. Assis. Prof., Department of Environmental Eng., University of Tehran
3. Assoc. Prof., Department of Environmental Eng., University of Tehran

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، rezafd@yahoo.com
- ۲- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران
- ۳- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران

کادمیم با عدد اتمی ۴۸ و جرم اتمی ۱۱۲/۴۰ عنصری متعلق به گروه IIB جدول تناوبی، هم گروه با جیوه و روی است [۱]. مهم ترین مصرف کادمیم به علت مقاومت بسیار زیاد آن در مقابل خوردگی، در آبکاری فولاد است [۲ و ۳]. همچنین به عنوان روکش آهن، مس، برنز و سایر آلیاژها به منظور حفاظت در مقابل خوردگی به کار می رود [۴]. سمیت مزمن و خطرزایی کادمیم برای انسان و محیط زیست اثبات شده است. مقدار ایمن و مجاز آن در آب آشامیدنی در آمریکا ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر تعیین گردیده است [۵].

روشهای معمول برای حذف فلزات سنگین از پسابها، رسوبدهی شیمیایی به صورت هیدروکسید و یا سولفید و تعویض یونی می باشد. این روشها علاوه بر هزینه بالا که سبب خودداری صاحبان صنایع از کاربرد چنین روشهایی می شود، مشکل تولید لجن حاصله از رسوبات شیمیایی را نیز به دنبال دارند؛ چرا که این مشکل در محیط آبی تبدیل به یک مشکل جدید در قسمت مواد زائد شده که با محیط زیست سازگار نیست [۶، ۷ و ۸]. چنین مشکلاتی سبب شده است که روش حذف بیولوژیکی به عنوان گزینه ای که هم اقتصادی بوده و هم با محیط زیست سازگار است مورد توجه قرار گیرد [۹]. مکانیسم های اثبات شده فعال در فرایند جذب بیولوژیکی شامل کمپلکس با سطح سلول و جذب سطحی، تعویض یونی، چیلته کردن^۱، رسوبهای ریز (در حد میکرون)^۲ و واکنش های اکسیداسیون و احیا می باشد. با توجه به نوع جاذب بیولوژیکی، چند مکانیسم به طور همزمان در فرایند جذب بیولوژیکی عمل حذف فلزات را به انجام می رسانند [۷، ۸، ۱۰، ۱۱ و ۱۲]. مطالعه جذب بیولوژیکی فلزات سنگین بر روی لجن تصفیه خانه ها اعم از لجن فعال، لجن دفعی، گرانول هوازی و بی هوازی انجام گرفته است و لجن فاضلاب به علت وجود توده ناهمگن میکروارگانیسمی و کنسرسیوم میکربی به عنوان بایومسی مناسب برای مطالعات جذب بیولوژیکی مطرح می باشد [۱۱ و ۱۳].

در چند سال اخیر مطالعات فراوانی پیرامون مسئله جذب بیولوژیکی فلزات سنگین توسط جاذبهای بیولوژیکی همچون انواع جنس و گونه های قارچ، جلبک، باکتری، مخمر لجنهای هوازی و بی هوازی و همچنین اضافات و زائدات بیولوژیکی همچون پوست انواع میوه ها و غیره صورت پذیرفته است که در آن میان سهم مطالعات مربوط به جلبکها و قارچها از همه بیشتر بوده و مطالعات کمتری بر روی لجنها انجام گرفته است. با توجه به بررسی ها و مطالعات محدودی که بر روی جذب فلزات به ویژه کادمیم توسط

بایوسالید انجام شده، مقاله حاضر تحقیق بر روی نحوه جذب کادمیم از محلولهای آبی توسط لجن خشک شده (بایوسالید) حاصل از تصفیه فاضلاب شهری را مد نظر داد. این تحقیق تحت شرایط مختلف در راکتور ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی با اهداف بررسی سینتیک جذب و مدل سازی آن، اثرات تغییر pH بر جذب و یافتن pH بهینه و pH واجذبی، تأثیر اندازه اختلاط بر جذب و یافتن میزان بهینه آن و مدل سازی ایزوترم جذب و یافتن میزان حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) انجام شد. قابل ذکر است که منظور از جذب در این مقاله با توجه به خصوصیت بیولوژیکی بایوسالید که به عنوان جاذب مورد استفاده واقع شده است، جذب بیولوژیکی^۳ می باشد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- تهیه بایوسالید

در این پژوهش بایوسالید به عنوان جاذب بیولوژیکی مد نظر بوده و برای تهیه آن، از لجن تثبیت شده دفعی تصفیه خانه فاضلاب شهرک اکباتان تهران به دلیل شهری بودن و کم بودن میزان فلزات سنگین آن، استفاده شد. پیش تصفیه بایوسالید، شامل خشک سازی تحت دمای ۱۰۳ تا ۱۰۴ درجه سلسیوس و خرد سازی بوده و بایوسالید توسط الک استاندارد بین مش ۵۰ تا ۱۲۰ دانه بندی گردید. محتوای اولیه کادمیم بایوسالید توسط روش هضم اسید نیتریک و آنالیز جذب اتمی بنا بر رهنمود کتاب روشهای استاندارد اندازه گیری و مقدار آن ۰/۰۰۰۰۱۳۱ میلی مول بر گرم بایوسالید خشک به دست آمد [۱۴].

۲-۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده، از بین مواد با درجه خلوص بالا به منظور تحقیقات آزمایشگاهی انتخاب شد. محلول استوک کادمیم با غلظت ۰/۱ مولار با توجه به رهنمودهای کتاب روشهای استاندارد از پودر نترات کادمیم چهار هیدرات^۴ محصول مرک آلمان با جرم مولی^۵ ۳۰۸/۴۷ گرم بر مول تهیه گردید و با استفاده از ۱/۵ میلی لیتر اسید نیتریک در pH کمتر از ۲ و دمای یخچال نگهداری شد. آب مقطر مورد استفاده، هدایت الکتریکی کمتر از ۳ داشته و از اسید نیتریک (۱+۱) برای شست و شوی ظروف و وسایل استفاده گردید [۱۴].

³ Biosorption

⁴ $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

⁵ Molar Mass

¹ Chelation

² Microprecipitation

۳-۲- وسایل و دستگاههای آزمایشگاهی

وسایل مورد استفاده در این تحقیق شامل وسایل شیشه‌ای اعم از پیپت، بالن، ارلن بوخنر و غیره، الک فلزی، ظروف نمونه‌برداری و ممبران فیلتر ریز منفذ^۱ بوده و از دستگاههایی از قبیل فیلتر رزین، ترازوی دیجیتالی METTLER مدل AE2000، پمپ مکش Deep Vacuum Pump مدل JIB IL60507، کوره^۲ مدل Gallenkamp، هیتر^۳ مدل Jenway1000، جار تسمت Phipps & BIRDSTIRRER مدل Richmond 7790-402، متر دیجیتالی HACH مدل Sension378 دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی AA Spectrometer مدل UNICAM 919 استفاده شد. به منظور راه‌اندازی سیستم راکتور ناپیوسته از دستگاه جار تست و بشرهای یک لیتری استفاده گردید

۴-۲- روش کار آزمایشگاهی

آزمایش‌ها در سیستم راکتور ناپیوسته با حجم ۸۰۰ میلی‌لیتر در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. با توجه به نوع مطالعه انجام شده، محلولهای کادمیم در غلظتهای مورد نظر با بایوسالید در جرمهای تعیین شده، در دمای کنترل شده ۲۴ تا ۲۶ درجه سلسیوس و pHهای مد نظر، تماس داده شده و بعد از ۲ ساعت، (یا زمانهای متوالی در آزمایش سینتیک) نمونه‌هایی از سیستم به منظور بررسی میزان جذب فلز کادمیم، گرفته شدند با توجه به رهنمود کتاب روشهای استاندارد برای سنجش میزان فلز موجود در محلول، نمونه‌ها توسط ممبران فیلتر ریز منفذ (۰/۴۵ نانومتر) صاف شد و در pH کمتر از دو و دمای یخچال نگهداری شد تا بعداً مورد آنالیز جذب اتمی قرار گیرند [۱۴].

سنجش غلظت کادمیم نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (مدل یونیکام ۳۹۱۹) انجام پذیرفت. قابل ذکر است که رقیق‌سازی و تغلیظ در برخی از نمونه‌ها انجام شده و ضرایب ترقیق و تغلیظ در محاسبه میزان فلز جذب شده، مد نظر قرار گرفته است. تمامی آزمایش‌ها با حداقل دو بار تکرار انجام شد و میانگین داده‌ها مورد استفاده واقع شد.

۵-۲- مطالعات سینتیک جذب

در این بررسی ۸۰۰ میلی‌لیتر از محلول کادمیم با غلظتهای ۰/۲۵، ۰/۷۵ و ۱/۵ میلی‌مولار با یک گرم بایوسالید در pH اولیه ۴، دمای ۲۴ تا ۲۶ درجه سلسیوس و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه در راکتور ناپیوسته تماس داده شد و در زمانهای ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰،

۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۳۰۰ و ۴۲۰ دقیقه مورد بررسی سینتیک جذب قرار گرفت.

۶-۲- آزمایش‌های تأثیر pH

در این آزمایش‌ها ۸۰۰ میلی‌لیتر از محلولهای ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌مولار کادمیم با یک گرم بایوسالید در دمای ۲۴ تا ۲۶ درجه سلسیوس و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان ۲ ساعت تماس داده شده و با اضافه کردن اسید نیتریک و سود غلیظ، تأثیر pHهای ۴، ۳، ۲ و ۶ بر میزان جذب کادمیم بررسی شد.

۷-۲- تأثیر اندازه اختلاط

در این آزمایش‌ها ۸۰۰ میلی‌لیتر از محلولهای ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌مولار کادمیم با یک گرم بایوسالید در دمای ۲۴ تا ۲۶ درجه سلسیوس و pH اولیه ۴ در مدت زمان ۲ ساعت تماس داده شده و تأثیر میزان اختلاط‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه بر میزان جذب کادمیم بررسی شد.

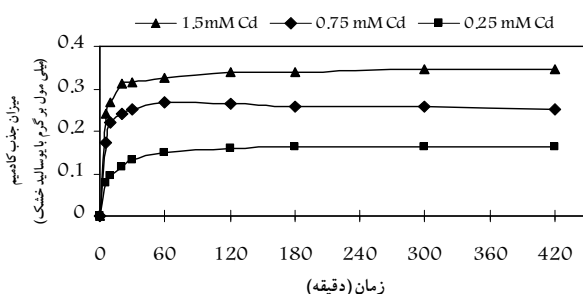
۸-۲- بررسی ایزوترم جذب

در این بررسی ۸۰۰ میلی‌لیتر از محلول کادمیم با غلظتهای ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌مولار با ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ گرم بایوسالید در pH ۴ و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۴ تا ۲۶ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت مورد تماس واقع شده و نتایج آن از نظر ایزوترم جذب و مدل‌سازی مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- سینتیک جذب کادمیم

نمودار سینتیک جذب کادمیم در غلظتهای ۰/۲۵، ۰/۷۵ و ۱/۵ میلی‌مولار در شکل ۱ نشان داده شده است. بر این اساس زمان تعادل جذب کادمیم در این غلظتها معادل ۲ ساعت است که با افزایش غلظت اولیه محلول کادمیم، درصد جذب نسبی در ۵ دقیقه



شکل ۱- نمودار سینتیک جذب کادمیم در سه غلظت ۰/۲۵، ۰/۷۵ و ۱/۵ میلی‌مولار

¹ Millipore

² Oven

³ UNICAM 919

مدل شبه درجه دو بر پایه این فرضیه استوار است که جذب بیولوژیکی از مکانیسم درجه دو تبعیت می‌کند. رابطه ۳ این مدل را نشان می‌دهد. با انتگرال‌گیری از این معادله در بازه‌های $t=0$ تا $t=t$ و $q=0$ تا $q=q_e$ و خطی کردن آن، رابطه ۴ منتج می‌شود

$$\frac{dq}{dt} = k_{2ads} (q_e - q)^2 \quad (3)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

که در آن

k_{2ads} ثابت نرخ جذب با درجه دو بر حسب گرم بر میلی‌گرم در دقیقه (g/mg.min) است.

مقادیر q_e و k_{2ads} با توجه به رسم منحنی خطی (t/q) در مقابل زمان t به دست خواهد آمد [۱۵]. آنالیز رگرسیون در بررسی تطابق جذب با این مدل به کار برده می‌شود.

نتایج معادلات رگرسیون در دو مدل نشان دهنده تطابق بالایی سینتیک جذب کادمیم از مدل شبه درجه دو می‌باشد. در این حالت میزان جذب تعادلی (q_e) ۳۱/۵۴ میلی‌گرم کادمیم بر گرم بایوسالید خشک به دست آمد که با داده‌های به دست آمده از منحنی سینتیک جذب (۳۳/۵۷) همخوانی دارد. همچنین میزان ثابت نرخ جذب درجه دو (k_{2ads}) ۰/۰۰۹۷ محاسبه گردید.

آنتونز^۳ و همکاران در تحقیقی که در مورد جذب مس توسط جلبک قهوه‌ای انجام دادند مشخص نمودند که جذب این فلز توسط جلبک سارگاسوم کروموفیتا^۴ از مدل شبه درجه دو لاگرگرن تبعیت می‌کند [۱۵].

یان و ویراراقاوان^۵ نشان دادند که جذب فلزات سنگین سرب، نیکل، کادمیم و روی توسط زیست توده جلبکی زنده موکور روکسی^۶ از معادله لاگرگرن تبعیت نکرده بلکه از مدل شبه درجه دو هوز^۷ پیروی می‌کند [۱۶].

۳-۲- تأثیر pH بر میزان جذب

شکل ۲ تأثیر pH بر جذب کادمیم را نمایش می‌دهد. همان طور که در شکل ۲ مشخص است روند تأثیر pH بر جذب در دو غلظت ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌مولار کادمیم تقریباً یکسان است. در pH معادل ۲، جذبی صورت نگرفته است و می‌توان این pH را برای pH واجذبی پیشنهاد نمود.

افزایش pH از ۲ به سمت ۳ باعث افزایش نسبی جذب، می‌شود. افزایش pH از ۳ به ۴ باعث افزایش چشمگیر جذب شده و

ابتدایی افزایش می‌یابد، اما با افزایش زمان، این اختلاف کمتر می‌شود. با افزایش غلظت اولیه محلول کادمیم حداکثر درصد جذب کادمیم (نسبت حداکثر جذب به غلظت اولیه فلز) کاهش می‌یابد. یعنی در غلظت ۰/۲۵ میلی‌مولار حداکثر جذب ۸۲/۱ درصد از کل میزان کادمیم موجود در سیستم می‌باشد. در غلظت ۰/۷۵ میلی‌مولار، ۴۴/۸ درصد و در غلظت ۱/۵ میلی‌مولار حداکثر جذب به ۲۸/۸ درصد از کل محتوای کادمیم موجود در سیستم می‌رسد. با این حال افزایش غلظت اولیه محلول باعث افزایش میزان کلی جذب بر حسب میلی‌مول یا میلی‌گرم فلز بر گرم بایوسالید خواهد شد.

در تحقیقی که توسط نورتون^۱ و همکاران بر روی جذب فلز روی توسط بایوسالید در غلظتهای ۰/۰۷۶، ۰/۳، و ۱/۵ میلی‌مولار انجام گرفت، نشان داده شد که غلظتهای ۰/۰۷۶ و ۰/۳ میلی‌مولار در مدت ۵ ساعت در pH معادل ۴ به میزان تعادل جذب خود رسیده که حداکثر جذب در این حالات به ترتیب ۰/۰۰۶ میلی‌مول بر گرم بایوسالید و ۰/۰۲۶ عنوان شده است [۱۳].

برای مدل‌سازی سینتیک جذب کادمیم از مدل‌های شبه درجه یک لاگرگرن^۲ و شبه درجه دو استفاده شد. مدل شبه درجه یک لاگرگرن در رابطه ۱ نشان داده شده است. انتگرال‌گیری این معادله در بازه‌های زمانی ($t=0$ تا $t=t$) و میزانهای جذب ($q=0$ تا $q=q_e$) به رابطه ۲ منتج می‌شود:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1ads} (q_e - q) \quad (1)$$

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1ads}}{2.303} t \quad (2)$$

که در آن

q_e میزان تعادلی جذب یون فلزی بر روی جاذب بیولوژیکی بر حسب میلی‌گرم بر گرم؛

q میزان جذب یون فلزی بر روی جاذب بیولوژیکی در هر یک از زمانهای مورد مطالعه، و k_{1ads} ثابت نرخ لاگرگرن در جذب بیولوژیکی درجه یک است.

با رسم معادله لاگاریتم اختلاف جذب تعادلی و جذب در هر زمان، $\log(q_e - q)$ ، در مقابل زمان t ، در صورتی که منحنی به دست آمده حالت خطی داشته باشد، سینتیک جذب، از این مدل و درجه تبعیت می‌کند [۱۵]. معادله رگرسیون در رسم این منحنی و مقدار ضریب همبستگی رگرسیون، مطابقت با این مدل را به صورت عددی نشان خواهد داد.

³ Antunes

⁴ *Sargassum chromophyta*

⁵ Yan and Viraraghavan

⁶ *Mucor rouxii*

⁷ Ho's

¹ Norton et al

² Lagergren

pH های پایین، مقدار یون هیدروژن زیادی وجود دارد) در بایومس مورد نظر نسبت دادند [۱۸]. به عبارت دیگر، در pH پایین به علت وجود غلظت بالای پروتون (یون هیدروژن) و رقابت آن با فلز مورد جذب، سایت‌های باند کننده، پروتون افکنی^۴ شده و لذا میزان جذب کاهش می‌یابد [۱۶]. سایت‌های باند کننده شامل گروه‌های فعالی برای جذب بوده که در جاذبه‌های بیولوژیکی شامل گروه‌های فعال ضعیف بازی یا اسیدی می‌باشند. در این بین، گروه‌های کربوکسیلی (COOH...) از مهم‌ترین گروه‌هایی هستند که مسئول جذب فلزات می‌باشند. [۱۳].

۳-۳- تأثیر میزان اختلاط بر جذب فلزات

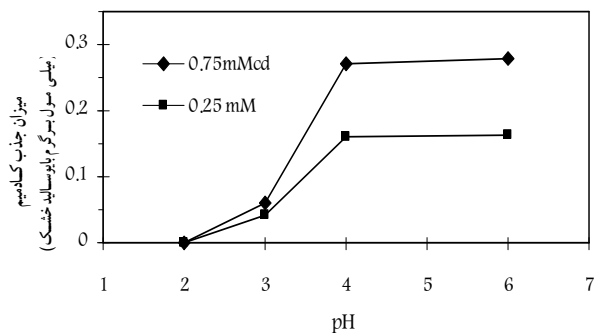
نمودار تغییرات میزان جذب کادمیم با تغییر میزان اختلاط در شکل ۳ نمایش داده شده است. میزان اختلاط بهینه برای جذب کادمیم چه در غلظت ۰/۲۵ و چه در غلظت ۰/۷۵ مولار همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در حدود ۱۵۰ تا ۲۵۰ دور بر دقیقه می‌باشد.

همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، افزایش غلظت محلول اولیه کادمیم، روند تأثیر میزان اختلاط بر جذب نیکل را با توجه به افزایش شیب نمودار در غلظت ۰/۷۵ میلی‌مولار نسبت به شیب نمودار در غلظت ۰/۲۵ میلی‌مولار افزایش می‌دهد. مامری و همکاران در مطالعه جذب فلز روی توسط باکتری *استریتوما سیسیس ریموسوس*^۵ غیر فعال مشخص کردند که میزان اختلاط بهینه برای جذب فلز روی توسط ۳ گرم بایومس باکتری *استریتوما سیسیس* در pH برابر ۶/۵، دمای ۲۰ درجه و میزان غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲۵۰ دور بر دقیقه می‌باشد [۱۸]. نورتون و همکاران در مطالعه جذب فلز روی توسط بایوسالید میزان اختلاط بهینه را ۲۰۰ دور بر دقیقه انتخاب کردند [۱۳]. ونگ^۶ در مطالعه‌ای، میزان اختلاط بهینه در جذب نیکل توسط خاکستر لجن را ۱۷۰ دور بر دقیقه انتخاب کرد [۱۹].

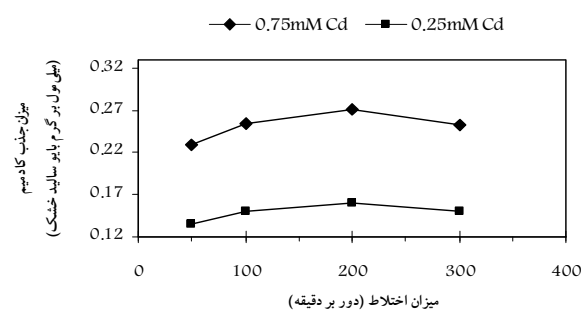
کاهش جذب در میزان اختلاط‌های پایین را می‌توان ناشی از جمع شدن جاذب در یک قسمت سیستم (پایین بشر) و عدم پراکندگی آن در تمام محلول دانست. عدم تماس مناسب با تمام سیستم و عدم اختلاط مناسب موجب کاهش میزان تماس مناسب جاذب و جذب شونده می‌گردد. همچنین کاهش میزان جذب در سرعت‌های بالاتر می‌تواند به علت ایجاد پدیده گردابی^۷ باشد [۱۸].

افزایش pH از ۴ به بعد افزایش کمی را در جذب ایجاد می‌کند؛ لذا بیشترین میزان جذب کادمیم در حدود pH برابر ۴ مشاهده می‌شود. نورتون و همکاران در مطالعه‌ای که پیرامون جذب فلز روی توسط بایوسالید انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در غلظت ۰/۰۷۶ میلی‌مولار در pH برابر ۲، واجدبندی اتفاق افتاده و افزایش pH از ۲ به ۳ باعث افزایش چشمگیر جذب شده و تا pH معادل ۶ این افزایش تغییر محسوسی نداشته است. روند افزایش جذب نسبت به pH در غلظت ۰/۳ میلی‌مولار هم به همین ترتیب بوده با این تفاوت که در pH برابر ۲، جذب ناچیز بوده اما واجدبندی اتفاق نیفتاده است [۱۳].

کاووسارن^۱ نشان داد که جذب فلز مس توسط جلبک *پادینا*^۲ تحت تأثیر pH می‌باشد. در pH های کمتر از ۲، جذب ناچیز بوده و با افزایش pH تا ۴ مقدار جذب افزایش چشمگیری داشته و بعد از آن افزایش جذب ناچیز می‌باشد [۱۷].



شکل ۲- نمودار تأثیر pH بر جذب کادمیم در غلظتهای ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌مولار



شکل ۳- نمودار تأثیر میزان اختلاط بر جذب کادمیم در غلظتهای ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی‌مولار

مامری^۳ و همکاران با توجه به نتایجی که به دست آوردند، کم بودن میزان جذب در pH های پایین را به تعویض یونی بین یون‌های فلزی کادمیم و یون‌های هیدروژن (به علت اینکه در

⁴ Protonation

⁵ *Stroptomyces rimosus*

⁶ Weng

⁷ Vortex

¹ Kaewsarn

² *Padina sp.*

³ Mameri

۳-۴- مطالعات مدل سازی ایزوترم جذب

شکل ۴ نمودار تعادلی ایزوترم جذب کادمیم را نشان داده و تحذب رو به بالای این منحنی نشان دهنده بسیار مطلوب بودن این ایزوترم می باشد [۲۰].

از میان انواع مختلف ایزوترم های موجود، دو ایزوترم لانگمویر^۱ و فروندلیخ^۲ که معمولاً برای مدل سازی جذبهای بیولوژیکی استفاده می شوند، بررسی شد. فرم خطی معادله لانگمویر در رابطه ۵ نمایش داده شده است

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{K_d}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_{eq} \quad (5)$$

که در آن:

C_{eq} غلظت فلز باقی مانده،

q_{eq} میزان تعادلی فلز جذب شده بر روی جاذب بیولوژیکی،

K_d ثابت بر حسب میلی گرم بر لیتر بوده و به انرژی جذب وابسته

است و هر گاه قدرت باند جذب، افزایش یابد مقدار آن کاهش خواهد یافت [۲۱، ۲۲ و ۲۳].

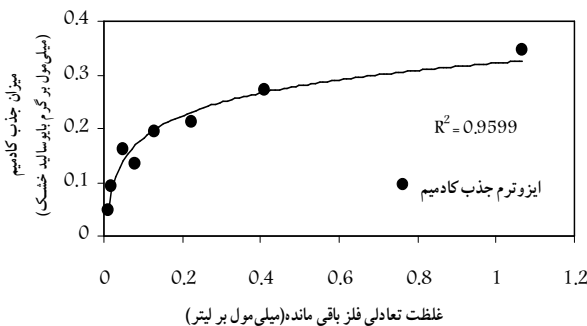
معادله تجربی فروندلیخ بر پایه میزان ماده جذب شده (q_{eq}) در نسبت با غلظت فلز باقی مانده (C_{eq}) بوده که در رابطه ۶ نشان داده شده است

$$q_{eq} = K_F (C_{eq})^{1/n} \quad (6)$$

آنالیز رگرسیون خطی، تطابق جذب کادمیم را با این مدل ها نشان می دهد. ضرایب همبستگی به دست آمده در تطابق جذب فلز کادمیم توسط بایوسالید در مدل لانگمویر و فروندلیخ به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۶ می باشد. لذا جذب فلز کادمیم توسط بایوسالید، از مدل لانگمویر تبعیت می کند. معادله خط رگرسیون ($y = 2/7084x + 0/2827$) در مقایسه با رابطه ۵ مشخص می کند که: $1/q_{max} = 2/7084$ ، لذا میزان حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) کادمیم ۰/۳۷ میلی مول کادمیم بر گرم بایوسالید خشک (۴۱/۵ میلی گرم بر گرم) محاسبه شده و با توجه به عبارت $K_d/q_{max} = 0/2827$ ، ثابت لانگمویر (K_d)، ۰/۱۰۴۴ میلی مول بر لیتر (۱۱/۷۳ میلی گرم بر لیتر) به دست می آید. آکار و تونالی^۳ حداکثر ظرفیت جذب کادمیم با مدل لانگمویر را $0/76 \pm 17/03$ میلی گرم بر گرم توسط قارچ بوتریتیس سینرا^۴ عنوان کردند [۲۴].

گوکسونگار^۵ و همکاران حداکثر ظرفیت کادمیم را ۳۱/۷۵ میلی گرم بر گرم توسط مخمر ساکارومایکوس سرویسی^۶ با مدل

لانگمویر عنوان کردند [۲۵]. هاواری^۷ و همکاران حداکثر جذب کادمیم را توسط گرانول های بی هوازی لجن، ۰/۵۳ میلی مول بر گرم با مدل لانگمویر گزارش دادند [۲۶].



شکل ۴- ایزوترم تعادلی جذب کادمیم توسط بایوسالید در pH برابر ۴

۴- نتیجه گیری

زمان تعادل جذب کادمیم را در سه غلظت ۰/۲۵، ۰/۷۵ و ۱/۵ میلی مولار می توان ۳ ساعت در نظر گرفت که سینتیک جذب آن از مدل شبه درجه دو می باشد.

افزایش pH از ۲ به سمت ۳ باعث افزایش نسبی جذب شده و افزایش pH از ۳ به ۴ باعث افزایش چشمگیر جذب شده و افزایش pH از ۴ به بعد افزایش کمی را در جذب ایجاد می کند. لذا بیشترین میزان جذب کادمیم در pH های بالای ۴ مشاهده می شود و می توان pH برابر ۲ را برای pH واجدنی پیشنهاد کرد.

میزان اختلاط بهینه برای جذب کادمیم چه در غلظت ۰/۲۵ و چه در غلظت ۰/۷۵ حدود ۱۵۰ تا ۲۵۰ دور بر دقیقه می باشد.

میزان حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) کادمیم توسط بایوسالید، ۰/۳۷ میلی مول کادمیم بر گرم بایوسالید خشک (۴۱/۵ میلی گرم بر گرم) با مدل لانگمویر می باشد.

در مقایسه با دیگر بایومس ها ظرفیت جذب کادمیم توسط بایوسالید قابل توجه بوده که زمینه را برای مطالعات تکمیلی فراهم می آورد.

۵- قدردانی

به این وسیله از شرکت سهامی مدیریت منابع آب وابسته به وزارت نیرو که از لحاظ مالی از این تحقیق، تحت عنوان پروژه تحقیقاتی با کد ۸۳۱۲۳-ENV۱، حمایت نمودند و همچنین از پرسنل محترم آزمایشگاه دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران برای همکاری در انجام آزمایش های این تحقیق سپاسگزاری می گردد.

⁷ Hawari

¹ Langmuir

² Freundlich

³ Akar and Tunali

⁴ Botrytis cinerea

⁵ Göksungur

⁶ Saccharomyces cerevisiae

- 1-Stoeppler, M. (1992). *Hazardous metals in the environment*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam.
 - 2-Watts, R. J. (1994). *Hazardous wastes: sources, pathways, receptors*, John Wiley & Sons INC., New York.
 - 3-Baird, C. (1995). *Environmental chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York.
 - 4-WHO (1996). *Guideline for drinking water quality*, Vol. 2, 2nd Ed., WHO, Geneva.
 - 5-Yin, P., Yu, Q., Jin, B., and Ling, Z. (1999). "Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater." *Water Research*, 33 (8), 1960-1963.
 - 6-Gadd, G. M., and Griffiths, A. J. (1978). "Microorganisms and heavy metal toxicity." *Microbial Ecology*, 4 (4), 303-317.
 - 7-Volesky, B. (1987). "Biosorbents for metal recovery." *Trends in Biotechnology*, 5 (4), 96-101.
 - 8-Volesky, B. (1990). *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, Boca Raton, USA.
 - 9-Ting, V. P., Lawson, F., and Prince, I. G. (1989). "Uptake of cadmium and zinc by the algae *Chlorella vulgaris*: part 1 individual ion species." *Biotechnol. Bioeng.*, 34 (7), 990-999.
 - 10-Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R. K., and Mohapatra, H. (2000). "Microbial biosorbents meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions." *Current Science*, 78 (8), 967-973.
 - 11-Volesky, B. (2001). "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century." *Hydrometallurgy*, 59 (2-3), 203-216.
 - 12-Gadd, G. M. (1990). "Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms." *Experientia*, 46 (8), 834-840.
 - 13-Norton, L., Baskaran, K., and McKenzie, T. (2004). "Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids." *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 629-635.
 - 14-Eaton, A. D., Clesceri, L., and Greenberg, A. E., eds. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., APHA, AWWA, WEF, Washington, D.C.
 - 15-Antunes, W. M., Luna, A. S., Henriques, C. A., and Da Costa, A. A. (2003). "An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions." *Electronic Journal of Biotechnology*, 6 (3), 174-184.
 - 16-Yan, G., and Viraraghavan, T. (2003). "Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*." *Water Research*, 37 (18), 4486-4496.
 - 17-Kaewsarn, P. (2002). "Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina sp.*" *Chemosphere*, 47 (10), 1081-1085.
 - 18-Mameri, N., Boudries, N., Addour, L., Belhaine, D., Lounici, H., Grib, H., and Paus, A. (1999). "Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving streptomyces rimosus biomass." *Wat. Res.*, 33 (6), 1347-1354.
 - 19-Weng, C. H. (2002). "Removal of nickel from dilute aqueous solution by sludge-ash." *Journal of Environmental Engineering*, 128 (8), 716-722.
 - 20-McCabe, W., Smith, J., and Harriot, p. (1982). *Unit operation of chemical engineering*, 4th Ed., McGraw-Hill, Inc., New York.
 - 21-Liu, H. L., Chen, B. Y., Lan, Y. W., and Cheng, Y. C. (2004). "Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*." *Chemical Engineering Journal*, 97 (2), 195-201.
 - 22-AWWA. (1990). *Water quality and treatment*, 4th Ed., McGraw-Hill, Inc., New York.
- ۲۳- دیهول، ف. (۱۳۷۰). "بررسی و حذف دترجنتها از پسابهای صنعت نساجی به طریق جذب." پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس.
- 24-Akar, T., and Tunali, S. (2005). "Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions." *Minerals Engineering*, 18 (11), 1099-1109.
 - 25-Göksungur, Y., Üren, S., and Güvenç, U. (2005). "Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass." *Bioresource Technology*, 96 (1), 103-109.
 - 26-Hawari, A. H., and Mulligan, C. N. (2006). "Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass." *Bioresource Technology*, 97(4), 692-700.