

## **Study of optimizing the process of Cadmium adsorption by synthesized silver nanoparticles using *Chlorella vulgaris***

**Faezeh Sajadi<sup>1</sup>, Mohammad Hossein Sayadi<sup>2</sup>, Mahmud Hajiani<sup>1</sup>**

**Background and Aim:** Cadmium (Cd) is one of the most toxic heavy metals in water that mostly enters the water cycle through industrial waste water. Silver nanoparticles have the capacity to remove heavy metals from the water resources through the mechanism of adsorption. The present study aimed at producing silver bio-nanoparticles and optimizing Cd removal from aquatic solutions.

**Materials and Methods:** Silver bio-nanoparticles were extracted via a micro-algae *Chlorella vulgaris* extract and silver nitrate synthesis. Then, the characteristics of the particles were determined using FT-IR, XRD, SEM devices. In order to optimize Cadmium adsorption by means of silver nanoparticles, parameters including pH, reaction time, initial concentration of Cd and concentrations of nanoparticles were studied under different conditions.

**Results:** The resulting nanoparticles were spherical, single and crystalline, whose sizes were 10-45 nm. Under the condition of PH = 8, the initial concentration of cadmium 0.5 mg/L, adsorbent dosage of 0.5 mg, reaction time of 10 min, temperature of 30°C and mixing speed of 200 rpm, 99% of cadmium was removed. Isotherm of Cadmium-ion adsorption followed Langmuir ( $R^2 > 0/96$ ) and Freundlich ( $R^2 > 0/94$ ) models.

**Conclusion:** Under optimal conditions, silver bio-nanoparticles had the capacity of quick and effective adsorption of cadmium. Thus, with a cheap, non-toxic and environmentally friendly method can remove heavy metals in a short time.

**Key Words:** Adsorption, Cadmium, Silver Nanoparticles

*Journal of Birjand University of Medical Sciences. 2016; 23(2): 119-129.*

*Received: April 17, 2016*

*Accepted: June 14, 2016*

---

<sup>1</sup> Department of Environmental Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran.

<sup>2</sup> Corresponding Author; Department of Environmental Sciences ,University of Birjand, Birjand, Iran.

E.mail: mh\_sayadi@birjand.ac.ir

Tel: 05632254068

Fax:05632245066

## مطالعه بهینه‌سازی جذب سطحی کادمیوم با نانوذرات نقره ساخته شده توسط کلرلا ولگاریس

فائزه سجادی<sup>۱</sup>, محمد حسین صیادی<sup>۲</sup>, محمود حاجیانی<sup>۱</sup>

### چکیده

زمینه و هدف: کادمیوم یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین موجود در آب است که بیشتر از طریق فاضلاب صنایع وارد منابع آبی می‌شود. نانوذرات نقره توانایی حذف فلزات سنگین از منابع آبی را از طریق مکانیسم جذب سطحی دارند. هدف از این مطالعه، ساخت نانوذرات زیستی نقره و مطالعه بهینه‌سازی حذف کادمیوم در محلول‌های آبی بود.

روش تحقیق: نانوذرات زیستی نقره، از طریق ترکیب عصاره میکروجلبک کلرلا ولگاریس و نیترات نقره سنتز گردید و مشخصات نانوذرات شامل ساختار ذراًت و اندازه آن، با استفاده از دستگاه‌های SEM، FT-IR و XRD مشخص شد. برای بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی کادمیوم با نانوذرات زیستی نقره؛ پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه کادمیوم و غلظت نانوذرات، تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نانوذرات به دست‌آمده به صورت کروی، منفرد و کریستالی و با اندازه ذراًت ۱۰-۴۵ نانومتر حاصل شد. شرایط pH=8 اولیه کادمیوم ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۵ میلی‌گرم، زمان تماس ۱۰ دقیقه، میزان بهینه پارامترهای مؤثر در جذب سطحی کادمیوم در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت همزن ۲۰۰ دور در دققه به دست آمد. این‌وقت جذب یون کادمیوم از مدل لانگمویر ( $R^2 > 0/94$ ) و فرنلیچ ( $R^2 > 0/96$ ) تبعیت نمود.

نتیجه‌گیری: در شرایط بهینه، نانوذرات زیستی نقره، توانایی جذب سریع و مؤثر فلز کادمیوم را دارند؛ بنابراین این نانوذرات می‌توانند به عنوان روشی ارزان قیمت، غیرسمی و دوستدار محیط زیست، برای حذف فلزات سنگین در مدت زمان کوتاه مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کادمیوم، نانوذرات نقره

محله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۵: (۲) ۱۱۹-۱۲۹.

دربافت: ۱۳۹۵/۰۱/۲۹ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۲۵

<sup>۱</sup> گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

<sup>۲</sup> نویسنده مسؤول؛ گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

آدرس: بیرجند- دانشگاه بیرجند- پردیس امیر آباد- دانشکده محیط زیست و منابع طبیعی- گروه محیط زیست  
تلفن: ۰۵۶۳۲۲۵۴۰۶۶ نامبر: ۰۵۶۳۲۲۵۴۰۶۸ پست الکترونیکی: mh\_sayadi@birjand.ac.ir

**مقدمه**

قیمت مناسب و امکان استفاده مجدد از آنها، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند (7).

نانوتکنولوژی و به خصوص نانومواد در سال‌های اخیر اثر مهمی در توسعه زمینه‌های مختلف مهندسی محیط زیست داشته‌اند. نانوذرات به‌علت سطح مخصوص بیشتری که نسبت به سایر مواد جاذب دارند، کارایی بیشتری دارند. نانوذرات به‌علت داشتن ساختار منحصر به فرد و خواص الکترونی ویژه، به جاذب‌های بسیار قوی تبدیل شده‌اند. از دیگر فواید نانوذرات نسبت به سایر جاذب‌ها؛ حجم مصرفی کم در مقایسه با جاذب‌های دیگر، تولید لجن کمتر، قابلیت بازیافت راحت‌تر فلزات سنگین جذب شده، امکان تولید ارزان‌تر و بیشتر نانوذرات با توجه به روش‌های تولیدی جدید می‌باشد (8).

بررسی‌های مختلف نشان می‌دهد که یکی از کاربردهای فناوری نانو، در حوزه تصفیه صنعت آب است که با استفاده مناسب از این فناوری، هزینه‌های تصفیه آب به میزان زیادی کاهش خواهد یافت (9،10). مطالعات زیادی به بررسی تولید، تعیین مشخصات و بررسی جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی پرداخته‌اند (11). هدف از این مطالعه، ساخت نانوذرات زیستی نقره و بهینه‌سازی فاکتورهای pH، زمان واکنش، غلظت نانوذره جاذب و غلظت اولیه عنصر کادمیوم در جذب سطحی کادمیوم از محلول‌های آبی بود.

**روش تحقیق**

میکروجلبک کلرلا ولگاریس، از آزمایشگاه منابع طبیعی و محیط زیست بیرجند تهیه شد. کلرلا ولگاریس با استفاده از تکنیک‌های معمول در شرایط آزمایشگاهی در دمای 28 درجه سانتی‌گراد، در 16/8 ساعت تاریکی/لوشنایی، زیر نور فلورئست در محیط کشت BBM کشت داده شد. عصاره خالص جلبک، با اضافه کردن 2 گرم از پودر خشک شده به ارلن‌مایر 250 میلی‌لیتر و اضافه کردن 100 میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه شده به آن و قرار دادن آن بر روی هیتر برای ده دقیقه در دمای 60 تا 80 درجه سانتی‌گراد، تهیه شد. عصاره

بحran آب در دهه‌های اخیر به یکی از معضلات جوامع بشری تبدیل شده است. بنابراین نیاز به تأمین و توسعه منابع آب و در نتیجه گسترش تکنولوژی‌های نوین برای حفظ و گسترش منابع آبی، امری ضروری است (1). روند صنعتی شدن و استفاده زیاد از فلزات سنگین در سال‌های اخیر به‌طور اجتناب‌ناپذیری منجر به افزایش این فلزات در محیط‌های آبی شده است (2). وجود فلزات سنگین سمی در آب‌های سطحی و زیرزمینی، موجب به خطر افتادن سلامتی موجودات زنده شده است. میزان سمیت فلزات در شرایط مختلف متفاوت است و تابع عواملی چون: غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و سایر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است. این آلاینده‌ها به‌دلیل سمیت زیاد، غیر قابل تجزیه‌بودن و اثرات تجمعی، مورد توجه قرار گرفته‌اند (3). در مناطقی که آب شیرین کمیاب است، نیاز مبرمی برای استفاده از آب با کیفیت پایین وجود دارد. به همین دلیل، آب‌هایی از قبیل: زه‌آب‌های کشاورزی و پساب‌های شهری و صنعتی، از منابع با ارزش محسوب می‌شوند (4).

کادمیوم یک فلز سنگین با سمیت بسیار بالا است که توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا و آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان به عنوان ماده‌ای سلطان‌زا شناخته شده است. طبق جدیدترین استانداردهای سازمان بهداشت جهانی، حداقل غلظت مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی 0/005 میلی‌گرم در لیتر است (5).

روش‌های گوناگونی برای حذف فلزات از آب وجود دارد که شامل رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یونی، جذب سطحی، فیلتر غشایی و انعقاد شیمیایی می‌باشند. یکی از بهترین روش‌ها برای حذف غلظت‌های پایین فلزات سنگین از آب، فرآیند جذب می‌باشد. این فرآیند به‌دلیل کارایی بالای حذف، ظرفیت بالای تصفیه و نرخ واکنش بالا، مورد توجه می‌باشد (6). از میان جاذب‌های زیستی به‌دلیل سهولت دسترسی، استفاده آسان، بهره‌گیری از مواد زیستی و طبیعی،

بر لیتر افزوده شد که این آزمایش در شرایط pH بهینه و زمان تعادل به دست آمده انجام شد.

برای تعیین اثر غلظت اولیه، راندمان جذب غلظت‌های مختلف از محلول‌های فلزی با شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبل (pH بهینه، زمان تعادل و جرم جاذب بهینه) مورد آزمایش قرار گرفت.

برای محاسبه درصد حذف (Up) کادمیوم، از معادله یک استفاده شد.

$$\text{معادله (1)}:$$

$$U_p = 100 \times [1 - \frac{c_e}{c_i}]$$

در این رابطه  $C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی کادمیوم (میلی‌گرم بر لیتر) است. درصد حذف برابر نسبت میزان کاهش کادمیوم بعد از جذب به میزان اولیه آن است.

معادله 2 روش محاسبه ظرفیت جذب سطحی را نشان می‌دهد.

$$\text{معادله (2)}$$

$$q_{max} = \frac{(c_0 - c_e)v}{m}$$

در این معادله،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادل کادمیوم باقیمانده،  $V$  حجم محلول در تماس (لیتر) و  $m$  جرم جاذب مورد استفاده (گرم) است.

برای تعیین مناسب‌ترین مدل ایزوترم جذب، از آماره‌های  $R^2$  و RMSE استفاده گردید که بهترین مدل بیان کننده بیشترین  $R^2$  (نژدیک به 1) و کمترین RMSE (نژدیک به صفر) است.

### ایزوترم‌های جذب:

ایزوترم‌های جذب، معادله‌هایی هستند که توزیع ماده جذب شده میان فاز محلول و جذب شده در حالت تعادل را نشان داده و یک مشخصه برای سیستم در دمای خاصی محسوب می‌شوند. در بین مدل‌های ایزوترمی، ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر به طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار می‌گیرند (13). در این مطالعه، از مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ

جوشیده شده، با کاغذ صافی واتمن شماره 1 فیلتر شد و عصاره در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. در روش معمول سنتز نانوذرات نقره، 10 میلی‌لیتر عصاره خالص به 40 میلی‌لیتر محلول 0/001 مولار نیترات نقره با pH (8-3) ادغام شد و در دستگاه انکوباتور شیکردار، برای 1 تا 8 روز در دمای 29 درجه سانتی‌گراد و سرعت 120 دور در دقیقه قرار گرفت (12).

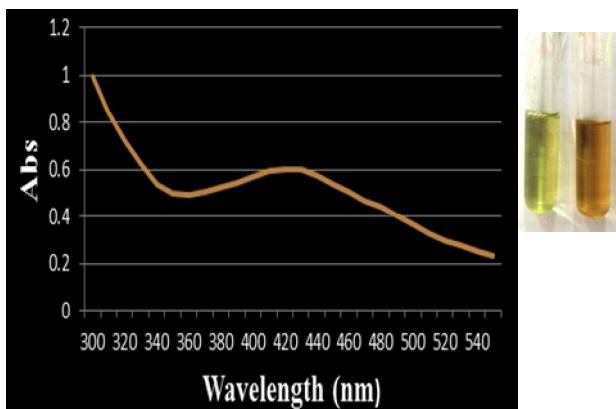
### روش بررسی جذب یون‌های کادمیوم:

در این مطالعه برای ساخت محلول استاندارد کادمیوم، از نمک نیترات کادمیوم استفاده شد. برای تهیه محلول‌های با غلظت کمتر، از محلول‌های استوک استفاده شد. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت و در محدوده  $30 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. ابتدا به منظور تعیین pH بهینه، 25 میلی‌لیتر از محلول فلزی کادمیوم به‌طور مجزا با غلظت 5/0 میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از محلول‌های فلزی 0/1 نرمال HCl و NaOH در بازه pHهای سه تا ده تنظیم گردید. به هر کدام مقدار 0/01 گرم جاذب اضافه گردید؛ سپس نمونه‌ها به مدت 10 دقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار گرفتند. پس از این مرحله، قسمت مایع محلول از قسمت جامد (نانوذرات نقره) جدا و غلظت فلزات باقیمانده در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

برای تعیین زمان تعادل، محلول‌های کادمیوم با غلظت 25 میلی‌گرم بر لیتر در شرایط pH بهینه و مقدار 0/01 گرم جاذب برای مدت زمان‌های 2، 5، 10، 15، 20 و 30 دقیقه با سرعت 200 دور بر دقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار داده شد و بعد از جدا کردن فاز جامد، غلظت محلول‌ها اندازه‌گیری شد. پس از تعیین زمان تعادل، آزمایش‌های جذب ایزوترم انجام گردید. این آزمایش‌ها شامل تعیین جرم بهینه جاذب و اثر غلظت‌های اولیه روی راندمان جذب کادمیوم بود. برای تعیین جرم بهینه جاذب، مقادیر مختلف از جاذب 0/01، 0/02، 0/04، 0/05، 0/1 و 0/5 گرم توزین گردید و هر کدام به 25 میلی‌لیتر از محلول فلزی کادمیوم با غلظت 0/5 میلی‌گرم

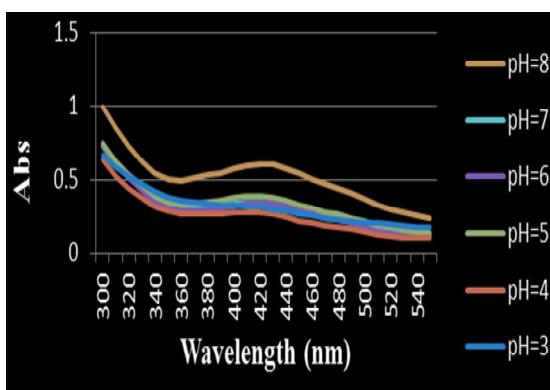
## یافته‌ها

تعیین ویژگی‌های نانو ذرات زیستی نقره سنتز شده: پس از اضافه نمودن نیترات نقره به عصاره جلبک کلرلا ولگاریس، تغییر رنگ کامل آن بعد از گذشت 8 روز مشاهده شد؛ به طوری که در pH های 5 و بالاتر از آن، رنگ محلول حاصل، از سبز روشن به قهوه‌ای تیره تبدیل شد (شکل 1).



شکل 1- طیف UV-Vis محلول نیترات نقره

برای اطمینان از تولید نانوذرات نقره، پیک جذبی نانوذرات در فواصل زمانی مختلف (7 روز)، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مرئی (UV-Vis) در محدوده طول موج 300-550 نانومتر، اندازه‌گیری شد.



شکل 2- طیف UV-Vis نانو ذرات نقره تولید شده با استفاده از عصاره جلبک *Chlorella vulgaris* در pH های متفاوت 3, 4, 5, 6, 7, 8

بهترین پیک بعد از گذشت 5 روز از زمان واکنش در

و لانگمویر برای رسم داده‌های جذب استفاده گردید. برای توصیف حالت تعادل از دو پارامتر  $q_e$  و  $C_e$  استفاده می‌شود که  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب و  $C_e$  غلظت جزء باقیمانده در محلول است.

در معادله  $C_e = 3$  غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز مایع (میلی گرم بر لیتر)،  $q_e$  مقدار یون جذب شده به‌ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل (میلی گرم بر گرم)، b ظرفیت جذب در فاز جامد (میلی گرم بر گرم) و  $K_L$  ثابت جذب می‌باشد.

در این مطالعه داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی ایزوترم لانگمویر به صورت معادله 3 است.

$$\text{معادله (3)}: q_e = KC_e^{1/n}$$

$q_e$  مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب  $\text{mg/g}$  غلظت تعادلی ماده جذب‌شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب  $\text{mg/L}$   $q_m$  نشان‌دهنده ظرفیت جذب و  $K$  ثابت لانگمویر است که از رسم نمودار  $c_e/q_e$  در مقابل  $c_e$  به دست می‌آیند.

معادله ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت معادله 4 است.

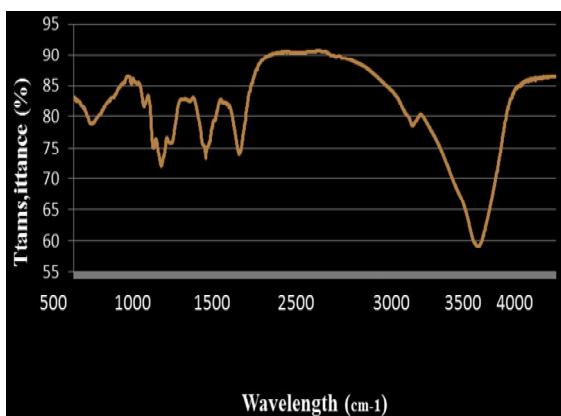
$$\text{معادله (4)}: \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_e k} + \frac{1}{q_m} c_e$$

و معادله خطی آن به صورت معادله 5 است.

$$\text{معادله (5)}: \log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log c_e$$

غلظت تعادل بر حسب  $C_e$   $\text{mg/L}$  ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب  $\text{mg/g}$  و  $K$  و  $n$  ثابت‌های فروندلیچ هستند که با رسم نمودار  $\log q_e$  در مقابل  $\log c_e$  به دست  $\log c_e$  در مقابل  $\log q_e$  هستند می‌آیند. در این رابطه  $n$  و  $K$ ، ضرایب مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جاذب می‌باشند.

مانند: پروتئین‌ها، فنول‌ها، فلاونوئیدها و برخی از ترکیبات فیتوشیمیایی موجود در جلبک‌های دریایی، قادر به احیای یون‌های فلزی به فرم نانو می‌باشند. همچنین این ترکیبات نقش مهمی در پوشش نانوذرات تولیدشده و پایداری آنها ایفا می‌نمایند. بر اساس داده‌های موجود، پیک جذبی قوی در موقعیت  $3420\text{cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور الكل‌ها و فنول‌ها با گروه آزاد O-H و پیک  $1629\text{cm}^{-1}$  مربوط به موقعیت باند آمید I ساختار دوم پروتئین‌ها می‌باشد.

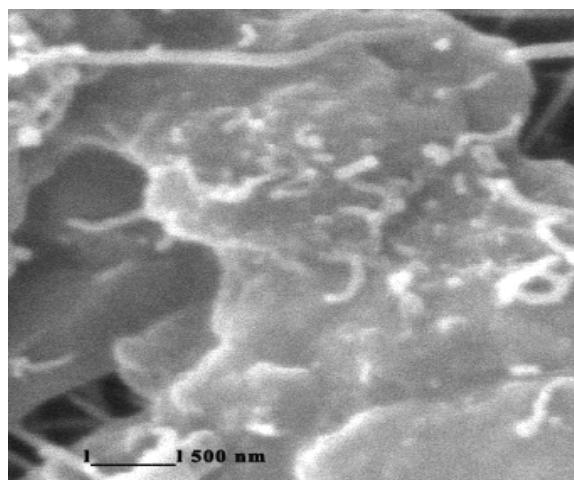


شکل 4- طیف FT-IR نانوذرات نقره تولیدشده با استفاده از جلبک *Chlorella vulgaris* دریایی

داده‌های FT-IR این پژوهش با داده‌های مطالعه بیتا و همکاران که در سال 1394 با موضوع تولید زیستی نانوذرات *Sargassum angustifolium* نقره با استفاده از جلبک دریایی *Chlorella vulgaris* انجام شد، مطابقت داشت (15).

pH=5/8 و در محدوده 420 نانومتر مشاهده شد که پیک تشکیل شده در این محدوده، نشان‌دهنده احیای یون‌های نقره و در نتیجه تولید نانوذرات نقره با استفاده از عصاره جلبک کلرلا ولگاریس بود (شکل 2).

نتایج آنالیز تصویر SEM در شکل 3 نشان می‌دهد که بیشتر نانوذرات نقره ساخته شده، اندازه کمتر از 45 نانومتر دارند. در این مطالعه میانگین اندازه نانوذرات بین 15 تا 40 نانومتر بود. نتیجه اندازه ذرات SEM بدست آمده در این تحقیق با مطالعه‌ای که رحیمی و همکاران در سال 1393 با موضوع سنتز نانوذرات نقره با استفاده از سه‌گونه ماکروجلبک دریایی خلیج فارس انجام دادند، مطابقت دارد. در مطالعه رحیمی نیز مشابه با مطالعه حاضر، SEM کمتر از 40 نانومتر گزارش شد (14).



شکل 3- تصویر SEM نانوذرات نقره تولیدشده با استفاده از عصاره جلبک *Chlorella vulgaris*

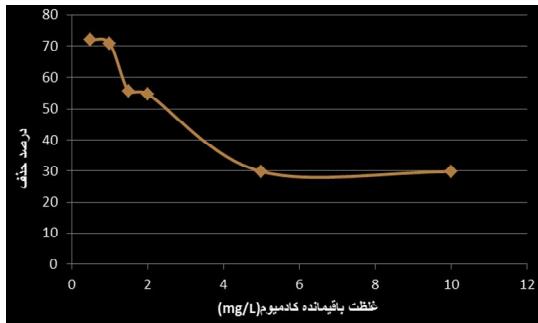
#### تأثیر pH بر میزان جذب:

در فرآیند جذب، pH محلول نقش مهمی در حذف فلزات سنگین دارد. شکل 5 تأثیر pH بر کارآیی جذب کادمیوم را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، حداقل راندمان جذب در pH اسیدی اتفاق افتاد؛ به‌طوری‌که با تغییر pH به 7، جذب کادمیوم توسط جاذب زیستی نقره 20/08 درصد به 67/1 درصد افزایش یافت و در pH 8، بیشترین راندمان جذب با 70/3 درصد مشاهده شد و دوباره در pH 10، کاهش جذب

#### مطالعات FT-IR:

اندازه‌گیری طیف‌سنگی FT-IR برای شناسایی مولکول‌های زیستی موجود در نانوذرات نقره انجام شد (شکل 4). در این مطالعه با توجه به پیک‌های مشاهده شده در ناحیه 1043 $\text{cm}^{-1}$ ، 1256، 1419، 1629 و 3420 می‌توان نتیجه‌گیری کرد که یکی از گروه‌های احتمالی در تولید نانوذرات نقره، ترکیبات فنولی موجود در جلبک کلرلا ولگاریس می‌باشد. مطالعات نشان داده‌اند که بیومولکول‌هایی

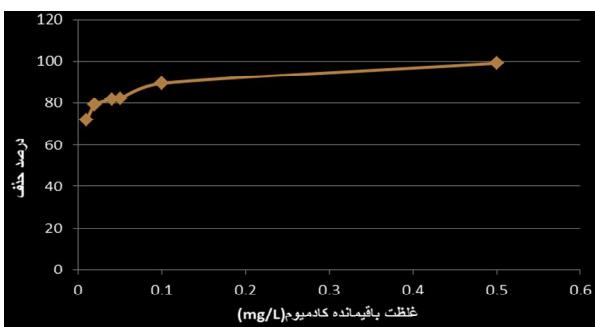
محسوسی در میزان جذب مشاهده گردید؛ بنابراین غلظت ۰/۵ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



شکل 7- تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیوم بر میزان جذب

#### تأثیر میزان نانوذرات بر جذب:

با افزایش میزان نانوذرات از ۰/۰۱ تا ۰/۵ میلی گرم، میزان جذب از ۷۲٪ به ۹۹٪ افزایش یافت. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۵ میلی گرم، احتمال برخورد جاذب با کاتیون‌های فلزی افزایش یافته و سبب افزایش جذب آلائینده می‌شود. افزایش بازده حذف کادمیوم با افزایش دوز جاذب بهدلیل بیشترشدن و در دسترس بودن سایتها تبدیلی و سطح مخصوص، در غلظت‌های بالای دوز جاذب می‌باشد.

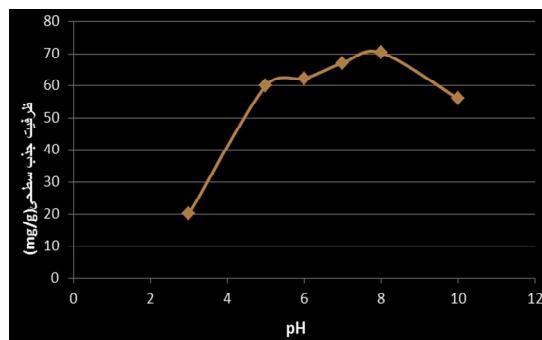


شکل 8- تأثیر میزان نانوذرات بر جذب

#### بحث

pH بهدلیل اتصال کاتیون‌ها به گروه‌های فعال سطحی، وابستگی شدیدی به بار سطحی ذرات دارد؛ از این رو یکی از مهمترین پارامترهای کنترلی فرآیند جذب می‌باشد. pH از طریق تغییر در حالت یونی فلزات، یونیزاسیون و شارژ سطح جاذب، سبب تأثیر بر روی واکنش بین جاذب و ماده جذب‌شونده می‌شود.

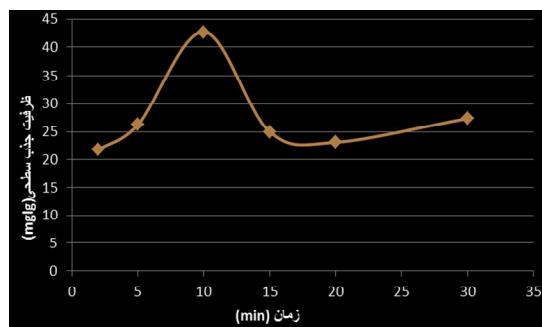
اتفاق افتاد.



شکل 5- تأثیر pH بر میزان جذب کادمیوم

#### تأثیر زمان تماس بر میزان جذب:

همان‌گونه که در شکل 6 مشاهده می‌شود، در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالا است؛ به‌طوری‌که در دقیقه ۲ بیش از ۲۰ درصد کادمیوم از محلول جدا گردید. بیشترین میزان جذب در دقیقه ۱۰ در حدود ۴۲٪ بهدست آمد. آزمایش‌ها تا دقیقه ۳۰ ادامه پیدا کرد که نتایج نشان داد با گذشت زمان، ظرفیت جذب افزایش اما شدت جذب کاهش یافت. بنابراین زمان تعادل جذب، دقیقه ۱۰ بهدست آمد.



شکل 6- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب

#### تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیوم بر میزان جذب:

همان‌گونه که در شکل 7 نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، کاهش میزان جذب محسوس بود؛ بدین صورت که با افزایش غلظت اولیه از ۰/۵ تا ۱۰، میزان جذب از ۷۲٪ به ۲۹٪ کاهش یافت. با توجه به اینکه در غلظت ۰/۵ میلی گرم بر لیتر، ۷۲٪ از کادمیوم حذف گردید و پس از آن با افزایش غلظت از ۰/۵ به ۰/۱، افت ۱۰mg

نانولله‌های کربنی اصلاح شده با 8-هیدروکسی کینولین انجام دادند. نتایج مطالعه آنها نشان داد که با افزایش زمان تماس بین جاذب و کادمیوم، راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند و بعد از آن تغییر چندانی نمی‌کند. همچنین بیشترین مقدار جذب در همان 10 دقیقه اول صورت می‌گیرد که با نتایج حاصل از این مطالعه مطابقت دارد (19).

در این مطالعه، با افزایش غلظت کادمیوم از 0/5 به 10 میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف کاهش یافت. این کاهش به علت اشباع آلاینده بر روی جایگاه‌های فعال که روی سطح جاذب قرار دارند، ایجاد شد. در مطالعه Khodabakhshi و همکاران در سال 2011 در زمینه حذف آرسنیک توسط نانوذرات آهن مغناطیسی، با تغییر غلظت اولیه آرسنیک از 10 تا 100 میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف از 79% به 27% کاهش یافت (20). نتایج مطالعه حاضر همچنین با نتایج مطالعه غلامی، در سال 1385 همخوانی دارد. در مطالعه غلامی، جذب کروم و کادمیوم با استفاده از برگ درختان چنار و نارون بررسی شد. نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلزات، ابتدا ظرفیت تعادلی جذب افزایش یافت؛ اما پس از رسیدن غلظت به 20 میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت تعادلی جذب بعد از آن افزایش چشمگیری نداشت (21).

جرم جاذب از عوامل دیگری است که در آزمایش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش جرم جاذب از 0/01 به 0/5 گرم بر لیتر، راندمان حذف یون کادمیوم افزایش می‌یابد. افزایش جرم جاذب سبب افزایش تعداد جایگاه‌های فعال جذب در محلول می‌شود که در نتیجه، سطح تماس میان جاذب و آلاینده افزایش یافته و باعث افزایش راندمان حذف آلاینده می‌شود. درصد حذف آلاینده با افزایش درصد جاذب تا یک‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد که این امر به دلیل وجود محلهای اتصال می‌باشد. طبق مطالعات قبلی با افزایش مقدار جاذب تعداد سایت‌های جذب‌کننده کادمیوم افزایش می‌یابد (22,23).

در این مطالعه نشان داده شد که با افزایش pH، راندمان حذف کادمیوم افزایش می‌یابد. با تغییر pH از 3 به 6، راندمان حذف کادمیوم به شدت افزایش پیدا کرد و با افزایش مجدد pH تا 8، راندمان حذف کادمیوم افزایش تدریجی دارد. این امر به این دلیل ایجاد بار مثبت بر روی pH اسیدی و تشکیل یک نیروی دافعه الکترواستاتیک بین جاذب و یون کادمیوم اتفاق می‌افتد؛ در نتیجه، با افزایش مقدار یون‌های هیدروژن در محلول مواجه می‌شویم که تمایل بیشتری به قرار گرفتن بر روی جاذب نسبت به یون کادمیوم نشان می‌دهند. با افزایش pH، غلظت این یون‌های هیدروژن کم شده و سبب افزایش جذب یون کادمیوم می‌شود.

در تحقیق قربانی و یونسی در سال 1387 که بر روی جذب زیستی یون‌های کادمیوم با استفاده از بیومس انجام شد، pH بهینه برابر با 5 بودست آمد (16). نتایج این بخش از پژوهش با نتایج مطالعه گوپتا و همکاران مطابقت داشت (17).

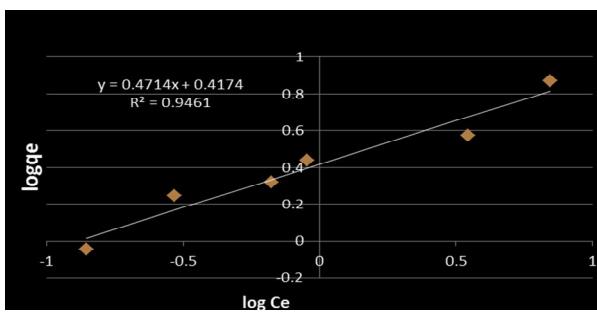
یکی از عوامل مؤثر دیگر که باید در مطالعات جذب بررسی شود، زمان مورد نیاز برای تعامل بین ماده جاذب و جذب‌شونده می‌باشد. با افزایش زمان تماس، راندمان حذف کادمیوم افزایش پیدا می‌کند؛ زیرا یون کادمیوم فرصت بیشتری برای تماس با سطح جاذب دارد. با گذشت زمان، میزان جذب افزایش می‌یابد تا زمان 10 دقیقه که واکنش به حالت تعادل می‌رسد و میزان جذب تغییر قابل توجهی پیدا نمی‌کند. در زمان‌های اولیه به علت وجود جایگاه‌های فعال بیشتر گروههای عامل بیشتری که در زمان‌های اولیه در دسترس می‌باشد، میزان جذب افزایش پیدا می‌کند.

در مطالعه Saif و همکاران در سال 2012، نتایج مشابهی به دست آمد. آنان پی برند که با افزایش زمان، راندمان حذف نیز افزایش پیدا می‌کند تا به نقطه تعادل برسد. در مطالعه آنها، این تعادل در زمان 180 دقیقه به دست آمد و بعد از آن تغییر چشمگیری حاصل نشد (18). Kosa و همکاران در سال 2012 مطالعه‌ای با عنوان حذف فلزات سنگین با استفاده از

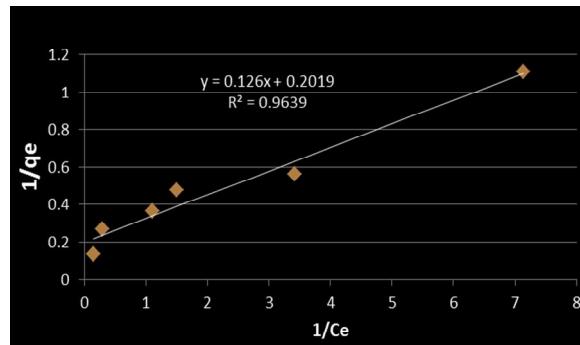
## مطالعات ایزوترم جذب:

جدول 1- پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در خصوص جذب کادمیوم توسط نانوذرات زیستی نقره

فروندلیچ				لانگمویر		
Kf	R <sup>2</sup>	n	q <sub>max</sub>	R <sup>2</sup>	KL	ضرایب
2/12	0/94	2/12	43/97	0/96	0/56	جادب



شکل 10- ایزوترم جذب کادمیوم توسط نانوذرات زیستی نقره بر اساس مدل فروندلیچ



شکل 9- ایزوترم جذب کادمیوم توسط نانوذرات زیستی نقره بر اساس مدل لانگمویر

محل‌های تبادلی فعال و انرژی آنها را توصیف می‌کند. این معادله نقطه‌ای را برای اشباع‌شدن ماده جاذب پیش‌بینی نمی‌کند و پوشش سطحی نامحدودی که از نظر ریاضی محاسبه می‌شود، نمایانگر جذب چندلایه‌ای بر روی سطوح تبادلی است.

با توجه به نتایج می‌توان نتیجه گرفت، جذب کادمیوم توسط نانوذرات زیستی نقره به صورت تک‌لایه‌ای انجام شده است. در تحقیق Li و همکاران در سال 2012 که بر روی جذب و اجذب کادمیم توسط کلسیم مونت موریلوئیت انجام شد، پارامتر k در مدل لانگمویر برابر با 0/036 لیتر بر میلی‌گرم گزارش شد (24). همچنین در مطالعه شوکتی و همکاران در سال 1387 که بر روی حذف فلزات از پساب‌ها با استفاده مجدد از یک دوریز انجام شد، بالاترین بازده و ظرفیت جذب برای دو نمک آلی و معدنی کادمیوم مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که جذب کادمیوم از مدل لانگمویر با  $R^2=0/98$  پیروی می‌کند که با نتایج این پژوهش

نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در خصوص جذب کادمیوم توسط نانوذرات زیستی نقره در جدول 1 و شکل‌های 9 و 10 نشان داده شده است. شاخص (R<sub>L</sub>) برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمویر به کاربرده می‌شود. اگر  $R_L > 1$  باشد، این مدل برای فرآیند جذب غیر قابل قبول، اگر  $R_L = 1$  مدل جذب خطی و اگر  $0 < R_L < 1$  جذب قابل قبول و اگر  $R_L = 0$  جذب برگشت‌ناپذیر است. در این مطالعه، R<sub>L</sub> برای نانوذرات نقره بین بازه  $0/080 < R_L < 0/17$  بود که نشان می‌دهد مدل لانگمویر از برآش خوبی برخوردار است و جذب قابل قبول است. در ایزوترم فروندلیچ به طور کلی با افزایش k، ظرفیت جذب جاذب برای ماده جذب‌شدنی افزایش می‌یابد. همچنین مقدار  $n > 1/n$  شاخصی از مطلوب‌بودن جذب است. زمانی که  $n > 1$  است، نشان‌دهنده قابل قبول بودن جذب است.

ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر نشان‌دهنده جذب تک‌لایه هستند. مدل فروندلیچ سطوح جذب و نحوه توزیع

نانوذرات زیستی نقره دارا هستند. با توجه به نتایج این مطالعه، ساخت نانوذرات زیستی نقره بهوسیله میکروجلبک با هزینه پایین، سرعت زیاد و بدون آسیب‌رساندن به محیط زیست امکان‌پذیر است. از آنجا که این جلبک به صورت طبیعی در مناطق مختلف به مقدار زیاد وجود دارد؛ دسترسی به آن آسان است و کارآیی مناسبی در حذف فلزات سنگین به‌ویژه کادمیوم از محیط‌های آبی دارد، می‌توان در این زمینه گام‌های مؤثری برداشت.

### تقدیر و تشکر

مقاله حاصل بخشی از پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی محیط زیست می‌باشد که با کد مصوب IR /د 12967/1394/دانشگاه بیرجند می‌باشد. نویسندهای این مقاله بر خود لازم می‌دانند از مسئولین محترم دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست و مسئول آزمایشگاه آلوگی دانشگاه بیرجند سرکار خانم غفوری و همچنین جناب آقای دکتر حاجی مسئول آزمایشگاه‌های دانشگاه آزاد بیرجند برای فراهم کردن بخشی از مواد و وسائل و همچنین از زحماتی که برای انجام این مطالعه انجام داده‌اند، تشکر و قدردانی نمایند.

مطابقت دارد. در پژوهش کریمی تکانلو و همکاران که در سال 1392 بر روی ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانوذرات آهن مغناطیسی سنتزشده انجام شد، مقدار  $R^2 > 0.995$  بدست آمد که نشان می‌دهد ایزوترم جذب یون‌های کادمیوم از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند (25).

### نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که جاذب زیستی نانوذرات نقره یک جاذب کارآ، مؤثر و مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای حذف یون‌های فلز کادمیوم از محلول‌های آبی است. حداقل راندمان جذب برای فلز کادمیوم در pH برابر 8 حاصل شد. سرعت جذب یون‌های فلزی در طول زمان اولیه جذب، بسیار سریع بود و حداقل راندمان جذب برای فلز کادمیوم در زمان 10 دقیقه بدست آمد. جرم بهینه جاذب فلز کادمیوم 0.5 میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد و با افزایش جرم جاذب راندمان جذب کاهش یافت.

با توجه به نتایج رگرسیون، هر دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مطابقت بالایی برای جذب کادمیوم توسط منابع:

- 1- Khujini M, Rahimian A, Siamardi K. Approach to water issues in Iran: prospects and solutions. Proceeding of the First Conference Cope With Dehydration; 2008; January 22-27, Tehran, Iran. [Persian]
- 2- Sayadi MH, Rezaei MR, Rashki Ghaleo O, Afsari K, PoorMollaei N. Natural and Concentration Factor Distribution of Heavy Metals in Sediments of Chah nimeh Reservoirs of Sistan, Iran. Ecopersia. 2015; 3(2): 1003-1012.
- 3- Sayadi MH, Rezaei MR, Rezaei A. Sediment Toxicity and Ecological Risk of Trace Metals from Streams Surrounding a Municipal Solid Waste Landfill. Bull Environ Contam Toxicol. 2015; 94(5): 559-63.
- 4- Abedi J, Esfahani M. Improve the quality of brine using a sand filter residue particles. Proceeding of The 2nd National Conference on Water and Wastewater; 2007; October 7-8 Tehran, Iran. [Persian]
- 5- WHO. 1993. Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1. WHO, Geneva. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/GDWQ/Chemicals/Chemlist.h tml](http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/Chemlist.h tml)
- 6- Butter TJ, Evison LM, Hancock IC, Holland FS, Matis KA, Philipson A, et al. The removal and recovery of Cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale. Water Res. 1998; 32(2): 400-6.
- 7- Kanel SR, Manning B, Charlet L, Choi H. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero – valent iron. Environ Sci Technol. 2005; 39(5): 1291-98.
- 8- Sayadi, MH, Shabani N. Application of Nanotechnologies in environmental protection and remediation. Asian J Microbiol Biotechnol Environ Sci. 2009; 11(2): 343-8.

- 9- Najafi M, Yousefi Y, Rafati AA. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Sep Purif Technol.* 2012; 85: 193-205.
- 10- Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chem Eng J.* 2009; 153(1-3): 70-9.
- 11- Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies. A review of recent literature. *Prog Polym Sci.* 2008; 33(4): 399-447.
- 12- Al-Houri HJ, Moubayed NMS, Irsan SI. Silver nanoparticles biosynthesis using *Spirulina platensis* used as antioxidant and antimicrobial agent. *Pharm Lett.* 2015;7(2): 9-21.
- 13- Sahayaraj K, Rajesh S. Bionanoparticles: synthesis and antimicrobial applications. In: Mendez-Vilas A (eds). *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances: Formatec Research Center.* 2011: 228-44.
- 14- Rahimi Z, Yousefzadi M, Noori A, Akbarzadeh A. Synthesis of Silver nanoparticles using three marine macro algae from the persian gulf. *Oceanography.* 2014; 19(5): 71-8. [Persian]
- 15- Bita S, Mesbah M, Shahriari A, Ghorbanpour M. Biosynthesis of silver nanoparticles using sargassum angustifolium seaweed. *Journal of Marine Science and Technology.* 2015; 14(1): 1-11. [Persian]
- 16- Ghorbani F, Younesi HA. Biosorption of cadmium (II) ions by *Saccharomyces Cerevisiae* biomass from aqueous solutions. *Water and Wastewater.* 2009; 19(4): 33-9. [Persian]
- 17- Gupta VK, Jain CK, Ali I, Sharma M, Saini VK. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse Fly ash a sugar industry wast. *Water Res.* 2003; 37(16): 4038-44.
- 18- Saif MMS, Kumar NS, Prasad MN. Binding of cadmium to *Strychnos potatorum* seed proteins in aqueous solution: Adsorption kinetics and relevance to water purification. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2012; 94: 73-9.
- 19- Kosa SA, Al-Zhrani G, Abdel Salam M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chem Eng J.* 2012; 181-182: 159-68.
- 20- Khodabakhshi A, Amin M, Mozaffari M. Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater. *Iranian J Environ Health Sci Eng.* 2011; 8(3): 189-200.
- 21- Gholami F. Use of *Ulmus Leaves* and Their Ash for Biosorption of Cadmium from Aqueous Solution. Proceeding of 9th national Congress on Environmental Health; 2007; March 2007 Isfahan, Iran. [Persian]
- 22- Atar N, Olgun A, Wang S. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies. *Chem Eng J.* 2012; 192: 1-7.
- 23- Ding Y, Jing D, Gong H, Zhou L, Yang X. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. *Bioresour Technol.* 2012; 114: 20-5.
- 24- Li Y, Wang JD, Wang XJ, Wang JF. Adsorption-desorption of Cd(II) and Pb(II) on Camontmorillonite. *Ind Eng Chem Res.* 2012; 51(18): 6520-8.
- 25- Shokati A, Shariat M, Jafarzadeh N, Nabizadeh R. Removal of metals from waste water by reusing a waste, for example, to remove salts and cadmium from soil using color to the vegetable oil industry. *J Environ Sci Tech.* 2007; 10 (1): 46-41. [Persian]