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

Faezeh Sajadi[1], Mohammad Hossein Sayadi[2], Mahmud Hajiani[1]

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^{0C} 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***

[1] *Department of Environmental Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran.*
[2] ***Corresponding Author;*** *Department of Environmental Sciences ,University of Birjand, Birjand, Iran.*
E.mail: mh_sayadi@birjand.ac.ir Tel: 05632254068 Fax:05632245066

مقاله اصیل پژوهشی

مطالعه بهینه‌سازی جذب سطحی کادمیوم با نانوذرّات نقره ساخته‌شده توسط کلرلا ولگاریس

فائزه سجادی[1]، محمد حسین صیادی[2]، محمود حاجیانی[1]

چکیده

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

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

یافته‌ها: نانوذرّات به‌دست‌آمده به‌صورت کروی، منفرد و کریستالی و با اندازه ذرّات 10-45 نانومتر حاصل شد. شرایط pH=8، غلظت اولیه کادمیوم 0/5میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب 0/5میلی‌گرم، زمان تماس 10دقیقه، میزان بهینه پارامترهای مؤثّر در جذب سطحی کادمیوم در دمای 30 درجه سانتی‌گراد و سرعت همزن 200 دور در دقیقه به‌دست آمد. ایزوترم جذب یون کادمیوم از مدل لانگمویر (R^2>0/96) و فرندلیچ (R^2>0/94) تبعیت نمود.

نتیجه‌گیری: در شرایط بهینه، نانوذرات زیستی نقره، توانایی جذب سریع و مؤثّر فلز کادمیوم را دارند؛ بنابراین این نانوذرّات می‌توانند به‌عنوان روشی ارزان‌قیمت، غیرسمّی و دوست‌دار محیط زیست، برای حذف فلزات سنگین در مدت زمان کوتاه مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کادمیوم، نانوذرّات نقره

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. 1395؛ 23(2): 119-129.

دریافت: 1395/01/29 **پذیرش: 1395/03/25**

[1] گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران.

[2] 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: 05632254068 نمابر: 05632254066 پست الکترونیکی: mh_sayadi@birjand.ac.ir

مقدمه

بحران 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 صنعتی‌شدن 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 سمّی در آب‌های سطحی و زیرزمینی، موجب به‌خطر افتادن سلامتی موجودات زنده شده است. میزان سمیّت 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 سمیّت 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 کیفیّت 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 سمیّت بسیار بالا است که توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا و آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان به‌عنوان مادّه‌ای سرطان‌زا شناخته شده است. طبق جدیدترین استانداردهای سازمان بهداشت جهانی، حداکثر 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 جاذب‌ها، جاذب‌های زیستی به‌دلیل سهولت دسترسی، استفاده آسان، بهره‌گیری از موادّ زیستی و طبیعی، قیمت مناسب و امکان استفاده مجدّد از آنها، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند (7).

نانوتکنولوژی و به‌خصوص نانومواد در سال‌های اخیر اثر مهمی در توسعه زمینه‌های مختلف مهندسی محیط زیست داشته‌اند. نانوذرّات به‌علّت سطح مخصوص بیشتری که نسبت به سایر موادّ جاذب دارند، کارایی بیشتری دارند. نانوذرّات به‌علّت داشتن ساختار منحصر به فرد و خواص الکترونی ویژه، به جاذب‌های بسیار قوی تبدیل شده‌اند. از دیگر فواید نانوذرّات نسبت به سایر جاذب‌ها؛ حجم مصرفی کم در مقایسه با جاذب‌های دیگر، تولید لجن کمتر، قابلیّت بازیافت راحت‌تر فلزات سنگین جذب‌شده، امکان تولید ارزان‌تر و بیشتر نانوذرّات 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 به‌میزان زیادی کاهش خواهد یافت (۹،۱۰). مطالعات زیادی به بررسی تولید، تعیین مشخصات و بررسی جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی پرداخته‌اند (11). هدف از این مطالعه، ساخت نانوذرّات زیستی نقره و بهینه‌سازی فاکتورهای pH، زمان واکنش، غلظت نانوذرّه 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/روشنایی، زیر نور فلوئورسنت در محیط کشت BBM کشت داده شد. عصاره خالص جلبک، با اضافه‌کردن 2 گرم از پودر خشک‌شده به ارلن‌مایر 250 میلی‌لیتر و اضافه‌کردن 100 میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه‌شده به آن و قرار دادن آن بر روی هیتر برای ده دقیقه در دمای 60 تا 80 درجه سانتی‌گراد، تهیه شد. عصاره

جوشیده‌شده، با کاغذ صافی واتمن شماره 1 فیلتر شد و عصاره در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. در روش معمول سنتز نانوذرّات نقره، 10 میلی‌لیتر عصاره خالص به 40میلی‌لیتر محلول 0/001 مولار نیترات نقره با pH (3-8) 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 2±30 درجه سانتی‌گراد انجام شد. ابتدا به‌منظور تعیین pH بهینه، 25میلی‌لیتر از محلول فلزی کادمیوم به‌طور مجزا با غلظت 0/5میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از محلول‌های فلزی 0/1 نرمال NaOH و HCl در بازه pHهای سه تا ده تنظیم گردید. به هر کدام مقدار 0/01 گرم جاذب اضافه گردید؛ سپس نمونه‌ها به‌مدت 10دقیقه 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 مدت‌زمان‌های 2، 5، 10، 15، 20 و 30 دقیقه با سرعت 200 دور بر دقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار داده شد و بعد از جداکردن 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 25میلی‌لیتر از محلول فلزی کادمیوم با غلظت 0/5 میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد که این آزمایش در شرایط pH بهینه و زمان تعادل به‌دست آمده انجام شد.

برای تعیین اثر غلظت اولیه، راندمان جذب غلظت‌های مختلف از محلول‌های فلزی با شرایط بهینه به‌دست 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.

معادله (1):

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

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

معادله 2 روش محاسبه ظرفیت جذب سطحی را نشان می‌دهد.

معادله (2):

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

در این معادله، C_0 و C_e به‌ترتیب 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 بیان‌کننده بیشترین R^2 (نزدیک به 1) و کمترین RMSE (نزدیک به صفر) است.

ایزوترم‌های جذب:

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

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 جذب‌شده در واحد وزن جاذب و C_e غلظت جزء باقیمانده در محلول است.

در معادله 3 C_e غلظت ماده جذب‌شونده در حالت تعادل در فاز مایع (میلی گرم بر لیتر)، q_e مقدار یون جذب‌شده به‌ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، b ظرفیت جذب در فاز جامد (میلی‌گرم 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 به‌صورت معادله 3 است.

معادله (3):

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

q_e مقدار جزء جذب‌شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب mg/g، c_e غلظت تعادلی ماده جذب‌شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب mg/L، q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و K ثابت لانگمویر است که از رسم نمودار c_e/q_e در مقابل c_e به‌دست می‌آیند.

معادله ایزوترم جذب فروندلیچ به‌صورت معادله 4 است.

معادله (4):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_e k} + \frac{1}{q_m} c_e$$

و معادله خطی آن به‌صورت معادله 5 است.

معادله (5):

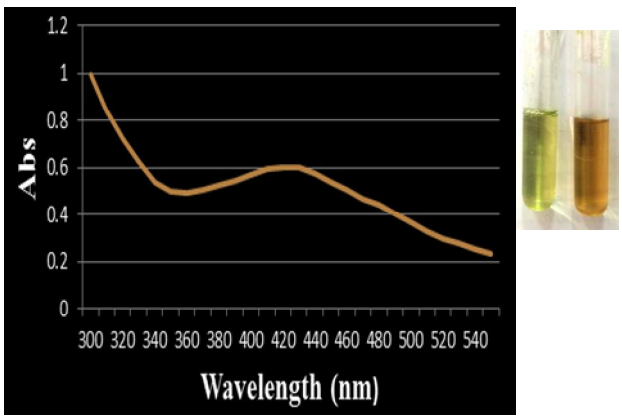
$$\log q_e = \log K + {}^1/_n \log c_e$$

C_e غلظت تعادل برحسب mg/L، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب mg/g و K و n ثابت‌های فروندلیچ هستند که با رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log c_e$ به‌دست می‌آیند. در این رابطه n و K، ضرایب مدل فروندلیچ هستند که به‌ترتیب ظرفیت جذب و شدّت جاذب می باشند.

یافته‌ها

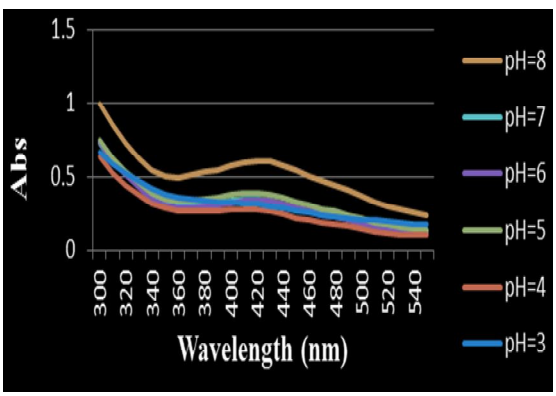
تعیین ویژگی‌های نانو ذرّات زیستی نقره سنتزشده:

پس از اضافه‌نمودن نیترات نقره به عصاره جلبک کلرلا ولگاریس، تغییر رنگ کامل آن بعد از گذشت 8 روز مشاهده شد؛ به‌طوری که در pHهای 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 نانوذرّات در فواصل زمانی مختلف (7 روز)، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مرئی (UV-Vis) در محدوده طول موج 550-300 نانومتر، اندازه‌گیری شد.

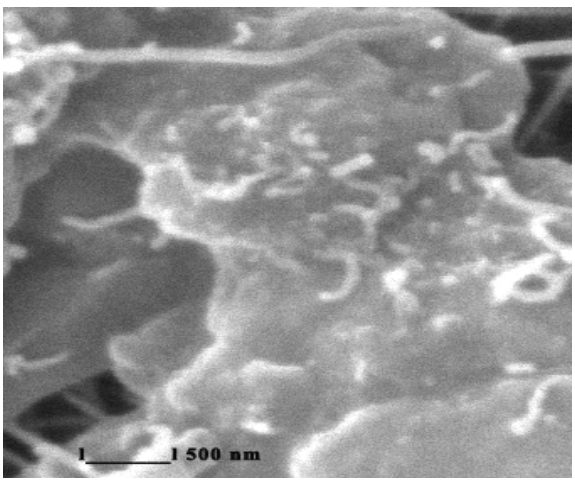


شکل 2- طیف UV-Vis نانو ذرات نقره تولیدشده با استفاده از عصاره جلبک Chlorella vulgaris در pHهای متفاوت 3، 4، 5، 6، 7، 8

بهترین پیک بعد از گذشت 5روز از زمان واکنش در

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

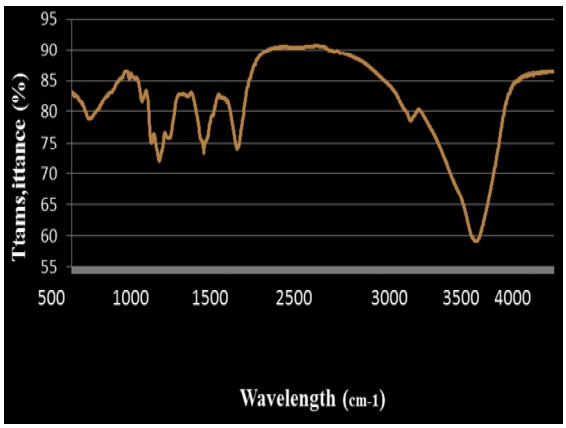
نتایج آنالیز تصویر SEM در شکل 3 نشان می‌دهد که بیشتر نانوذرّات نقره ساخته‌شده، اندازه کمتر از 45 نانومتر دارند. در این مطالعه میانگین اندازه نانوذرّات بین 15 تا 40 نانومتر بود. نتیجه اندازه ذرّات SEM به‌دست آمده در این تحقیق با مطالعه‌ای که رحیمی و همکاران در سال 1393 با موضوع سنتز نانوذرّات نقره با 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

مطالعات FT-IR:

اندازه‌گیری طیف‌سنجی FT-IR برای شناسایی مولکول‌های زیستی موجود در نانوذرّات نقره انجام شد (شکل 4). در این مطالعه با توجه به پیک‌های مشاهده‌شده در ناحیه 3420، 1629، 1419، 1256 و $1043cm^{-1}$، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که یکی از گروه‌های احتمالی در تولید نانوذرّات نقره، ترکیبات فنولی موجود در جلبک کلرلا ولگاریس می‌باشد. مطالعات نشان داده‌اند که بیومولکول‌هایی 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 نانوذرّات تولیدشده و پایداری آنها ایفا می‌نمایند. بر اساس داده‌های موجود، پیک جذبی قوی در موقعیت $3420cm^{-1}$ نشان‌دهنده حضور الکل‌ها و فنول‌ها با گروه آزاد O-H و پیک $1629cm^{-1}$ مربوط به موقعیت باند آمید I ساختار دوم پروتئین‌ها می‌باشد.



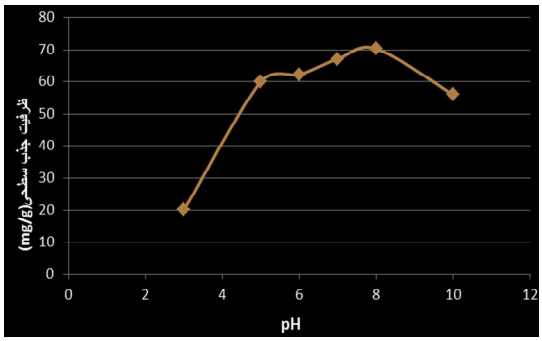
شکل 4- طیف FT-IR نانوذرات نقره تولیدشده با استفاده از جلبک دریایی Chlorella vulgaris

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

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 20/08درصد به 67/1درصد افزایش یافت و در pH 8، بیشترین راندمان جذب با 70/3درصد مشاهده شد و دوباره در pH 10، کاهش جذب

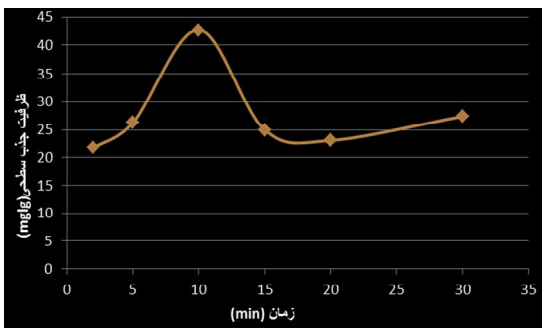
اتفاق افتاد.



شکل 5 – تأثیر pH بر میزان جذب کادمیوم

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب:

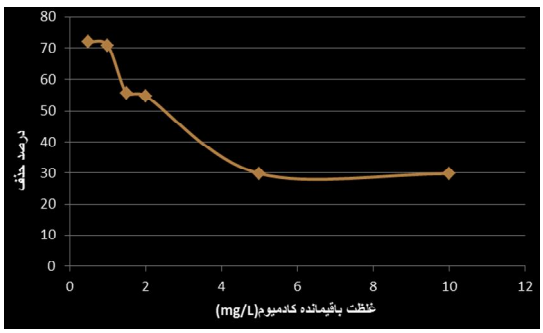
همان‌گونه که در شکل 6 مشاهده می‌شود، در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالا است؛ به‌طوری‌که در دقیقه 2 بیش از 20درصد کادمیوم از محلول جدا گردید. بیشترین میزان جذب در دقیقه 10 در حدود 42% به‌دست آمد. آزمایش‌ها تا دقیقه 30 ادامه پیدا کرد که نتایج نشان داد با گذشت زمان، ظرفیت جذب افزایش اما شدّت جذب کاهش یافت. بنابراین زمان تعادل جذب، دقیقه 10 به‌دست آمد.



شکل 6- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب

تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیوم بر میزان جذب:

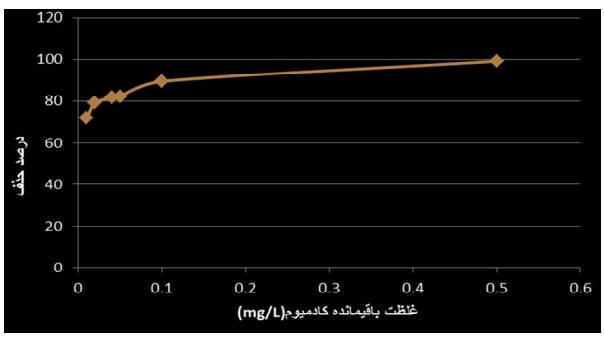
همان‌گونه که در شکل 7 نشان داده شده است، با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، کاهش میزان جذب محسوس بود؛ بدین صورت که با افزایش غلظت اولیه از 0/5 تا 10، میزان جذب از 72% به 29% کاهش یافت. با توجه به اینکه در غلظت 0/5میلی‌گرم بر لیتر، 72% از کادمیوم حذف گردید و پس از آن با افزایش غلظت از 0/5 به 2 و 10mg، افت محسوسی در میزان جذب مشاهده گردید؛ بنابراین غلظت 0/5 میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



شکل 7- تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیوم بر میزان جذب

تأثیر میزان نانوذرّات بر جذب:

با افزایش میزان نانوذرّات از 0/01 تا 0/5 میلی‌گرم، میزان جذب از 72% به 99% افزایش یافت. با افزایش مقدار جاذب از 0/01 به 0/5 میلی‌گرم، احتمال برخورد جاذب با کاتیون‌های فلزی افزایش یافته و سبب افزایش جذب آلاینده می‌شود. افزایش بازده حذف کادمیوم با افزایش دوز جاذب به‌دلیل بیشترشدن و در دسترس‌بودن سایت‌های تبادلی و سطح مخصوص، در غلظت‌های بالای دوز جاذب می‌باشد.



شکل 8- تأثیر میزان نانوذرّات بر جذب

بحث

pH به‌دلیل اتصال کاتیون‌ها به گروه‌های فعال سطحی، وابستگی شدیدی به بار سطحی ذرّات 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.

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 به‌شدّت افزایش پیدا کرد و با افزایش مجدّد 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 به‌دست آمد (16). نتایج این بخش از پژوهش با نتایج مطالعه گوپتا و همکاران مطابقت داشت (17).

یکی از عوامل مؤثّر 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 به‌علّت 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 به‌دست آمد. آنان پی بردند که با افزایش زمان، راندمان حذف نیز افزایش پیدا می‌کند تا به نقطه تعادل برسد. در مطالعه آنها، این تعادل در زمان 180 دقیقه به‌دست 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 نانولوله‌های کربنی اصلاح‌شده 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 10دقیقه اول صورت می‌گیرد که با نتایج حاصل از این مطالعه مطابقت دارد (19).

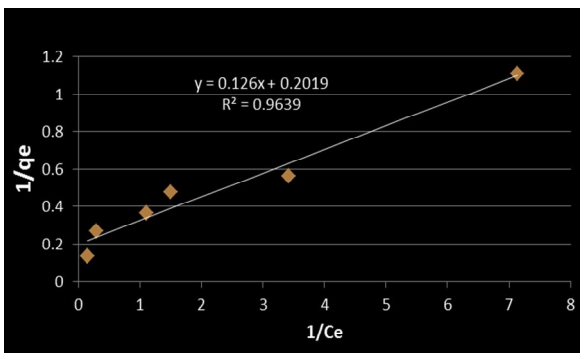
در این مطالعه، با افزایش غلظت کادمیوم از 0/5 به 10 میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف کاهش یافت. این کاهش به‌علّت اشباع آلاینده بر روی جایگاه‌های فعال که روی سطح جاذب قرار دارند، ایجاد شد. در مطالعه Khodabakhshi و همکاران در سال 2011 در زمینه حذف آرسنیک توسط نانوذرّات آهن مغناطیسی، با تغییر غلظت اولیه آرسنیک 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؛ امّا 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 به‌دلیل وجود محل‌های اتصال می‌باشد. طبق مطالعات قبلی با افزایش مقدار جاذب تعداد سایت‌های جذب‌کننده کادمیوم افزایش می یابد (۲۲،۲۳).

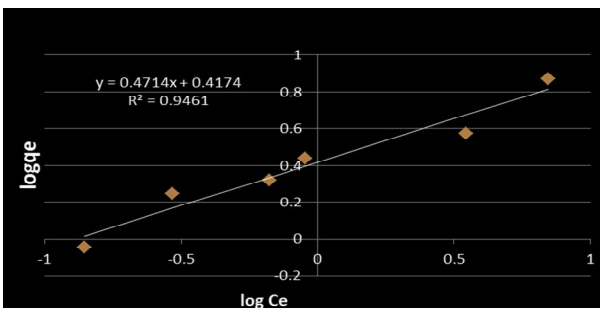
مطالعات ایزوترم جذب:

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

	لانگمویر			فروندلیچ		
ضرایب	KL	R2	qmax	n	R2	Kf
جاذب	0/56	0/96	43/97	2/12	0/94	2/12



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



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

نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در خصوص جذب کادمیوم توسط نانوذرّات زیستی نقره در جدول 1 و شکل‌های 9 و 10 نشان داده شده است. شاخص (R_L) برای بررسی قابلیّت 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_L برای نانوذرّات نقره بین بازه $0/17<R_L<0/80$ بود که نشان می‌دهد مدل لانگمویر از برازش خوبی برخوردار است و جذب قابل قبول است. در ایزوترم فروندلیچ به‌طور کلی با افزایش k، ظرفیت جذب جاذب برای ماده جذب‌شدنی افزایش می‌یابد. همچنین مقدار 1/n شاخصی از مطلوب‌بودن جذب است. زمانی‌که $n>1$ است، نشان‌دهنده قابل قبول بودن جذب است.

ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر نشان‌دهنده جذب تک‌لایه هستند. مدل فروندلیچ سطوح جذب و نحوه توزیع 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 به‌صورت تک‌لایه‌ای انجام شده است. در تحقیق Li و همکاران در سال 2012 که بر روی جذب و واجذب کادمیم توسط کلسیم مونت موریلونیت 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 مجدّد از یک دورریز 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

مطابقت دارد. در پژوهش کریمی تکانلو و همکاران که در سال 1392 بر روی ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانوذرّات آهن مغناطیسی سنتزشده انجام شد، مقدار $R^2>0/995$ به‌دست آمد که نشان می‌دهد ایزوترم جذب یون‌های کادمیوم از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند (25).

نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که جاذب زیستی نانوذرّات نقره یک جاذب کارآ، مؤثّر و مقرون به‌صرفه و سازگار با محیط زیست برای حذف یون‌های فلز کادمیوم از محلول‌های آبی است. حداکثر راندمان جذب برای فلز کادمیوم در pH برابر 8 حاصل شد. سرعت جذب یون‌های فلزی در طول زمان اولیه جذب، بسیار سریع بود و حداکثر راندمان جذب برای فلز کادمیوم در زمان 10 دقیقه به‌دست 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 نانوذرات زیستی نقره دارا هستند. با توجه به نتایج این مطالعه، ساخت نانوذرّات زیستی نقره به‌وسیله میکروجلبک با هزینه پایین، سرعت زیاد و بدون آسیب‌رساندن به محیط زیست امکان‌پذیر است. از آنجا که این جلبک به‌صورت طبیعی در مناطق مختلف به‌مقدار 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 مؤثّری برداشت.

تقدیر و تشکر

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

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 Ghaleno 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

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: Formatex 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 sargassusm 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]