

Biosorption of Hexavalent Chromium by *Sargassum ilicifolium*, Kinetics, and Optimization using Response Surface Design Method (RSM)

Omran Abdi

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ilam University, Ilam, Iran, abdi.omran@yahoo.com

Salman Ahmady-asbchin*

Department of Microbiology, Faculty of Basic Science, University of Mazandaran, Babolsar, Iran, sahmadyas@yahoo.fr

Reza Tabaraki

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ilam University, Ilam, Iran, rezatabaraki@yahoo.com

Abstract

Introduction: Environmental pollution with toxic and heavy metals has been a major problem in recent decades. Therefore, the removal of these pollutants from the environment is very important.

Materials and methods: In this study, the biosorption of hexavalent chromium (Cr^{+6}) was investigated by brown alga *Sargassum ilicifolium*. The absorbance of Cr^{+6} solutions at 540 nm was obtained by UV-VIS. Also, the effective parameters in absorption such as initial metal concentration, amount of algae, pH, temperature, and contact time were investigated. The Langmuir and Freundlich isotherms were used to study the equilibrium studies.

Results: In these conditions, the maximum adsorption capacity was 203 mg/g of *Sargassum ilicifolium*. Laboratory data with the pseudo-second-order kinetics were described better. Using Response Surface Methodology (RSM), optimum conditions of maximum adsorption capacity were determined at pH 2, adsorbent content of 0.2 g/l, initial metal concentration of 200 mg/L at 25 °C, and the equilibration time of 7 h.

Discussion and conclusion: The results showed that the Freundlich isotherm was more suitable for describing the system. Thermodynamic studies have also shown that the process was exothermic and spontaneous and increased with time due to disorder. Due to the functional groups present in the algal cell wall, part of Cr^{+6} was reduced to Cr^{+3} and Cr^{+3} that were remained in solution. Fourier transform infrared spectroscopy of (FT-IR) showed that amino, carboxyl, sulfonic acid, and hydroxyl groups played a major role in the process of chromium uptake by *Sargassum ilicifolium*.

Key words: Biosorption, Heavy metals, *Sargassum ilicifolium*, Cr^{+6} , Response surface methodology

* Corresponding author

Received: February 15, 2020/ **Accepted:** July 14, 2020

فصلنامه علمی زیست‌شناسی میکروارگانیسم‌ها (نوع مقاله: پژوهشی)

سال نهم، شماره ۳۵، پاییز ۱۳۹۹، صفحه ۴۱ - ۵۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۶ - تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۲۴

doi: [10.22108/BJM.2020.120748.1258](https://doi.org/10.22108/BJM.2020.120748.1258)

جذب زیستی کروم به وسیله سارگاسوم/ایلیسیفولیوم، سنتتیک و بهینه‌سازی با استفاده از طراحی روش سطح پاسخ (RSM)

عمران عبیدی: دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، abdi.omran@yahoo.com
سلمان احمدی اسب چین: دانشیار گروه میکروبیولوژی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران، sahmadyas@yahoo.fr
رضا تبارکی: دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران، rezatabaraki@yahoo.com

چکیده

مقدمه: آلودگی محیط‌زیست به‌ویژه با فلزات سمی و سنگین از مشکلات اساسی در چند دهه اخیر است؛ بنابراین حذف این آلاینده‌ها از محیط‌زیست اهمیت فراوانی دارد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، جذب زیستی فلز کروم شش ظرفیتی (Cr^{+6}) به وسیله جلبک قهوه‌ای سارگاسوم/ایلیسیفولیوم بررسی شد. میزان جذب محلول‌های حاوی فلز Cr^{+6} در طول موج ۵۴۰ نانومتر با دستگاه UV-VIS اندازه‌گیری شد. همچنین مؤلفه‌های تأثیرگذار در جذب نظیر غلظت اولیه فلز، مقدار جلبک، اسیدیته، دما و زمان تماس مطالعه شد. از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیش برای بررسی مطالعات تعادلی هم‌دمایی استفاده شد.

نتایج: بیشینه ظرفیت جذب فلز، ۲۰۳ میلی گرم بر گرم وزن خشک سارگاسوم/ایلیسیفولیوم مشاهده شد. داده‌های آزمایشگاهی با مدل سنتتیک «شبه‌درجه دوم» بهتر توصیف شد. با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بر مبنای نرم‌افزار آماری Minitab 14.1، شرایط بهینه بیشینه ظرفیت جذب به‌قرار زیر به دست آمد: اسیدیته برابر با ۲، مقدار جاذب ۲۰ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلز ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تعادل ۷ ساعت.

بحث و نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد ایزوترم فروندلیش برای توصیف سیستم، مناسب‌تر است. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داد فرایند گرمازا و خودبه‌خودی است و با گذشت زمان بی‌نظمی افزایش یافته است. گروه‌های عاملی موجود در دیواره سلولی سارگاسوم/ایلیسیفولیوم، موجب احیای بیشتر فلز کروم شش ظرفیتی Cr^{+6} به کروم سه ظرفیتی Cr^{+3} شده و مقداری دیگر از کروم (Cr^{+3}) داخل محلول باقی مانده است. با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مشخص شد گروه‌های آمینو، کربوکسیل، سولفونیک‌اسید و هیدروکسیل در فرایند جذب کروم توسط جلبک نقش اصلی را دارند.

واژه‌های کلیدی: جذب زیستی، فلزات سنگین، سارگاسوم/ایلیسیفولیوم، Cr^{+6} ، روش سطح پاسخ

* نویسنده مسئول مکاتبات

Copyright©2020, University of Isfahan. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), which permits others to download this work and share it with others as long as they credit it, but they cannot change it in any way or use it commercially.

مقدمه

وجود آلاینده‌های زیست‌محیطی یکی از مشکلات اساسی دو قرن اخیر است که به صورت مستقیم یا غیرمستقیم باعث آسیب به حیات بشر می‌شود. از دیدگاه بوم‌شناسی، اگر در هر مرحله از زنجیره غذایی اختلال ایجاد شود، انسان که آخرین مصرف‌کننده زنجیره غذایی است، متضرر خواهد شد که این اختلال با ورود آلاینده‌های ذکر شده رخ می‌دهد. مقدار مجاز این آلاینده‌ها به‌ویژه فلزات سمی و سنگین، در آب و خاک در حد میلی گرم یا میکروگرم در لیتر آب یا گرم خاک است. فلزات سنگین به گروهی از فلزات اطلاق می‌شود که چگالی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب داشته باشند. رشد فزاینده فعالیت کارخانجات صنعتی و تکنولوژی مدرن امروزی، فلزات سنگین را وارد چرخه زیست‌محیطی موجودات زنده کرده است و سبب شده انسان‌ها، حیوانات، گیاهان و به‌طور کلی محیط‌زیست در معرض این فلزات سمی قرار بگیرند. در جدول تناوبی هر چه به سمت گازهای نجیب پیش برویم، اکسید فلزات سنگین در طبیعت پایدارتر می‌شود و در سیستم زیستی با مولکول‌های آلی، کمپلکس‌های پایدارتری را تشکیل می‌دهند. از نقش‌های مضر این فلزات می‌توان به دخالت در سوخت‌وساز بدن با مختل کردن عمل آنزیم‌های حیاتی اشاره کرد. میزان سمیت فلزات سنگین را می‌توان از روی الکترون‌گاتیویته آنها طبقه‌بندی کرد (۱).

کروم، عنصر فلزی سخت، براق، به‌رنگ خاکستری-نقره‌ای است که بسیار جلاپذیر است. کروم هرگز به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. برای سخت‌شدن فولاد، از کروم استفاده می‌شود؛ بنابراین برای ساخت محصولات فولاد ضدزنگ استفاده

می‌شود. تقریباً تمام کروم دنیا از سنگ معدنی کرومیت به دست می‌آید (۲). معادن مهم این سنگ در کشورهای زیمبابوه، ایالات متحده، روسیه، نیوزلند، ترکیه، آلبانی، فنلاند، ایران و فیلیپین وجود دارد (۲). کروم با نمک‌های مس به‌عنوان محافظ چوب به کار می‌رود. پودر کرومیت به‌عنوان رنگ طبیعی در شیشه، سرامیک و آجرنما به کار می‌رود (۳). ترکیبات شش‌ظرفیتی کروم بسیار آسان‌تر از کروم سه‌ظرفیتی جذب بدن می‌شوند و سمیت بیشتری دارند. اصلی‌ترین راه ورود کروم از راه دستگاه گوارش است؛ اما بیشترین آسیب کروم شش‌ظرفیتی مربوط به دستگاه تنفسی و پوستی است. علاوه بر این، مشکلاتی در مخاط دهان، مخاط بینی، گلو و حنجره رخ می‌دهد؛ به‌طوری‌که برونشیت، گرفتگی تنفسی و تورم، از بیماری‌هایی هستند که بر اثر تنفس کروم شش‌ظرفیتی ایجاد می‌شوند. علائم بیماری‌های حاصل از کروم شش‌ظرفیتی در دستگاه تنفسی شامل عطسه‌کردن، خس‌خس‌کردن، تنفس‌های کوتاه و منقطع و خارش بینی است (۳).

متأسفانه کروم شش‌ظرفیتی از طریق پوست سالم نیز جذب بدن می‌شود؛ درحالی‌که کروم سه‌ظرفیتی فقط از طریق پوست آسیب‌دیده جذب می‌شود؛ بنابراین کروم سه‌ظرفیتی می‌تواند سرطان‌زا باشد؛ ولی چون قدرت نفوذ کمی به پوست دارد، در محیط‌های کاری به‌عنوان عامل سرطان‌زا مطرح نمی‌شود و تنها شکل شش‌ظرفیتی کروم در محیط‌های کاری قدرت نفوذ به پوست را دارد و به سلول نفوذ می‌کند (۳). تماس با مقادیر زیاد کروم شش‌ظرفیتی، سبب ایجاد درماتیت حساسیتی می‌شود و می‌تواند وارد بافت‌های سلولی شود و به DNA و مواد ژنتیکی سلول آسیب برساند و این صدمه به موتاسیون خواهد انجامید (۴). مطالعات نشان داده است احیای

رسوب دهی زیستی و جذب زیستی می شوند (۲).

جاذب های زیستی و غیرزیستی شامل قارچ ها، باکتری ها، جلبک ها، ضایعات صنعتی، ضایعات کشاورزی و سایر مواد پلی ساکاریدی می شوند (۸). بیشتر این جاذب ها، منشأ و خاستگاه زیستی دارند، گزینش پذیرند و چند بار می توان از آنها استفاده کرد و تنها محدودیت آنها عمر کوتاه نسبت به سایر جاذب هاست (۱۰). در سال های اخیر، به جلبک ها به ویژه جلبک های قهوه ای، به دلیل خواص دیواره سلولی منحصر به فردشان که باعث ظرفیت جذب بالای آن می شود، توجه بسیاری شده است (۱۱). دیواره سلولی جلبک های قهوه ای سلولز پیکره ساختاری و آلترینیک اسید دارد که پلیمری از مانوریک اسید و گلورونیک اسید است. در سطح دیواره سلولی این جلبک ها گروه کربوکسیل و سولفات، گروه های عاملی فعال محسوب می شوند (۱۲).

در این پژوهش، جذب زیستی کروم توسط جلبک قهوه ای سارگاسوم/الیسیفولیوم مطالعه می شود. ابتدا با روش های معمول، این فرایند بررسی می شود؛ به طوری که مؤلفه های تأثیر گذاری مانند غلظت های مختلف فلز، غلظت سارگاسوم/الیسیفولیوم، اثر اسیدیته، اثر دما و ترمودینامیک جذب فلز به وسیله سارگاسوم بررسی می شوند. در ادامه از روش سطح پاسخ^۱ استفاده می شود که مجموعه ای از روش های آماری و ریاضی است و برای افزایش بازده فرایندی که پاسخ ها تحت تأثیر چندین متغیر هستند به کار می رود؛ به بیانی دیگر، روش پاسخ سطحی^۲ بهینه جذب فلز کروم به وسیله سارگاسوم/الیسیفولیوم را تعیین می کند که آیا با روش های معمول هماهنگی دارد یا متفاوت است و اگر

داخل سلولی کروم شش ظرفیتی عوارض سرطان زایی آن را افزایش می دهد؛ در حالی که احیای خارج سلولی کروم شش ظرفیتی به عنوان عامل حفاظتی مطرح می شود (۴).

معمولاً فلزات سنگین به صورت ترکیبات محلول در فاضلاب وجود دارند و صنایع مختلف از قبیل معادن فلزی، کامپیوتر و الکترونیک، کارخانجات تولید کود شیمیایی و... در تولید این نوع فاضلاب های حاوی فلزات سنگین نقش دارند (۵). روش های اصلی حذف فلزات سنگین در محیط آبی شامل روش های فیزیکی، شیمیایی و زیستی می شود (۶). روش های فیزیکوشیمیایی مانند میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، زئولیت، تبخیر لخته سازی، تعویض یونی، الکترودیالیز و جذب شیمیایی هستند (۶ و ۷).

با این حال، متأسفانه بسیاری از روش های فیزیکی و شیمیایی مختلف که برای حذف فلزات سنگین از آب به کار می روند، معایبی دارند؛ مثلاً رسوب دهی شیمیایی و روش های الکتروشیمیایی در غلظت های پایین یون های فلزی تأثیری ندارند و باعث تولید مقدار بسیار زیادی لجن می شوند که مشکلات بسیاری به همراه خواهند داشت. همچنین تبادل یونی، اسمز معکوس و جذب سطحی توسط کربن فعال در غلظت های بسیار پایین یون فلزی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند؛ بنابراین همگی روش های ذکر شده، کارایی کم و هزینه زیادی دارند (۸).

در روش های زیست فناوری از فرایندهای زیستی به منظور حذف هر چه بهتر پسماندهای خاص استفاده می شود (۹). روش های زیستی میکروبی حذف فلزات سنگین که تاکنون مطالعه شده اند، شامل تبدیل زیستی،

متفاوت است، چگونه است. روش سطح پاسخ مزایای متعددی از جمله کاهش تعداد مراحل آزمایش، زمان، هزینه و همچنین صرفه‌جویی در مصرف مواد دارد. از آنالیز واریانس ANOVA به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده می‌شود. روش سطح پاسخ بر مبنای نرم‌افزار آماری Minitab 14.1 برای دستیابی به سطوح پاسخ مناسب به منظور بهینه‌سازی حذف فلز کروم از محلول‌های آبی بهره گرفته می‌شود که مزایای متعددی از جمله کاهش تعداد مراحل آزمایش، زمان، هزینه و همچنین صرفه‌جویی در مصرف مواد دارد (۱۳).

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری: جاذب زیستی مدنظر، جلبک قهوه‌ای سارگاسوم / یلیسیفولیوم است که از سواحل دریای عمان از شهر چابهار جداسازی شد. در پژوهش پیشین نویسندگان این پژوهش شناسایی شدند (۱۴). با استفاده از آب دریا و سپس آب مقطر دوبار تقطیر جلبک جمع‌آوری و شست‌وشو شد. در نهایت برای خشک شدن جلبک به مدت پنج روز زیر نور خورشید قرار داده شد و پس از خشک شدن کامل، جلبک به ذراتی با اندازه ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر خرد و استفاده شد.

تهیه محلول‌های فلزی کروم: محلول‌های ذخیره کروم (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) از حل کردن نمک پتاسیم دی کرومات (خریداری شده از شرکت مرک آلمان) در آب دوبار تقطیر تهیه شد. در مراحل مختلف، محلول‌های لازم از رقیق کردن این محلول تهیه و استفاده شد. همچنین برای تنظیم اسیدیته محلول‌های کروم از اسید سولفوریک ۰/۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار استفاده شد.

آزمایش‌های جذب زیستی: به منظور بررسی جذب

فلز توسط سارگاسوم / یلیسیفولیوم، مقادیر مشخص (بستگی به نوع آزمایش؛ ولی عموماً ۰/۲ گرم بر لیتر) از جلبک داخل ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار داده شد. این ارلن از پیش، غلظت‌های مشخص فلز و اسیدیته‌های مختلف را داشت. آنگاه یک مگنت داخل ارلن قرار داده شد و روی هم‌زن (مدل آلفا-HS860) با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه به مدت ۷ ساعت قرار گرفت. بعد از این زمان، سوسپانسیون توسط کاغذ صافی ۴۵ میکرومتری (مدل Whatman) صاف شد. محلول‌های سوپرناتانت رقیق شدند تا در گستره خطی نمودار کالیبراسیون قرار گیرند و به نمونه‌ها معرف ۱/۵ دی‌فنیل کربازید اضافه شد (معرف از حل کردن ۰/۲ گرم دی‌فنیل کربازید در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال استون به دست آمد) در هر بالن ۲۵ میلی‌لیتری یک میلی‌لیتر معرف به محلول کروم رقیق شده اضافه می‌شود بعد از گذشت ۱۰ دقیقه رنگ محلول صورتی مایل به ارغوانی می‌شود و با استفاده از دستگاه UV-VIS (مدل Varian Bio 300) در طول موج ۵۴۰ نانومتر جذب آن خوانده شد و از روی منحنی کالیبراسیون غلظت نهایی فلز محاسبه شد. باید یادآور شد واکنش گر دی‌فنیل کربازید فقط با کروم شش ظرفیتی کمپلکس می‌دهد و با کروم سه ظرفیتی واکنش نمی‌دهد.

برای بررسی اثر غلظت اولیه فلز، مقدار جلبک و اثر اسیدیته نخستین، آزمایش در شرایط مختلف انجام گرفت تا شرایط بهینه بیشینه ظرفیت جذب (q_{max}) مشخص شود. مؤلفه q (میلی گرم فلز بر گرم سارگاسوم / یلیسیفولیوم خشک) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad 1$$

که در آن، V حجم محلول (لیتر)، C_i غلظت اولیه

فلز، C_e غلظت تعادلی فلز (میلی گرم در لیتر) و M مقدار سارگاسوم / ایلسیفولیوم (گرم) است (۱۳).

بهینه سازی فرایند جذب کروم با استفاده از روش سطح پاسخ: در این طرح، ابتدا براساس آزمایش های مقدماتی، دامنه تغییرات متغیرها، غلظت اولیه فلز (۲۰۰-۵۰) میلی گرم بر لیتر، اسیدیته نخستین (۲-۳)، مقدار جاذب (۰/۸-۰/۲) گرم بر لیتر برای سه متغیر (غلظت اولیه فلز، اسیدیته و مقدار جاذب سارگاسوم / ایلسیفولیوم) انتخاب شد. در این طرح X_1 (اسیدیته)، X_2 (غلظت اولیه فلز)، X_3 (مقدار سارگاسوم / ایلسیفولیوم) سه متغیر مؤثر و ظرفیت جذب (q) متغیر پاسخ بود. تمامی اندازه گیری ها ۳ بار تکرار شد. سپس براساس تعداد متغیرها و سطوح آنها جدول طراحی آزمایش تعیین شد. در این آزمایش، سه متغیر محاسبه شد و با در نظر گرفتن کدهای درج شده شرایط ۱۶ حالت متفاوت از نظر اسیدیته، غلظت اولیه فلز و مقدار سارگاسوم / ایلسیفولیوم تعیین شد و آزمایش ها انجام شدند. مقادیر کدهای تعریف شده آزمایش برای مقادیر بیشتر از نقطه مرکزی، +۱ و برای مقادیر کمتر از نقطه مرکزی، -۱ بودند. از طرح آماری سطح پاسخ و آنالیز واریانس برای مقایسه میانگین ها استفاده شد و نتایج با احتمال $P \leq 0/05$ معنی دار در نظر گرفته شد. تجزیه آماری معادلات چندمتغیری با استفاده از نرم افزار آماری Minitab 14.1 انجام شد و ضرایب مربوطه و آثار متغیرها تعیین شد.

طراحی آزمایش: پس از تعیین محدوده متغیرهای آزمایش نظیر اسیدیته، غلظت اولیه فلز (میلی گرم بر لیتر) و مقدار سارگاسوم / ایلسیفولیوم (گرم بر لیتر) متغیرها به صورت کدهای ± 1 و صفر مطابق طراحی

مرکب مرکزی نماد گذاری شدند که در جدول ۱ آورده شده است و مقادیر ظرفیت جذب به دست آمده مطابق طراحی آزمایش انجام شده در جدول ۲ آمده است.

بررسی ترمودینامیکی فرایند، مطالعات سینتیکی و ایزوترم های جذب فلز: مؤلفه های ترمودینامیکی، منعکس کننده امکان پذیری و خود به خودی بودن فرایندها، گرما گیر یا گرمازا بودن واکنش و تغییرات انتروپی در طی عمل جذب هستند؛ بنابراین مطالعات ترمودینامیکی می تواند به شناخت هر چه بیشتر فرایند جذب و در نتیجه به کارگیری تمهیداتی برای افزایش راندمان جذب کمک کند. به این منظور، واکنش در دماهای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۴۱۸ کلون انجام شد و با استفاده از تغییرات انرژی آزاد گیبس در برابر دما، آنتالپی و آنتروپی فرایند مشخص شد. ابتدا ثابت تعادل محاسبه شد (۱۴):

$$k_c = \frac{C_{ads,eq}}{C_{eq}} \quad 2$$

مؤلفه $C_{ads,eq}$ بیان گر میزان غلظتی از فلز است که به وسیله جلبک سارگاسوم / ایلسیفولیوم جذب شده است. مؤلفه C_{eq} بیان گر غلظتی از فلز است که در محلول در حالت تعادل مانده است و در نهایت از روی ثابت تعادل انرژی آزاد گیبس تعیین می شود (۱۲):

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad 3$$

که R ثابت گازها (۸/۳۱۴) بر حسب (مول کلون / ژول) و T دما بر حسب کلون است.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 4$$

بنابراین برای توصیف چگونگی انجام فرایند، مطالعات ترمودینامیک انجام شد. مؤلفه های آنتالپی

(HΔ)، آنتروپی (SΔ) و انرژی آزاد گیبس (GΔ) سیستم بررسی و محاسبه شدند.

جدول ۱- متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح آنها (محدوده متغیرهای فلز کروم)

متغیرهای مستقل	نماد ریاضی	کد و سطح متغیر		
		-۱	۰	+۱
اسیدیته	X_1	۲	۲/۵	۳
غلظت فلز (میلی گرم در لیتر)	X_2	۵۰	۱۲۵	۲۰۰
مقدار جاذب (گرم در لیتر)	X_3	۰/۲	۰/۵	۰/۸

جدول ۲- مقادیر ظرفیت جذب فلز کروم به دست آمده مطابق طراحی آزمایش انجام شده با سه متغیر مستقل و نتایج آن

آزمایش	X_1	X_2	X_3	اسیدیته	غلظت فلز (میلی گرم در لیتر)	مقدار جاذب (گرم در لیتر)	ظرفیت جذب (میلی گرم در گرم)
۱	۱	۱	۱	۳	۲۰۰	۰/۸	۵۱/۱
۲	۱	-۱	۱	۳	۵۰	۰/۸	۳۳/۸
۳	-۱	-۱	-۱	۲	۵۰	۰/۲	۸۴/۹
۴	۰	-۱	۰	۲/۵	۵۰	۰/۵	۳۸/۱
۵	۰	۰	۰	۲/۵	۱۲۵	۰/۵	۶۳/۳
۶	-۱	۱	۱	۲	۲۰۰	۰/۸	۷۴/۳
۷	۱	-۱	-۱	۳	۵۰	۰/۲	۶۶/۰
۸	۰	۰	-۱	۲/۵	۱۲۵	۰/۲	۱۹۱/۷
۹	۰	۰	۱	۲/۵	۱۲۵	۰/۸	۶۰/۳
۱۰	-۱	۱	-۱	۲	۲۰۰	۰/۲	۲۰۳/۰
۱۱	-۱	۰	۰	۲	۱۲۵	۰/۵	۸۶/۰
۱۲	۱	۱	-۱	۳	۲۰۰	۰/۲	۱۳۵/۶
۱۴	-۱	-۱	۱	۲	۵۰	۰/۸	۳۶/۶
۱۵	۰	۰	۰	۲/۵	۱۲۵	۰/۵	۷۶/۰
۱۶	۰	۱	۰	۲/۵	۲۰۰	۰/۵	۱۰۸/۶

برده می شود. به بیان ساده، در مدل سینتیک شبه درجه اول سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده در زمان، به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت با زمان است. برای سینتیک شبه درجه اول از رابطه (۵) فرم خطی معادله درجه اول استفاده شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

q_e مقدار فلز جذب شده در حالت و زمان تعادل، q_t مقدار فلز جذب شده در زمان t (در هر زمان) است.

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می شود. مکانیسم فرایند جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب بستگی دارد. برای بررسی سینتیک های شبه درجه یکم و دوم، همچنین بررسی مدل سینتیک و بر موریس از معادلات ۵ تا ۹ استفاده شد (۱۶).

به طور کلی، مدل های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای بیان کمی سینتیک جذب به کار

مواد جذب شده وجود ندارد (۱۹-۱۵). فرم خطی مدل لانگمویر در معادله زیر نشان داده شده است (۱۱).

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad ۸$$

که q_e مقدار فلز جذب شده در زمان تعادل و $q_{\max}$ بیشینه ظرفیت جذب و b ثابت لانگمویر (l/mg) است و نشان دهنده قدرت پیوند جاذب با فلز است و به آن ضریب تمایل به جذب و انرژی جذب زیستی هم می گویند. وقتی مقدار آن بین صفر تا یک باشد، یعنی جذب زیستی مطلوب است (۲۰ و ۲۱).

مدل شناخته شده دیگر ایزوترم فروندلیچ است. در این مدل، جذب تک لایه با سطوح ناهمگن است. سایت های فعال سطح جاذب با توزیع غیر یک نواخت همراه با برهم کنش بین مولکول های جذب شده است و فرم لگاریتمی آن در معادله زیر نشان داده شده است:

$$\log C_e \log q_e = \log K_F + 1/n \quad ۹$$

که K_F و n ثابت های فروندلیش هستند و به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب اند.

تشخیص سطوح فعال در فرایند جذب: برای

تشخیص سطوح فعال و گروه های عاملی در گیر در فرایند جذب زیستی به وسیله جلبک مطالعه شده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR استفاده شد. برای انجام این آزمایش، ابتدا جلبک سارگاسوم / پلیسیفولیوم در محیط طبیعی خشک شد. آنگاه در انکوباتور با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. اگر نمونه به طور کامل خشک نباشد و حاوی آب باشد، حضور آب می تواند در ایجاد طیف برای سطوح جلبک مزاحمت ایجاد کند. برای تهیه نمودار FT-IR نمونه ها در برمید پتاسیم قرار داده شد و در دستگاه طیف سنج،

مؤلفه k_1 ثابت سرعت مرتبه یک^{-۱} (دقیقه) یا ثابت جذب است.

در باره سنتتیک شبه درجه دوم نشان می دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می کند و بر مبنای جذب فاز جامد است که در آن سرعت اشغال مکان های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان های اشغال نشده است. برای سنتتیک شبه درجه دوم از رابطه (۶) هومک کای استفاده شد و روابط سنتتیک شبه درجه دوم به صورت زیر دیده می شود (۱۵):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad ۶$$

K_2 ثابت سرعت مرتبه دوم (میلی گرم دقیقه/گرم)، q_e مقدار فلز جذب شده در زمان و حالت تعادل (میلی گرم در گرم) و q_t بیان گر مقدار فلز جذب شده در زمان t است.

در بخش دیگر از پژوهش، سنتتیک وبر موریس مطالعه شد.

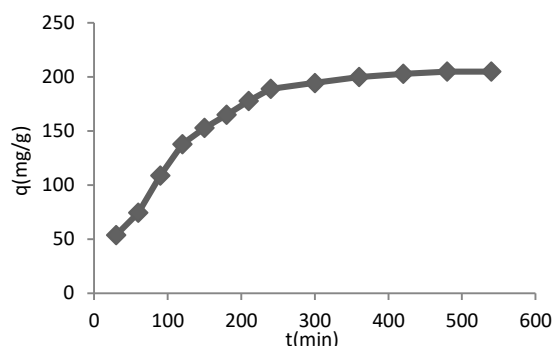
این مدل از رابطه زیر پیروی می کند:

$$q = f \left(\frac{Dt}{r_p^2} \right)^{\frac{1}{2}} = k_t t^{\frac{1}{2}} \quad ۷$$

که r_p شعاع ذره، D نفوذ پذیری مؤثر حل شده ها در ذرات است، q_t بیان گر مقدار فلز جذب شده در زمان t است، K_i ثابت نفوذ بین ذره ای است. از رسم نمودار q بر حسب $t^{1/2}$ و از شیب آن K_i محاسبه می شود که مقدار آن در این آزمایش برابر با $۸/۶۴ (mg/g.min^{1/2})$ بود (۱۱).

بررسی ایزوترم های جذب فلز به وسیله مدل های لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد. در مدل لانگمویر فرض می شود که سطح جاذب، همگن است و برهم کنشی بین مواد جذب شده وجود ندارد و سطوح با انرژی یکسان در دسترس هستند و هیچ انتقال انرژی به

شده که بعد از گذشت ۴۲۰ دقیقه، سرعت جذب ثابت شده است.



شکل ۱- اثر زمان جذب کروم توسط سارگاسوم/یلیسیفولیوم (دما: ۲۵°C، مقدار سارگاسوم/یلیسیفولیوم: ۰/۲ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلز: ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و اسیدیت به برابر با ۲)

اثر دما و مطالعات ترمودینامیک: نمودار $G\Delta$ در برابر T در شکل ۲ رسم شد و از روی شیب آن آنتروپی ($S\Delta$) و عرض از مبدأ آن آنتالپی ($H\Delta$) تعیین شد که مقدار آنتروپی برابر با ۰/۰۵۴ (کلوین/ژول) و مقدار آنتالپی ۱۶/۲۳ (ژول) مشاهده شد. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن واکنش است و مقدار مثبت آنتالپی و آنتروپی به ترتیب نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند و افزایش بی‌نظمی سیستم با پیشرفت واکنش است؛ یعنی فرایند، برگشت‌ناپذیر است.

در گستره دمایی ۲۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش دما بیشینه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد؛ چون گرما سایت‌های در دسترس را فعال می‌کند و انرژی جنبشی لازم را فراهم می‌کند. همچنین از طرف دیگر، در بعضی موارد فرایند جذب گرمازا است و افزایش دما مفید نیست و همچنین در برخی موارد هم افزایش دمای بیشتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد باعث آسیب فیزیکی به سارگاسوم/یلیسیفولیوم می‌شود (۱۸)؛ بنابراین برای انجام ادامه این پژوهش‌ها دمای اتاق انتخاب شد که در این حالت شرایط

طیف آن خوانده شد. یک بار پیش از فرایند جذب (سارگاسوم/یلیسیفولیوم بدون تماس با محلول حاوی فلز) و یک بار هم پس از جذب فلز (ارلن حاوی فلز و جلبک پس از حدود ۳ ساعت، سانتریفوژ و سارگاسوم/یلیسیفولیوم باقی‌مانده در انتهای فالتون به روش بالا خشک شد) از جلبک طیف‌سنجی انجام گرفت تا گروه‌های فعال سطح جلبک مشخص شود.

آزمایش واجذب^۲: برای بازیابی فلز و استفاده دوباره از سارگاسوم به عنوان جاذب زیستی مطالعه‌شده، از فرایند واجذب استفاده می‌شود. موفقیت فرایند واجذب به انتخاب ترکیب رهاساز خوب وابسته است که این خود به شدت به جاذب زیستی و مکانیزم جذب وابسته است. برای انجام این آزمایش، بعد از فرایند جذب فلز توسط سارگاسوم/یلیسیفولیوم، جمع‌آوری شد (با انجام سانتریفوژ، سارگاسوم/یلیسیفولیوم در انتهای فالتون باقی می‌ماند) و با آب مقطر دوبار تقطیر شست‌وشو داده شد و واجذب به سه طریق انجام گرفت: در روش اول، با اضافه کردن اسیدنیتریک ۰/۲ مولار به نمونه حاوی جلبک و هم‌زدن به مدت یک ساعت، میزان واجذب بررسی شد. در روش دوم، با اضافه کردن اسیدکلریدریک ۰/۲ مولار و هم‌زدن به مدت یک ساعت میزان واجذب مطالعه شد. در روش سوم، سارگاسوم/یلیسیفولیوم‌ها در معرض امواج فراصوت در حمام آلتراسونیک (مدل RK103H Bandelin) به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفتند تا مقدار فلز واجذب‌شده تعیین شود.

نتایج

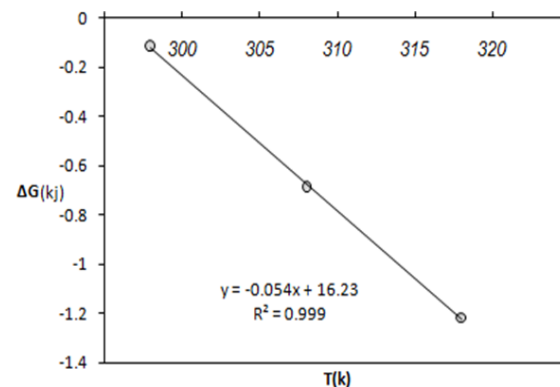
بررسی اثر زمان تماس: اثر زمان در جذب Cr^{+6} توسط سارگاسوم/یلیسیفولیوم در شکل ۱ نشان داده

مقدار جلبک در حدود ۰/۲ میلی گرم بر لیتر بود. مؤلفه اسیدیته یکی از فاکتورهای مهم و تأثیرگذار بر فرایند جذب یون های فلزی از محلول های آبی است (۲۱). مؤلفه اسیدیته نه تنها در فعال سازی سایت های جذب، بلکه در شیمی محلول از جمله هیدرولیز و تشکیل کمپلکس توسط لیگاندهای آلی و معدنی، واکنش های ردوکس، رسوب گیری و نیز تغییر شکل های نمکی فلزی هم دخالت دارد. با افزایش اسیدیته ظرفیت جذب کاهش می یابد. در مقادیر کم اسیدیته بار منفی گونه های کروم باعث می شود به وسیله جایگاه های گروه هایی با بار مثبت که روی سطح سارگاسوم/الیسیفولیوم قرار دارند، جذب شوند؛ ولی با افزایش اسیدیته بار منفی روی سطح سارگاسوم/الیسیفولیوم افزایش می یابد و باعث دافعه گونه های کروم با بار منفی می شود (۱۶).

جدول ۳- ضرایب رگرسیون مدل چندجمله ای جذب زیستی (که X_1 ، X_2 و X_3 به ترتیب اسیدیته، غلظت فلز (میلی گرم بر لیتر) و مقدار جاذب (گرم بر لیتر) است)

P	ضرایب	
۰/۷۱۷	-۱۱۹/۹۰	X_0
۰/۴۹۳	۱۹۰/۶۸	X_1
۰/۰۲۸	۲/۲۵	X_2
۰/۰۳۳	-۰/۵۳۸	X_3
۰/۴۴۶	-۴۲/۱۷	X_1^2
۰/۱۷۴	-۰/۰۰۴	X_2^2
۰/۰۴۵	۳۶۳/۴۱	X_3^2
۰/۲۹۰	-۰/۲۳	X_1X_2
۰/۳۴۹	۵۰/۲۵	X_1X_3
۰/۰۶۷	-۰/۷۴	X_2X_3
۰/۰۰۷		مدل
۰/۰۴۷		خطی
۰/۱۶۷		توان دو

کار هم راحت تر است و برای فرایندهای صنعتی حقیقی نیز مناسب تر است.



شکل ۲- نمودار تغییرات $G\Delta$ در برابر T

بهینه سازی مؤلفه ها با روش سطح پاسخ

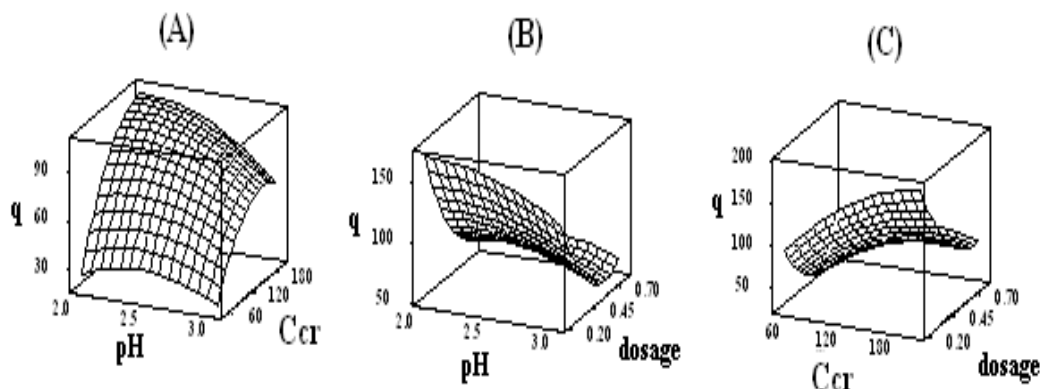
طراحی آزمایش برازش مدل^۳: تابع پاسخ بر داده های تجربی برازش شد و اثر متغیرهای مستقل، توان دوم آنها و برهم کنش متغیرها توسط تجزیه واریانس (ANOVA) آنالیز شد. ضرایب رگرسیون و آنالیز واریانس معادله چندجمله ای درجه دو برای ظرفیت جذب در جدول ۳ خلاصه شده است. مقدار زیاد R^2 نشان دهنده همبستگی زیاد مدل با داده های آزمایشگاهی است. معنی دار نبودن مقدار عدم برازش ($P > ۰/۰۵$) نشان دهنده برازش خوب مدل پیش بینی شده است.

تحلیل سطح پاسخ برای ظرفیت جذب (q): نتایج

مربوط به سطح پاسخ برای ظرفیت جذب فلز به صورت سه بعدی در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، مشخص شد شرایط بهینه برای جذب فلز در حالت هم زمانی مؤلفه ها به قرار زیر است:

بهینه اسیدیته برای جذب فلز به وسیله جلبک دو بود، برای مؤلفه غلظت اولیه فلز بهترین غلظت حدود ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر بود و برای بهینه مؤلفه میزان و

برهم‌کنش		۰/۱۶۱
عدم‌برازش		۰/۲۹۲
R^2	۰/۹۳	



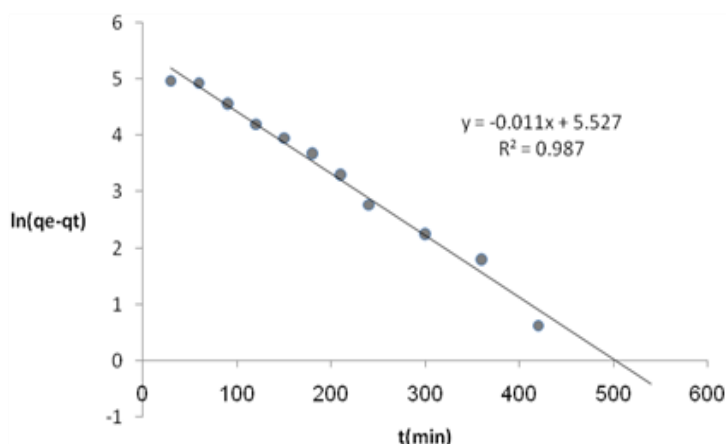
شکل ۳- نمای سه‌بعدی ظرفیت حذف فلز کروم در سه حالت (A) متغیرهای اسیدیته/غلظت فلز، حالت (B) متغیرهای اسیدیته/مقدار سارگاسوم/ایلیسیفولیوم/غلظت فلز (C) متغیرهای مقدار سارگاسوم/ایلیسیفولیوم/غلظت فلز

در نتیجه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که این مقدار برای مشخص شدن بیشینه ظرفیت جذب و اشباع شدن سایت‌های جاذب لازم و ضروری است. آزمایش‌هایی بدین منظور انجام می‌شود تا بیشترین مقدار فلز که می‌تواند جذب شود، مشخص شود (۱۷).

بررسی سنتتیک (سنتتیک شبه‌درجه اول^۴، سنتتیک شبه‌درجه دوم^۵، سنتتیک وبرموریس^۶): سنتتیک شبه‌درجه اول از روی شیب نمودار $\log(q_e - q_t)$ در برابر $k_1 t$ و از روی عرض از مبدأ آن مؤلفه q_e (پیش‌بینی شده توسط سنتتیک درجه اول) محاسبه می‌شود (۱۸). شکل ۴ نمودار سنتتیک شبه‌درجه اول را نشان می‌دهد.

با افزایش مقدار سارگاسوم/ایلیسیفولیوم ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار سارگاسوم/ایلیسیفولیوم جایگاه‌های در دسترس سطح آنها افزایش می‌یابند؛ ولی ظرفیت کلی جذب در واحد وزن سارگاسوم/ایلیسیفولیوم (جذب مخصوص) کاهش می‌یابد. همچنین ممکن است بین جایگاه‌های پیوندی در نتیجه افزایش مقدار فلز نیز تداخل به وجود آید (۱۴).

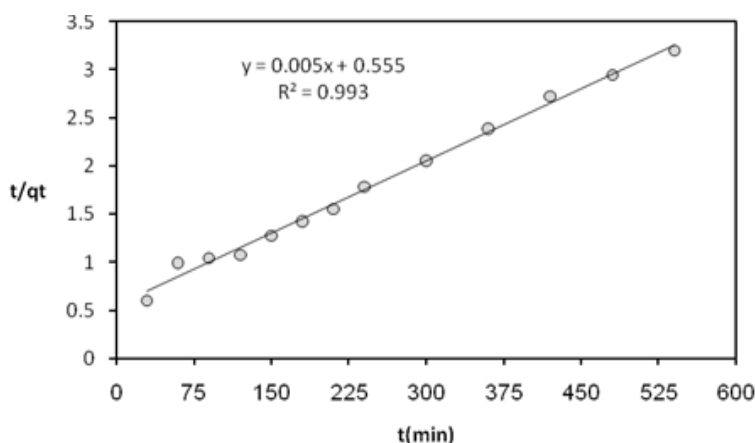
با افزایش غلظت نخستین فلز، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد؛ در صورتی که در غلظت‌های کم نسبت تعداد مول‌های فلز به تعداد سایت‌های در دسترس کم است؛ اما با افزایش غلظت، تعداد مول‌های فلزی زیاد می‌شود؛



شکل ۴- نمودار سنتتیک شبه درجه اول (دما: ۲۵°C، مقدار سارگاسوم/الیسیفولیوم: ۰/۲ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلز: ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و اسیدیته برابر با ۲)

مقادیر پیش بینی شده q_{cal} شبه درجه دوم با داده های آزمایشگاهی همخوانی بیشتری دارد؛ به این معنی که مقدار بیشینه ظرفیت جذب (q_{max}) به دست آمده از داده های آزمایشگاه، ۲۰۳ میلی گرم بر گرم بود و مقدار پیش بینی شده توسط معادلات شبه درجه اول و دوم به ترتیب برابر با ۱۹۴/۴ و ۲۰۰ میلی گرم بر گرم بوده است؛ بنابراین مجموعه داده ها مدل شبه درجه دوم را برای تفسیر سیستم کارا تر نشان می دهد.

برای سنتتیک شبه درجه دوم به صورت زیر بررسی شد: با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t در برابر t می توان به ترتیب K_p و q_e را محاسبه کرد (۱۸ و ۱۹). شکل ۵ نمودار سنتتیک شبه درجه دوم را نشان می دهد. مقادیر R^2 و ثابت سرعت برای سنتتیک شبه درجه اول به ترتیب برابر با ۰/۹۸ و ۰/۰۱۱ (۱/min) به دست آمد؛ از طرفی سنتتیک شبه درجه دوم به ترتیب برابر با ۰/۹۹۹ (g/mg.min) و ۰/۰۰۰۰۴۵ به دست آمد. همچنین



شکل ۵- نمودار سنتتیک شبه درجه دوم (دما: ۲۵°C، مقدار سارگاسوم/الیسیفولیوم: ۰/۲ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فلز: ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و اسیدیته برابر با ۲)

ویر -موریس برای جذب کروم توسط سارگاسوم

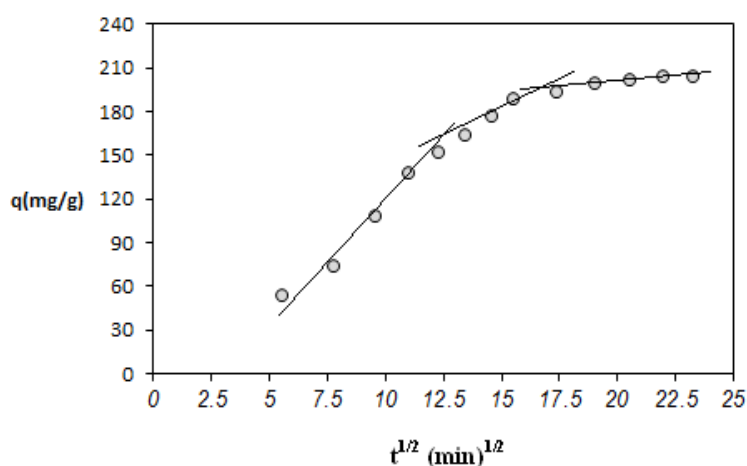
سنتتیک ویر -موریس: شکل ۶ نمودار سنتتیک

ذرات موجود در محلول، سرعت جذب کروم به وسیله سارگاسوم زیاد نیست (۱۹).

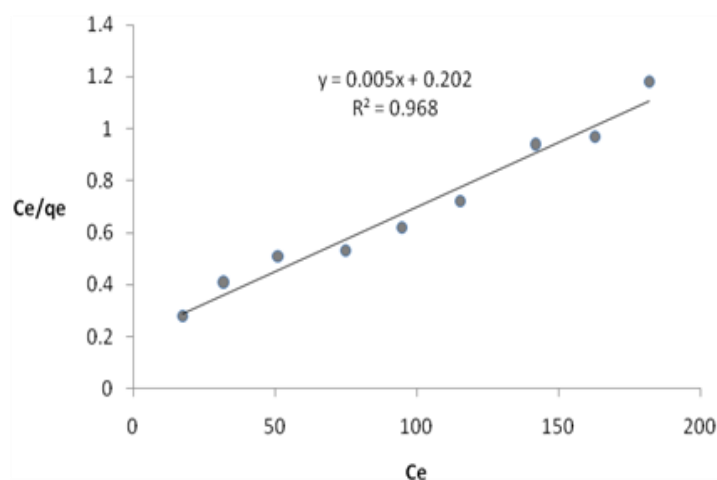
ایزوترم جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ:

ایزوترم لانگمویر از رسم نمودار C_e/q_e در برابر C_e از روی شیب آن بیشینه ظرفیت ۲۰۰ (میلی گرم در گرم) = q_{max} و از روی عرض از مبدأ آن ثابت لانگمویر (b) برابر با ۰/۰۲۴ محاسبه شد و این داده‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است.

الیسیفولیوم را نشان داده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، فرایند جذب سه مرحله‌ای است: بخش نخست، شیب روبه بالا دارد که مربوط به نفوذ ماده جذب شده از درون محلول به سطح بیرونی جاذب (نفوذ بیرونی) است و بخش دوم، مرحله آهسته جذب را توصیف می‌کند که مربوط به نفوذ مولکول‌های ماده جذب شونده به درون خلل و فرج جاذب (نفوذ درون ذره‌ای) است و مرحله تعیین‌کننده سرعت است. مرحله سوم مربوط به تعادل نهایی است و به دلیل رقیق شدن



شکل ۶- نمودار سنتیک و برموریس جذب فلز کروم به وسیله سارگاسوم/الیسیفولیوم (محور افقی زمان به توان ۰/۵ محور عمودی ظرفیت جذب میلی گرم بر گرم)

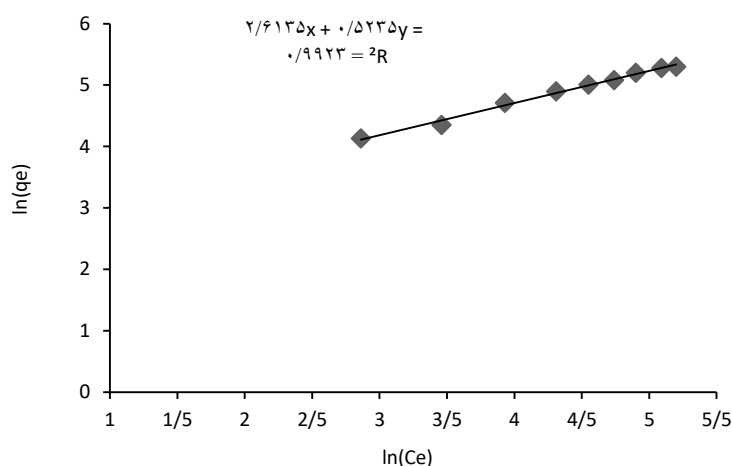


شکل ۷- ایزوترم لانگمویر جذب کروم توسط جلبک سارگاسوم/الیسیفولیوم (C_e غلظت تعادلی فلز در محلول و محور عمودی نسبت بین غلظت تعادلی بر روی ظرفیت جذب در هر لحظه است)

در معادله ایزوترم فروندلش مؤلفه های K_F و n ثابت های فروندلش هستند و به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب اند که این مقادیر در این پژوهش برابر با $13/5$ و $1/92$ به دست آمد. مقادیر $1/n$ بین $0/1$ - 1 نشان دهنده ظرفیت جذب خوب برای فلز است (۲۱ و ۲۳). شکل ۸ ایزوترم فروندلش جذب کروم توسط سارگاسوم/ایلیسیفولیوم در شرایط بهینه را نشان

می دهد.

جدول ۴ میزان جذب کروم شش ظرفیتی توسط جلبک سارگاسوم/ایلیسیفولیوم را با چند جاذب دیگر مقایسه شده است که نشان می دهد جلبک سارگاسوم/ایلیسیفولیوم دارای ظرفیت جذب خوب و مناسبی نسبت به سایر جاذب هاست.



شکل ۸- ایزوترم فروندلش جذب کروم توسط جلبک سارگاسوم/ایلیسیفولیوم (محور افقی انتگرال غلظت تعادلی $\ln(C_e)$ و محور عمودی انتگرال ظرفیت تعادلی q_e)

جدول ۴- مقایسه جذب کروم شش ظرفیتی توسط جاذب های مختلف

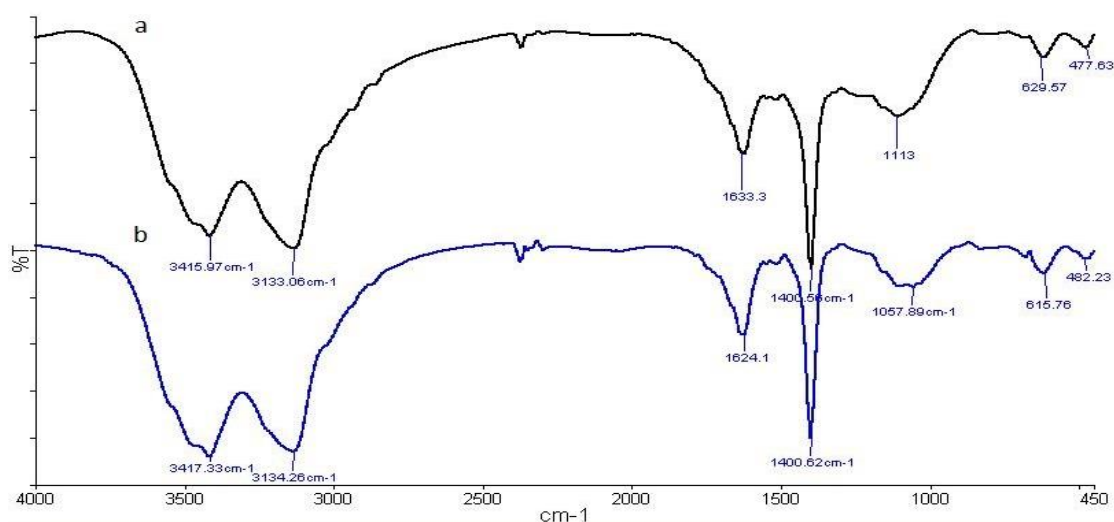
منبع	(میلی گرم در گرم) ظرفیت جذب	جاذب
(۲۴)	۱۸	<i>Lentinus sajor-caju (fungi)</i>
(۲۵)	۱۱۳/۶	<i>Lyngbya putealis (bacteria)</i>
(۱۴)	۳۹/۹	<i>Bacillus coagulans (bacteria)</i>
(۱۴)	۳۰/۷	<i>Bacillus megaterium (bacteria)</i>
(۱۴)	۱۱۹	<i>Cupressus Female Cone (cultural waste)</i>
(۲۶)	۲۰۱/۸	<i>Cone biomass (cultural waste)</i>
(۲۷)	۱۱۷	<i>durian shell (cultural waste)</i>
(۲۸)	۳۱	<i>Oedogonium hatei (raw alga)</i>
(۲۸)	۳۲/۵	<i>Oedogonium hatei (acid treated)</i>
(۲۵)	۳۳/۸	<i>Palmaria palmate (red alga)</i>

<i>Polysiphonia lanosa</i> (red alga)	۴۵/۷	(۲۵)
<i>Spirogyra condensate</i> (green alga)	۱۴/۸	(۲۶)
<i>Ulva lactuca</i> (green alga)	۲۷/۶	(۲۵)
<i>Ulva spp</i> (green alga)	۳۰/۲	(۲۵)
<i>Sargassum siliculosum</i> (brown alga)	۶۶/۴	(۲۶)
<i>Sargassum muticum</i> (brown alga)	۱۹۶/۱	(۲۶)
<i>Fucus vesiculosus</i> (brown alga)	۴۲/۶	(۲۵)
<i>Sargassum sp.</i> (brown alga)	۵۳/۳	(۲۸)
<i>Sargassum ilicifolium</i> (brown alga)	۲۰۳	این پروژه

تشخیص سطوح فعال در فرایند جذب با استفاده از

FT-IR: برای تشخیص سطوح فعال و گروه‌های عاملی درگیر در فرایند جذب از طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR استفاده شد که شکل ۹ طیف جلبک سارگاسوم ایلیسیفولیوم پیش و پس از جذب کروم را نشان می‌دهد. موج بعضی از گروه‌های عاملی بر اثر جذب فلز تغییر یافته و شدت برخی دیگر نیز تغییر یافته است. گروه‌هایی که در جذب کروم دخالت دارند،

شامل $C=O$ ، $-SO_3$ ، $-CN$ می‌شوند. گروه کربوکسیل دو پیک دارد که شامل یکی در ناحیه 1400 cm^{-1} و دیگری در 1600 cm^{-1} می‌شود. همچنین پیک ناحیه 1100 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه SO_3 در سولفونیک اسید و پلی ساکاریدها مثل فوکویدان است و در نهایت پیک پهن در ناحیه 3200 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های OH و NH است (۱۸).



شکل ۹- طیف FT-IR، جلبک سارگاسوم ایلیسیفولیوم a) پیش از جذب فلز کروم (سارگاسوم بدون فلز) b) بعد از جذب کروم بررسی فرایند واجذب

بحث و نتیجه گیری

روش های جذب زیستی به استفاده از واکنشگرهای گران قیمت نیاز ندارد. همچنین این روش ها فلزات سنگین را به طور مؤثری جذب می کنند. در این پژوهش جذب زیستی کروم شش ظرفیتی توسط جلبک قهوه ای سارگاسوم/الیسیفولیوم بررسی شد. آثار مؤلفه های غلظت نخستین فلز، دما، اسیدیته، مقدار جاذب و زمان ارزیابی شد. ظرفیت جذب برای کروم با مؤلفه غلظت نخستین فلز و مؤلفه دما رابطه مستقیم دارد؛ ولی با مقدار سارگاسوم/الیسیفولیوم رابطه معکوس دارد. پس از حدود ۷ ساعت، فرایند جذب توسط سارگاسوم/الیسیفولیوم به تعادل رسید و شرایط آزمایش با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بهینه شد و مقدار بهینه اسیدیته برابر با ۲، مقدار جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر، غلظت نخستین فلز ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به دست آمد و در این شرایط، بیشینه ظرفیت جذب، ۲۰۳ میلی گرم بر گرم مشاهده شد. داده های آزمایشگاهی با سنتیک شبه درجه دوم، بهتر توصیف شدند. بررسی مطالعات تعادلی نشان داد ایزوترم فروندلیش با داده ها همخوانی بهتری دارد و جذب تک لایه ناهمگن مشاهده شد. طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR نشان داد که گروه های آمینو، کربوکسیل و سولفونیک در فرایند جذب کروم توسط جلبک دخالت دارند. قسمتی از کروم شش ظرفیتی به دلیل گروه های عاملی مانند کربوکسیل و آمین موجود در دیواره سلولی جلبک، به کروم سه ظرفیتی احیا می شود. برای بازیابی فلز و جاذب استفاده شده، از فرایند جاذب استفاده شد که مشخص شد با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۲ مولار چرخه جذب و جاذب برای جلبک و کروم سه بار به طور مؤثر تکرار پذیر است. جلبک قهوه ای

نتایج این پژوهش نشان داد با استفاده از اسیدنیتریک ۰/۲ مولار و در معرض امواج فراصوت قرار دادن سارگاسوم/الیسیفولیوم چرخه جذب و جاذب دو بار به طور مؤثر تکرار پذیر است. اگر از عامل رها ساز اسید کلریدریک ۰/۲ مولار استفاده شود و دوباره سارگاسوم/الیسیفولیوم استفاده شود، توانایی جذب فلز را دارد و این فرایند جذب و جاذب سه بار به طور مؤثر تکرار پذیر است و قابلیت جذب فلز در نهایت به میزان ۴۴ درصد در بار نهایی و سوم باقی مانده است.

مؤلفه‌های تأثیرگذار پژوهش آنها با پژوهش حاضر هم‌خوانی دارد. در پژوهش آنها میزان واجذب کروم به‌وسیلهٔ هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در حدود ۹۵ درصد گزارش داده شد که با نتایج پژوهش حاضر هم‌خوانی دارد (۲۹). باتوجه به شرایط جغرافیای ایران که سواحل غنی از انواع جلبک‌ها دارد، جلبک می‌تواند به‌عنوان ابزار مؤثر و مهم برای حذف فلزات سنگین موجود در پساب‌های صنعتی کارخانجات استفاده شود. از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی هم مقرون به‌صرفه است.

References

- (1) Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez M.L., Munoz J.A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology* 2007; 98: 3344–3353.
- (2) Rand G.M. *Fundamentals of an aquatic toxicology*, Florida, USA: Ecological Service Inc: North Palm Beach; 1995.
- (3) Sokolowska-Gajda J., Freeman H.S., Reife A. Synthetic dyes based on environmental considerations: 2, Iron complexed formazan dyes. *Dyes Pigments* 1996; 30: 1–20.
- (4) Martin W., Griswold S. Human Health Effects of Heavy Metals. *Environmental Science Technology* 2009; 15: 1–6.
- (5) Jacob J.W., Removal of Heavy Metals from Waste Water, Brigham Young University; 2000.
- (6) Furness R.W., Rainbow P.S. *Heavy metals in the marine environment*. Boca Raton FU: CRC press; 1990.
- (7) Broom G.P., Squires R.C., Simpson M.P.J., Martin I. The treatment of heavy metal effluents by cross flow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 1994; 87: 219–230.
- (8) Voleskey B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 2001; 59: 203–216.
- (9) Bitton G. Waste water microbiology. *Environmental Health Perspectives* 1999; 107: 533–561.
- (10) Chojnacka K. Biosorption and bioaccumulation the prospects for practical applications, Review article. *Environment International* 2010; 36: 299–307.
- (11) Lee Y., Chang, S.H. The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae. *Bioresource Technology* 2011; 92: 100–105.

سارگاسیوم/الیسیفولیوم از نظر ویژگی خاصی که دیوارهٔ سلولی آن دارد، یعنی حاوی سلولز، آلژینیک اسید و... است، ظرفیت جذب خوبی برای فلزات سنگین دارد. دلیل اصلی راندمان بالای جذب کروم به‌وسیلهٔ سارگاسیوم/الیسیفولیوم، حضور آلژینیک اسید است. آلژینیک اسید ساختار ویژهٔ مانورونیک اسید و گلوکوروونیک اسید دارد. این ترکیبات در جلبک مدل‌های شانه‌تخم‌مرغی تشکیل داده است که مکانیسم اصلی در اتصال به فلزات سنگین و سمی است (۸،۱). رومرا و همکاران در سال ۲۰۰۷ به این دلیل مهم پرداخته‌اند. وولسکی و همکاران در دانشگاه مک‌گیل کانادا به‌طور کامل بر جلبک‌های قهوه‌ای دیگرگونه پژوهش کرده‌اند و نتایج مشابه این پژوهش به دست آورده‌اند؛ بدین‌نحو که مدل شانه‌تخم‌مرغی^۷ را بررسی کردند و نقش اصلی آن را در جذب فلزات سمی به اثبات رساندند (۸). یاکوب و همکاران در سال ۲۰۰۵ بر جذب زیستی کروم شش ظرفیتی به‌وسیلهٔ میکروجلبک کلامیدوموناس رینهارتی^۸ پژوهش کردند و میزان جذب را در حدود ۲۱/۲ میلی گرم بر گرم نشان دادند که از پژوهش حاضر کمتر بوده است و مکانیسم جذب و نقش

- 102: 5297– 5304.
- (12) Davis T.A., Volesky B., Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 2003; 37: 4311– 4330.
- (13) Bas D., Boyacı I.H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering* 2007; 78: 836– 845.
- (14) Vijayaraghavan K., Yun Y. Research review paper Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 2008; 26: 266– 29
- (15) Tabaraki R., Nateghia A., Ahmady-Asbchin S. Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2014; 93: 145- 152
- (16) Deng L., Zhang Y., Qin J., Wang X., Zhu X. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by nonliving green algae. *Cladophora albida*, *Minerals Engineering* 2009; 22: 372– 377.
- (17) Ertugay N., Bayhan Y.K. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154: 432– 439.
- (18) Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 136: 681– 689.
- (19) Ozer A., Gurbuz G., Alimli A.C., Korbahti B.K. Biosorption of copper (II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of response surface methodology (RSM). *Chemical Engineering Journal* 2009; 146: 377– 387.
- (20) Jalali-Rad R., Ghafourian H., Asef Y., Dalir S.T., Sahafipour M.H., Gharanjik B.M. Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications. *Journal of Hazardous Materials* 2004; 116: 125– 134.
- (21) Ahluwalia S.T S., Goya D. Review Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 2007; 98: 2243– 2257.
- (22) Ramkumar J, Chandramouleeswaran S, Sudarsan V, Mishra R, Kaushik C, Raj K, Mukherjee T., Tyagi A.K. Borosilicate glasses modified with organic ligands: A new selective approach for the removal of uranyl ion. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154: 513- 518.
- (23) Arica M.Y., Bayramoglu G. Cr (VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization. *Colloids Surface A* 2005; 253: 203– 211.
- (24) Murphy V., Hughes H., McLoughlin P. Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass. *Chemosphere* 2008; 70: 1128– 1134.
- (25) Lu W., Shi J., Wang C.H., Chang J. Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy metal resistance. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 134: 80– 86.
- (26) Kurniawan A., Ochie V., Sisnandy A., Trilestari K., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S. Performance of durian shell waste as high capacity biosorbent for Cr(VI) removal from synthetic wastewater. *Ecological Engineering* 2011; 37: 940- 947.
- (27) Gupta V.K., Rastogi A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163: 396– 402.
- (28) Farzadkia M., Gholami M., Kermani M., Yaghmaeian K. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Chemically Modified Brown Algae of *Sargassum* sp. and Dried Activated Sludge. *Asian Journal of Chemistry* 2012; 24: 5257- 5263.

- (29) Yakup AM., Ihami T., Emine Y., Ozlem I., Gülay B. Utilization of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr (VI) ions. *Process Biochemistry* 2005; 40: 2351- 235.

¹- Response Surface Methodology

²- desorption experiments

³- Model fit

⁴- first order pseudo kinematic models

⁵- second order pseudo kinematic models

⁶- weber-morris kinetic model

⁷- egg-box model

⁸- *Chlamydomonas reinhardtii*