

مطالعه کارایی پودر لجن فعال دفعی در جذب زیستی نیکل (II) و کادمیوم (II) از محیط آبی

رضا فولادی فرد^۱، علی اصغر ابراهیمی^۲

نویسنده مسئول: مازندران، بهشهر، شرکت حفاری شمال rezafd@yahoo.com

پذیرش: ۸۹/۰۷/۲۴ دریافت: ۸۹/۰۴/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: نیکل (II) و کادمیوم (II) از آلاینده‌های مهم در محیط زیست محسوب می‌شوند. روش جذب زیستی به علت کاهش دادن مشکلات لجن، صرفه اقتصادی، کارایی بالا و سازگاری با محیط زیست می‌تواند روشی موثر برای حافظه و بازیابی یون‌های فلزی از محیط‌های آبی باشد.

روش بررسی: پودر لجن فعال دفعی فاصلاب شهری در راکتور ناپیوسته با محلول‌های ۰/۰۲۵ و ۰/۰۷۵ میلی مولار فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) در pH و میزان اختلاط‌های تعیین شده و دمای ۲۶-۲۴ درجه سلسیوس تماس داده شد. نمونه‌ها بعد از دو ساعت (و یا زمان‌های متوالی در مطالعه سیستیک) از سیستم گرفته شده و توسط فیلتر صاف گردیدند و توسط دستگاه جذب اتمی جهت بررسی میزان جذب مورد سنجش قرار گرفتند.

یافته‌ها: مطالعات سیستیک نشان دادند که زمان تعادل جذب هر دو فلز در حدود دو ساعت بوده اما پروفیل جذب کادمیوم (II) منظم‌تر بوده است. جذب هر دو فلز از مدل لانگمیر تعیین کرده و میزان حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) نیکل (II) و کادمیوم (II) توسط پودر لجن فعال دفعی به ترتیب ۱۹۵/۰ و ۳۷/۰ میلی مول بر گرم برآورد شد. افزایش pH تا چهار باعث افزایش جذب هر دو فلز شد. برای کادمیوم (II) در هر دو غلظت ۰/۰۷۵ و ۰/۰۲۵ میلی مولار در pH دو جذبی صورت نگرفته اما برای غلظت ۰/۰۲۵ میلی مولار نیکل جذب وجود داشت. میزان ابتیم اختلاط برای هر دو فلز حدود ۲۰۰ دور بر دقیقه بوده که تاثیر میزان اختلاط در غلظت‌های بالاتر فلزات مشهودتر بوده است.

نتیجه گیری: هم چون دیگر جاذب‌ها زیستی، پودر لجن فعال دفعی برای فلز کادمیوم (II) ظرفیت جذب بیش تری داشت و فلز کادمیوم (II) در مدل سازی و نمودارهای بررسی شرایط جذب، تطابق بیش تری از خود نشان داده است.

واژگان کلیدی: جذب زیستی، محیط آبی، پودر لجن فعال دفعی، نیکل (II)، کادمیوم (II)

۱- کارشناس ارشد عمران (محیط زیست)، مسئول حفاظت محیط زیست شرکت حفاری شمال

۲- دانشجوی دکترا بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی یزد

مقدمه

و فلزات سنگین دفع این لجن ها به صورت خام محدود شده است. لجن فعال دفعی دارای محتوای مواد جامدی در حدود ۱۳ درصد است(۱۵) و در این تحقیق به عنوان جاذب زیستی مورد مطالعه قرار گرفته و کارایی آن در جذب فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) مورد مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش ها

الف. مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده از بین مواد با درجه خلوص بالا به منظور تحقیقات آزمایشگاهی، انتخاب شد. محلول استوک فلزات با غلظت $0/1$ مولار با توجه به رهنماهی کتاب استاندارد متداز پودر نیترات کادمیوم چهار آب $\text{Cd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و پودر نیترات نیکل شش آب $\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ محصول مرک آلمان با جرم های مولی $290/79$ و $308/47$ گرم بر مول تهیه گردید. محلول ها با استفاده از $1/5$ میلی لیتر اسید نیتریک در pH زیر دو و دمای یخچال نگه داری گردیدند.

ب. آماده سازی ماده جاذب

جهت تهیه جاذب زیستی از لجن دفعی تصفیه خانه فاضلاب شهرک اکباتان تهران به دلیل شهری بودن محتوای فاضلاب و کم بودن میزان فلزات سنگین آن، استفاده شد. پیش تصفیه پودر لجن فعال دفعی، شامل خشکسازی تحت دمای $103-104$ درجه سلسیوس و خردسازی بوده و لجن دفعی خشک و پودر شده توسط الک استاندارد بین مش 50 تا 120 دانه بندی گردید. محتوای اولیه نیکل (II) و کادمیوم (II) جاذب توسط روش هضم اسید نیتریک و آنالیز جذب اتمی اندازه گیری و مقادیر آن به ترتیب $0/00293415$ و $0/0000131$ میلی مول بر گرم ماده خشک به دست آمد که با توجه به ناچیز بودن از اثر آن صرف نظر گردید.

ج. روش کار آزمایشگاهی

آزمایش ها در سیستم راکتور ناپیوسته با حجم 800 میلی لیتر (بشرهای یک لیتری و دستگاه میکسر دیجیتال مدل

افزایش شدید پدیده صنعتی شدن و شهر نشینی منجر به آلدگی محیط زیست شده است (۱-۳). یکی از نگرانی های موجود حضور فلزات سنگین در محیط زیست است که این به علت سمیت و تمایل تجمع زیستی آنها در زنجیره غذایی حتی در غلاظت های پایین است (۴-۶). فلزات سنگین به کار رفته شده در صنایع مختلف مثل آبکاری فلزات، روکش دادن فلزات، معدن کاری، سرامیک، باطری و رنگ سازی سبب آلدگی محیط زیست می شوند(۷ و ۸). آژانس حفاظت از محیط زیست امریکا در سال ۱۹۷۸ لیستی را که شامل آلاینده های آلی و غیر آلی موجود در فاضلاب ها که خطر جدی برای سلامتی انسان ها دارند، تهیه کرد که نیکل (II) و کادمیوم (II) جز لیست 13 تایی فلزات سنگین در آن شمرده شده بودند(۹). حذف فلزات سنگین از محیط های آبی مساله مهمی در بحث کنترل آلدگی های آب است(۱۰).

جذب زیستی در مقایسه با روش های حذف فلزات سنگین از محیط های آبی نظیر ترسیب شیمیایی و اسمز معکوس روشی سریع، برگشت پذیر، اقتصادی بوده و فناوری آن سازگار با محیط زیست است(۱۱ و ۱۲). جذب زیستی (Biosorption) توسط میکروارگانیسم های غیرزنده است که به وجود ساختار مولکولی ویژه در دیواره سلولی آنها بستگی دارد. در مقابل تجمع زیستی، (Bioaccumulation) حذف فعال و وابسته به متابولیسم فلزات سنگین در میکروارگانیسم های مقاوم و قادر به تجمع آنهاست (۱۳). مطالعه جذب زیستی فلزات سنگین بر روی لجن تصفیه خانه ها اعم از لجن فعال، لجن دفعی، گرانول هوایی و بی هوایی انجام گرفته است و لجن فاضلاب به علت وجود توده ناهمگن میکروارگانیسمی و کنسرسیو میکروبی به عنوان جرم زیستی (Biomass) مناسب برای مطالعات جذب زیستی مطرح است (۱۴ و ۱۵). فرایند تصفیه زیستی فاضلاب تولید یک نوع لجن زیستی می کند که شامل مواد بی اثر و میکروارگانیسم هاست و به علت خطرات ناشی از پاتوژن ها

و. مطالعات تاثیر میزان اختلاط بر میزان جذب

به منظور ارزیابی تاثیر اندازه اختلاط بر میزان جذب ۸۰۰ میلی لیتر از محلول های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار فلزات با یک گرم پودر لجن فعال دفعی در دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس و pH اولیه چهار در مدت زمان دو ساعت تماس داده شده و تاثیر میزان اختلاط های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ دور بر دقيقه بر میزان جذب فلزات بررسی شد.

ز. مطالعات مدل سازی و بررسی ایزوترم جذب

جهت مطالعات ایزوترم جذب ۸۰۰ میلی لیتر از محلول فلزات در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار با ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ گرم پودر لجن فعال دفعی در pH چهار و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقيقه و دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت مورد تماس واقع شده و نتایج مورد مطالعه ایزوترم جذب و مدل سازی آن قرار گرفت.

جهت مدل سازی جذب فلزات از ایزوترم لانگمیر که بیشتر جهت مطالعات جذب زیستی کاربرد دارد استفاده گردید معادله فرم خطی شده این معادله را نشان می دهد^(۱) که در اینجا (C_{eq}) غلظت فلز باقی مانده، (q_{eq}) میزان تعادلی فلز جذب شده بر روی جاذب زیستی است. (K_d) بر حسب میلی گرم بر لیتر بوده و به انرژی جذب وابسته است و هرگاه قدرت باند جذب افزایش یابد مقدار آن کاهش می یابد. با کشیدن رگرسیون خطی (C_{eq}/C_{eq}) در مقابل (q_{eq}) می توان مقادیر ثابت لانگمیر (K_d) را از به دست آوردن عرض از مبدأ (یعنی K_d/q_m) و مقدار حداقل جذب (q_m) را با به دست آوردن شبیه معادله (یعنی $1/q_m$) را محاسبه نمود^{(۱۶) و (۱۷)}.

یافته ها

با توجه به نتایج آزمایش های سیتیک، مقادیر جذب هر فلز در زمان های مختلف محاسبه و پروفیل سیتیک جذب فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار طبق شکل ۱ به دست آمد.

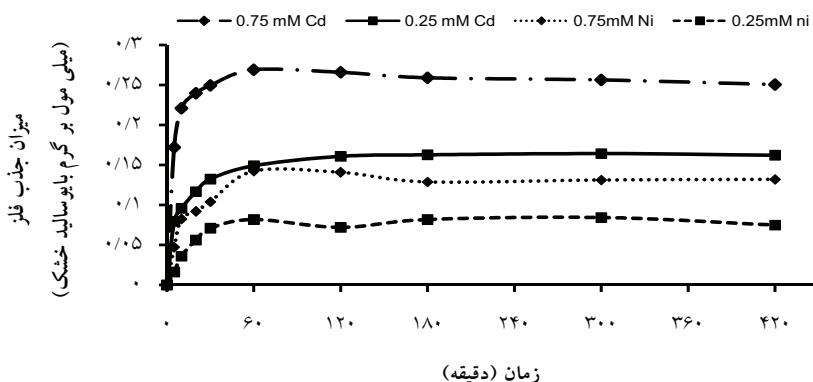
(Richmond 7790-402) در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. بر حسب نوع مطالعه انجام شده، غلظت های مختلف فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) با پودر لجن دفعی در جرم های تعیین شده، در دمای کنترل شده ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس و pH های معین، تماس داده شده و بعد از دو ساعت، (یا زمان های متوالی در آزمایش سیتیک) نمونه گیری ها به صورت همگن و توسط پی پت ۲۰ میلی لیتر به صورت وارونه (از سرگشاد) با مکش پوآر انجام پذیرفت. نمونه ها توسط فیلتر Millipore (ME25 / ۰.۴۵ نانومتر مدل) صاف شده و در pH زیر دو و دمای یخچال نگه داری شده تا بعدا مورد آنالیز جذب اتمی قرار گیرند. سنجش غلظت فلزات نمونه ها توسط دستگاه جذب اتمی (مدل 919 UNICAM) انجام شد. قابل ذکر است که رقیق سازی و تغليظ در برخی از نمونه ها انجام شده و ضرایب ترقیق و تغليظ در محاسبه میزان فلز جذب شده مد نظر قرار گرفته است. کلیه آزمایش ها با حداقل دو بار تکرار انجام شده و میانگین داده ها مورد استفاده قرار گرفت.

د. مطالعات سیتیک جذب

در مطالعات سیتیک ۸۰۰ میلی لیتر از محلول فلزات با غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار با یک گرم پودر لجن فعال دفعی در pH اولیه چهار، دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقيقه در راکتور ناپیوسته تماس داده شده و در زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۳۰۰ و ۴۲۰ دقیقه از سیستم نمونه برداری صورت گرفته تا مورد آزمایش و بررسی قرار بگیرد.

ه. مطالعات تاثیر pH بر میزان جذب

جهت مطالعات تاثیر pH بر میزان جذب، محلول های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار فلزات در pH های ۴، ۵، ۶ و ۷ با یک گرم پودر لجن فعال دفعی در دمای ۲۴-۲۶ درجه سلسیوس و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقيقه تماس داده شده و بعد از دو ساعت از سیستم نمونه برداری صورت گرفت.

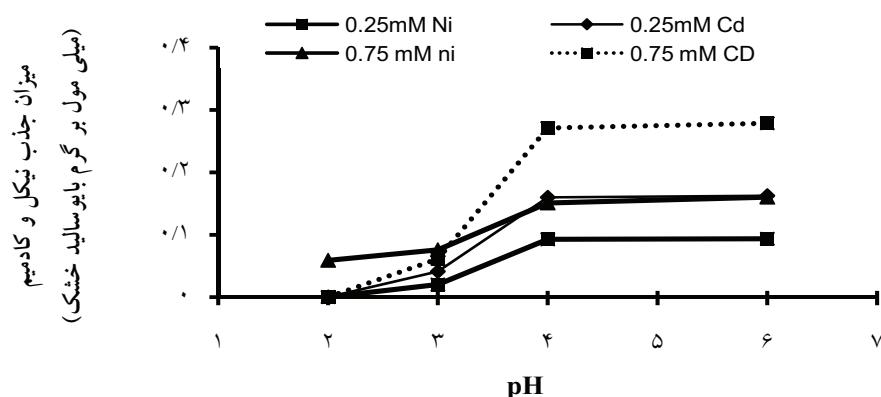


شکل ۱: پروفیل سیستیک جذب فلزات در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار

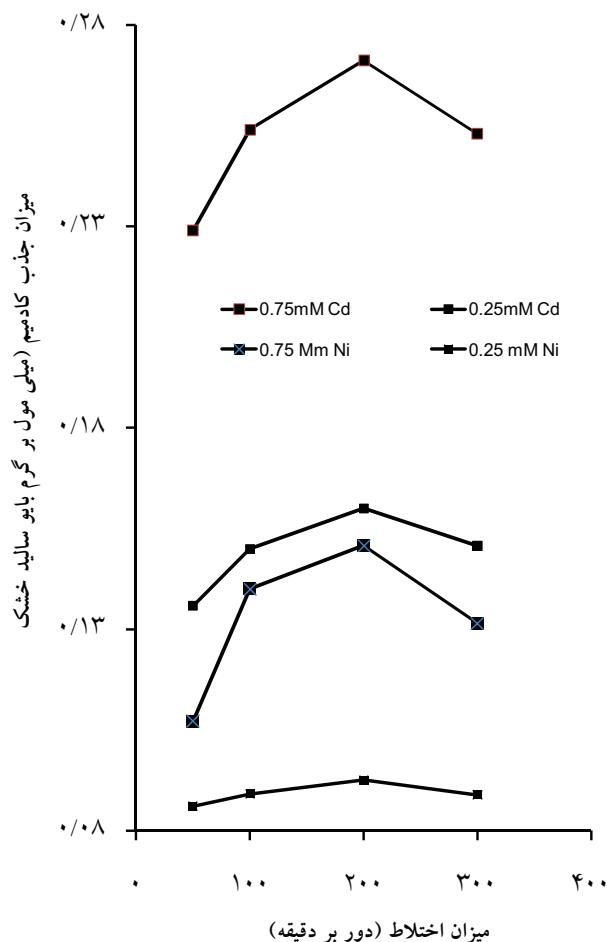
بعد از دو ساعت به تعادل جذب رسیده است (۱۸). آزمایش ها نشان دادنکه تغییر pH محلول فلزات بر میزان جذب فلزات توسط جاذب موثر بوده شکل ۲ تاثیر تغییرات pH بر میزان جذب را در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار فلزات نشان می دهد.

همان طور که مشاهده می شود روند تاثیر pH بر جذب در دو فلز تقریباً یکسان است. به جز در غلظت ۰/۲۵ میلی مولار نیکل در pH دو جذبی صورت نگرفته است و می توان این pH های زیر دو برای pH واحدی پیشنهاد نمود. افزایش pH از دو به سمت سه باعث افزایش نسبی جذب می شود. افزایش pH از سه به چهار باعث افزایش چشمگیر جذب شده و افزایش pH از چهار به بعد افزایش کمی را در جذب ایجاد می کند، لذا بیش ترین میزان های جذب فلزات در حدود pH ۶

نتایج نشان می دهد زمان تعادل جذب هر دو فلز در این غلظت ها تقریباً معادل دو ساعت است و با افزایش غلظت اولیه فلزات (صرف نظر از افزایش مقدار خالص جذب)، میزان درصد جذب (نسبت به محتوای اولیه فلز) کاهش می یابد یعنی در غلظت ۰/۲۵ میلی مولار حداکثر جذب ۸۲/۱ درصد از کل میزان کادمیوم (II) موجود در سیستم است، در ۰/۷۵ میلی مولار ۴۴/۸ درصد و برای فلز نیکل (II) در غلظت ۰/۲۵ میلی مولار حداکثر جذب ۴۲/۱ درصد از کل میزان نیکل (II) موجود در سیستم است و در غلظت ۰/۷۵ میلی مولار حداکثر جذب به ۲۳/۷ درصد رسیده است و در کل درصد جذب کادمیوم (II) بیش از نیکل (II) بوده و پروفیل جذب کادمیوم (II) منظم تر از نیکل (II) است. پهلوان زاده و همکاران در مطالعه خود نشان دادند که جذب نیکل توسط جلبک قهوه ای در pH ۶



شکل ۲: تاثیر تغییرات pH بر میزان جذب فلزات در غلظت های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار



شکل ۳: تاثیر تغییرات اندازه اختلاط بر میزان جذب فلزات در غلظت های $0/25$ و $0/75$ میلی مولار

اختلاط بهینه را می توان حدود 200 دور بر دقیقه (rpm) در نظر گرفت اما آنچه مشهود است با افزایش غلظت اولیه در مورد هر فلز این تاثیر بیشتر به چشم می خورد. مامری و همکاران در مطالعه‌ای که بر روی جذب فلز روى توسط باکتری استرپتومایسیس ریموسوس غیر فعال انجام دادند مشخص کردند که میزان اختلاط بهینه برای جذب فلز روى توسط سه گرم بایوس بکتری استرپتومایسیس در pH $5/6$ درجه 20 و میزان غلظت اولیه 100 میلی گرم بر لیتر دور بر دقیقه می باشد(۲۱). نورتون و همکاران در مطالعه جذب روی توسط پودر لجن فعال دفعی میزان اختلاط بهینه را 200 دور بر دقیقه انتخاب نمودند(۱۵). ونگ در مطالعه ای

چهار مشاهده می شود. نورتون و همکاران در مطالعه ای که بر روی جذب فلز روی توسط پودر لجن فعال دفعی (الجن دفعی فاضلاب شهری) انجام دادند نشان دادند که در غلظت $0/076$ میلی مولار در pH $2/0$ ، واجذبی اتفاق افتاده و افزایش pH از دو به سه باعث افزایش چشمگیر جذب شده و تا pH $3/0$ این افزایش تغییر محسوس نداشته است. روند افزایش جذب نسبت به pH در غلظت $0/3$ میلی مولار به همین ترتیب بوده با این تفاوت که در pH $2/0$ ، جذب ناچیز بوده اما واجذبی اتفاق نیافتد است(۱۵). هامايني و همکاران در تحقیقی که بر روی جذب فلزاتی هم چون نیکل و کادمیوم بر روی لجن فعال انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در زیر pH $2/0$ جذبی مشاهده نشده و افزایش pH $3/0$ تا چهار باعث افزایش جذب و افزایش pH $4/0$ تا شش افزایش چشمگیر در جذب به همراه نداشته است(۱۹). کاوسان نشان داد که جذب مس توسط جلبک پادینا تحت تأثیر pH می باشد. در pH های زیر دو جذب ناچیز بوده و با افزایش pH $3/0$ تا چهار مقادیر جذب افزایش چشمگیری داشته و بعد از آن افزایش جذب ناچیز است(۲۰). مامری و همکاران پایین بودن میزان جذب در pH های پایین را با توجه به نتایجی که به دست آورده بودند به علت تعویض یونی ما بین یون های فلزی کادمیوم و یون های هیدروژن (به علت این که در pH های پایین مقادیر یون های هیدروژن بیشتر وجود دارد) در بایوس مورد نظر عنوان کردند(۲۱). به عبارت دیگر در pH پایین به علت وجود غلظت بالای پروتون (یون هیدروژن) و رقابت آن با فلز مورد جذب، سایت های باند کننده پروتونیزاسیون شده و لذا میزان جذب کاهش می یابد(۲۲). سایت های باند کننده شامل گروه های فعالی برای جذب بوده که در جاذب های بیولوژیک شامل گروه های فعال ضعیف بازی یا اسیدی هستند گروه های کربوکسیلی (COOH) از مهم ترین آنها بوده که مسئول جذب فلزات هستند(۱۵).

شکل ۳ تغییرات میزان جذب فلزات با تغییر میزان اختلاط را نمایش می دهد. همان طور که مشاهده می شود میزان

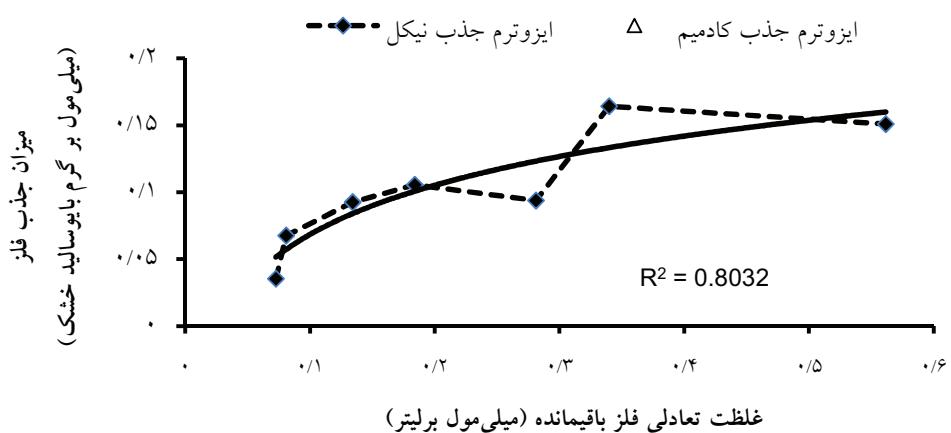
بحث

اخیرا مطالعات زیادی در خصوص جذب زیستی توسط جاذب‌های مختلف انجام شده (که به طور خلاصه در جدول ۱ به نتایج برخی از آنها در خصوص جذب فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) پرداخته شده است). چویی و یان در مطالعه خود انواع لجن‌ها را درمورد جذب کادمیوم مورد بررسی قرار دادند. لجن تصفیه خانه آب، لجن شیرابه لندهیل، لجن هضم بی‌هوایی فاضلاب و لجن تصفیه فاضلاب در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت که در این میان لجن تصفیه فاضلاب بیش ترین راندمان را ($0.38 \text{ میلی مول بر گرم}$) تحت مدل لانگمیر از خود نشان داده است (۲۵). هاماینی و همکاران عنوان نمودند که جذب فلزات نیکل و کادمیوم بر روی لجن فعال از مدل لانگمیر پیروی کرده و حداقل جذب آنها را به ترتیب $0.15 \text{ میلی مول بر گرم}$ گزارش نمودند (۱۹).

جدول ۱ با توجه به نتایج مقالات مربوط در حوزه جذب زیستی

میزان اختلاط بهینه را در جذب نیکل توسط خاکستر لجن را ۱۷۰ دور بر دقیقه انتخاب نمود (۲۳) و پاموکوگلو و کارگی در مطالعه خود بر روی بررسی جذب زیستی یون مس توسط پودر لجن دفعی پیش تصفیه شده، میزان اختلاط را ۱۵۰ دور بر دقیقه انتخاب کردند (۲۴). کاهش جذب در میزان اختلاط‌های پایین را می‌توان به علت جمع شدن جاذب در یک قسمت سیستم (پایین بشر) و عدم پراکندگی آن در تمام محلول و لذا عدم تماس مناسب با تمام سیستم و عدم اختلاط مناسب و لذا کاهش میزان تماس مناسب جاذب و جذب شونده باشد. هم چنین کاهش میزان جذب در سرعت‌های بالاتر می‌تواند به علت ایجاد پدیده ورتکس یا پدیده گردابی باشد (۲۱).

شکل ۴ تعادل ایزوترمی جذب نیکل و کادمیوم را نشان می‌دهد. تحدب رو به بالای این منحنی نشان دهنده مطلوب بودن این ایزوترم هاست (۱۷). با توجه به منحنی‌ها نتایج نشان دهنده مطلوب تر بودن ایزوترم جذب کادمیوم نسبت به نیکل است.



شکل ۴: تعادل ایزوترمی جذب کادمیوم و نیکل توسط پودر لجن فعال دفعی در $\text{pH } 4$

نیکل (II) و کادمیوم (II) توسط جرم‌های زیستی مختلفی نظری قارچ، مخمر، جلبک، خزه، باکتری و لجن را نشان داده که در آن، نوع جرم زیستی، جنس و گونه مربوطه، ظرفیت جذب بر اساس میلی مول بر گرم جرم زیستی برای فلزات مختلف همراه با ذکر منع مشخص شده است. مقایسه نتایج به دست آمده از تحقیق حاضر با نتایج تحقیقات فوق نشان می‌دهد که

نتایج نشان می‌دهد که جذب هر دو فلز از مدل لانگمیر تبعیت کرده (ضریب همبستگی نموداری کادمیوم (II) بیش از نیکل (II) بوده است) و میزان حداقل ظرفیت جذب (q_{\max}) کادمیوم (II) و نیکل (II) توسط پودر لجن فعال دفعی به ترتیب $0.37 \text{ میلی مول بر گرم}$ و $0.15 \text{ میلی مول بر گرم}$ پودر لجن فعال دفعی خشک (۵) و $0.11 \text{ میلی گرم بر گرم}$ (تحت مدل لانگمیر است).

جاذب	جنس و گونه	فلز	ظرفیت جذب mmol/g	مرجع	جاذب	جنس و گونه	فلز	ظرفیت جذب mmol/g	مرجع
قارچ	Funalia trogii	کادمیوم	۱/۴۶	(۲۶) Arica, 2004	جلبک	Sargassum wightii	نیکل	۰/۳۲۱	(۳۹)Vijayaraghavan, 2005
قارچ	Polyporous versicolor	نیکل	۰/۹۷۱	(۲۷) Dilek, 2002	مخمر	Saccharomyces cerevisiae	کادمیوم	۰/۲۸۲	(۴۰)Göksungur, 2005
جلبک	Sargassum glaucescens	نیکل	۰/۹۴۶	(۱۸) Pahlavanzadeha 2010	لجن	Digested sludge	نیکل	۰/۲۷۴	(۳۳) Weng, 2002
جلبک	Chlorella vulgaris	نیکل	۰/۸۱۹	(۲۸) Aksu , 2002	لجن	activated sludge	کادمیوم	۰/۲۵	(۱۹)Hammaini 2007
جلبک	Sargassum vulgare	کادمیوم	۰/۷۹	(۲۹) Davis,2000	خرze	Fontinalis antipyretica	کادمیوم	۰/۲۴۹	(۱۰) Martins, 2004
قارچ	Saccharomyces cerevisiae	نیکل	۰/۷۸۹	(۳۰) Özer, 2003	لجن	Activated sludge	نیکل	۰/۲۰۲	(۳۳) Weng, 2002
جلبک	C. vulgaris	کادمیوم	۰/۷۵۹	(۳۱) Aksu , 2001	لجن	waste activated sludge	نیکل	۰/۱۹۵	همین تحقیق
جلبک	Oedogonium hatei	نیکل	۰/۶۹۷	(۳۲) Gupta 2010	مخمر	Baker's yeast	نیکل	۰/۱۹۴	(۴۱)Padmavathy, 2003
جلبک	Chlorella vulgaris BCC15	کادمیوم	۰/۶۷۶	(۳۳) Inthorn, 2002	قارچ	Mucor rouxii	نیکل	۰/۱۸۹	(۲۲)Yan, 2003
باکتری	Spirulina platensis	کادمیوم	۰/۶۳۱	Rangsayatorn, 2004	مخمر	protonated Baker's yeast	نیکل	۰/۱۶۷	(۴۲)Padmavathy 2008
باکتری	Streptomyces rimosus	کادمیوم	۰/۵۶۳	(۳۵) Selatnia, 2004	جلبک	Gracilaria salicornia	کادمیوم	۰/۱۶	(۴۳)Hashim,2004
لجن	Anaerobic granules	کادمیوم	۰/۵۳	(۳۶) 2006, Hawari	قارچ	Botrytis cinerea	کادمیوم	۰/۱۵۲	(۴۴)Akar, 2005
جلبک	Padina sp	کادمیوم	۰/۵۳	Kaewsaorn,2002	لجن	activated sludge	نیکل	۰/۱۵	(۱۹)Hammaini 2007
لجن	Anaerobic granules	نیکل	۰/۴۴	(۳۶) 2006, Hawari	قارچ	Phanerochaete chrysosporium	کادمیوم	۰/۱۳۵	(۴۵) Li, 2004
لجن	sewer sludge	کادمیوم	۰/۳۸	(۳۵) Choi 2006	قارچ	Mucor rouxii	نیکل	۰/۱۰۸	(۲۲) Yan, 2003
جلبک	Chlamydomonas reinhardtii	کادمیوم	۰/۳۷۹	(۳۸) Tuzün , 2005	قارچ	Mucor rouxii	کادمیوم	۰/۰۷۴	(۲۲) Yan, 2003
لجن	waste activated sludge	کادمیوم	۰/۳۷	همین تحقیق	لجن	Sludge-Ash	نیکل	۰/۰۰۵	(۳۳) Weng, 2002

تشکیل دهنده پیوند با فلزات موجود در آن شامل کربوکسیلات، آمین، سیفات، سولفیدریل، سولفات، هیدروکسیل و ایمیدازول (Imidazole) می‌باشد. گروه‌های عامل ایمیدازول و آمین در زمان پروتونیزاسیون (Protonation) (پیش تصفیه جاذب زیستس با استفاده از اسید) دارای بار مثبت شده و قادر به تشکیل پیوند با فلزات آبیونی (مانند کروم (VI) و آرسینک (V) می‌گردند. دیواره سلولی جلبک‌های قهوه‌ای حاوی فوکوئیدین و اسید آلژینیک است. در pH خنثی اسید آلژینیک دارای گروه‌های عامل کربوکسیلات و سولفات با بار منفی است. جلبک‌های آب شیرین نیز حاوی اسید گالاکتورونیک و پلیمرهای پکتین آن بوده که دارای محل‌های با بار منفی برای

جلبک‌ها و قارچ‌ها ظرفیت جذبی بیش تری دارند و لجن‌ها و باکتری‌ها ظرفیت جذب کم تری از خود نشان داده اند که خود این ظرفیت جذب برای فلزات مختلف نیز متفاوت خواهد بود و با توجه تحقیق حاضر و نتایج جدول ۱ میزان میلی مول جذبی کادمیوم (II) نسبت به نیکل (II) به طور قابل ملاحظه‌ای بیش تر است و ظرفیت‌های بالایی یک میلی مول به جذب این فلز اختصاص دارد که نشان دهنده ظرفیت جذب بالای این فلز توسط اغلب جاذب‌های زیستی است.

بیش تر بودن ظرفیت جذب را در جلبک‌ها و قارچ‌ها را می‌توان در دیواره سلولی آنها جستجو کرد. ترکیب اصلی دیواره سلولی اکثر جلبک‌ها، سلولز است و گروه‌های عامل

جذب(q_{\max}) آنها به ترتیب ۱۹۵/۰ و ۳۷/۰ میلی مول بر گرم پودر لجن فعال دفعی خشک به دست آمد. که مانند نتایج دیگر مطالعات انجام شده در حوزه جذب زیستی ظرفیت جذب لجن فعال دفعی برای کادمیوم بیش از نیکل بوده است.^۴ به صورت کلی می‌توان ظرفیت جذب جلبک‌ها و قارچ‌ها را در جذب فلزات بیش از لجن‌ها و باکتری‌ها دانست که این موضوع بیشتر، از خصوصیات دیواره سلولی آنها ناشی می‌شود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت سهامی مدیریت منابع آب وابسته به وزارت نیرو که از لحاظ مالی از این تحقیق، تحت عنوان پروژه تحقیقاتی با کد ENV-۸۳۱۲۳، حمایت نمودند و نیز از پرسنل محترم آزمایشگاه دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران جهت همکاری در انجام آزمایش‌های این تحقیق سپاس‌گزاری می‌گردد.

جذب فلزات سنگین است (۴۶). در میان جرم‌های زیستی، قارچ‌ها به دلیل دارا بودن دیواره سلولی ویژه، خصوصیات جذب قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان می‌دهد (۴۷-۴۹). در دیواره سلولی قارچ‌ها، گروه‌های فسفات و کربوکسیل در جذب فلزات شرکت می‌کنند (۴۶ و ۴۷).

نتیجه گیری

با توجه به دستاوردهای تحقیق می‌توان نتایج را در موارد زیر جمع‌بندی نمود:

۱. پروفیل سیستیک جذب، زمان تعادل را برای جذب فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) در غلظت‌های ۰/۲۵ و ۰/۷۵ میلی مولار، در حدود دو ساعت نشان می‌دهد.
۲. تغییرات pH و میزان اختلاط بر میزان جذب فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) موثر بوده که pH چهار و میزان اختلاط ۲۰۰ دور بر دقیقه را می‌توان به عنوان اپتیمم پیشنهاد نمود.
۳. ایزوترم جذب فلزات نیکل (II) و کادمیوم (II) توسط لجن فعال دفعی از مدل لانگمیر تبعیت کرده و میزان حداکثر ظرفیت

منابع

- Mishra SP, Tiwari D, Dubey RS, Mishra M. Biosorptive behaviour of casein for Zn²⁺, Hg²⁺ and Cr³⁺: effects of physico-chemical treatments. *Bioresour Technol.* 1998;63:1-5.
- Selvaraj K, Manonmani S, Pattabhi S. Removal of hexavalent chromium using distillery sludge. *Bioresour Technol.* 2003;89:207-11.
- Karabulut S, Karabakan A, Denizli A, Yurum Y. Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Sep Purif Technol.* 2000;18:177-84.
- Malakul P, Srinivasan KR, Wang HY. Metal adsorption and desorption characteristics of surfactant-modified clay complexes. *Ind Eng Chem Res.* 1998;37:4296-301.
- Viraraghavan T, Rao GAK. Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by flyash. *J Environ Sci Health A.* 1991;26:721-53.
- Mohan D, Singh KP. Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Res.* 2002;36:2304-18.
- Iqbal M, Edyvean RGJ. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Miner Eng.* 2004;17:217-23.
- Puranik PR, Paknikar KM. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptoverticillium cinnamoneum* waste biomass. *J Biotechnol.* 1997;55:113-24.
- Ramos RL, Jacome LAB, Barron JM, Rubio LF, Coronado RMG. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *J Hazard Mater.* 2002;90:27-38.
- Martins RJE, Pardo R, Boaventura RAR. Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness. *Water Res.* 2004;38:693-99.
- Ahuja P, Gupta R, Saxena RK. Zn²⁺ biosorption by *Oscillatoria angustissima*. *Process Biochem.* 1999;34:77-85.
- Filipovic-Kovacevic Z, Sipos L, Briski F. Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of *Aspergillus niger* 405 from aqueous solutions. *Food Technol Biotechnol.* 2000;38:211-16.
- Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. Boca Raton: CRC Press; 1990.
- Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy.* 2001;59:203-16.
- Norton L, Baskaran K, McKenzie T. Biosorption of zinc from aqueous solutions using biosolids. *Advances in Environmental Research.* 2004;8:629-35.
- Liu HL, Chen BY, Lan YW, Cheng YC. Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Chemical Engineering Journal.* 2004;97:195-201.
- AWWA. Water Quality and Treatment. 4th ed. New York: McGraw-Hill Inc; 1990.
- Pahlavanzadeh H, Keshtkar AR, Safdari J, Abadi Z. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials.* 2010;175:304-10.
- Hammami A, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez ML, Munoz JA. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management.* 2007;84:419-26.
- Kaewsarn P. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere.* 2002;47:1081-85.
- Mameri N, Boudries N, Addour L, Belhcine D, Lounici H, Grib H, Pauss A. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *streptomyces rimosus* biomass. *Water Res.* 1999;33:1347-54.
- Yan G, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research.* 2003;37:4486-96.
- Weng CH. Removal of nickel from dilute aqueous solution by sludge-ash. *Journal of Environmental Engineering.* 2002;128(8):716-22.
- Yunus Pamukoglu M, Kargi F. Effects of operating parameters on kinetics of copper(II) ion biosorption onto pre-treated powdered waste sludge (PWS). *Enzyme and Microbial Technology.* 2007;42:76-82.
- Choi SB, Yun YS. Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: An equilibrium

- study and investigation of mechanisms. *Journal of Hazardous Materials.* 2006;138(2):378-83.
26. Arica MY, lu GB, Yilmaz M, Bekta S, Genç Ö. Biosorption of Hg²⁺, Cd²⁺, and Zn²⁺ by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. *Journal of Hazardous Materials.* 2004;109(1-3):191-99.
 27. Dilek FB, Erbay A, Yetis U. Ni(II) biosorption by Polyporous versicolor. *Process Biochemistry.* 2002;37(7):723-26.
 28. Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry.* 2002;38(1):89-99.
 29. Davis TA, Volesky B, Vieira RHSF. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res.* 2002;34:4270-78.
 30. Özer A, Özer D. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials.* 2003;100(1-3):219-29.
 31. Aksu Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology.* 2001;21(3):285-94.
 32. Gupta VK, Rastogi A, Nayaka A. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2010;342(2):533-39.
 33. Inthorn D, Sidtoon N, Silapanuntakul S, Incharoensakdi A. Sorption of mercury, cadmium and lead by microalgae. *ScienceAsia.* 2002;28:253-61.
 34. Rangsayatorn N, Pokethitiyook P, Upatham ES, Lanza GR. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. *Environment International.* 2004;30(1):57-63.
 35. Selatnia A, Bakhti MZ, Madani A, Kertous L, Mansouri Y. Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Hydrometallurgy.* 2004;75(1-4):11-24.
 36. Hawari AH, Mulligan CN. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology.* 2006;97(4):692-700.
 37. Kaewsarn P. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere.* 2002;47:1081-85.
 38. Tuzün I, Bayramoğlu G, Yalçın E, Başaran G, Çelik G, Arica MY. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Journal of Environmental Management.* 2005;77(2):85-92.
 39. Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K, Velan M. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology.* 2005;44:53-59.
 40. Göksungur Y, Üren S, Güvenç U. Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Bioresource Technology.* 2005;96:103-109.
 41. Padmavathy V, Vasudevan P, Dhingra SC. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. *Process Biochemistry.* 2003;38:1389-95.
 42. Padmavathy V. Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology.* 2008;99:3100-109.
 43. Hashim MA, Chu KH. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal.* 2004;97:249-55.
 44. Akar T, Tunali S. Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions. *Minerals Engineering.* 2005;18:1099-109.
 45. Li Q, Wu S, Liu G, Liao X, Deng X, Sun D, Hu Y, Huang Y. Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Separation and Purification Technology.* 2004;34:135-42.
 46. Gupta R, Ahuja P, Khan S, Saxena RK, Mohapatra H. Microbial biosorbents Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science.* 2000;78:967-73

47. Smith JE, Berry DR. *The Filamentous Fungi*. London: Edward Arnold; 1975.
48. Paknikar KM, Paknikar US, Puranik PR, in *Biohydrometallurgical Technologies*(eds Torma, A. E., Apel ML, Brierley CL. *The Minerals: Materials Society*. Wyoming, USA: TMS Publication; 1993.
49. Gadd GM. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*. 1990;46:834-40.

Efficiency Study of Nickel (II) and Cadmium (II) Biosorption by Powder of Waste Activated Sludge from Aqueous Solutions

Fouladi fard R.¹, Ebrahimi A.A²

¹Expert of North Drilling Company

² Department of Environmental Health, Faculty of Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

Received: 21 July 2010 Accepted: 16 October 2010

ABSTRACT

Background and Objective: Nickel (II) and cadmium (II) are important in environmental pollutant. Biosorption of heavy metals can be an effective process for the removal and recovery of heavy metal ions from aqueous solutions because of the decrease in sludge problems, economical issues, high efficiency and compatibility with the environment.

Materials and Methods: power of wasted activated sludge have been contact with nickel (II) and cadmium (II) solutions in 0.25 and 0.75 milli molar invarious pHs and mixing pace, at 24-26 °C temperature on batch reactor system .After two hours (continuously 5-420 min in kinetic study) samples were analyzed with atomic absorption spectrophotometer.

Results: The kinetic study results show that equilibrium adsorption time for nickel (II) and cadmium (II) reached within 2 hr, but the profile curve of cadmium (II) biosorption was smoother than nickel (II) biosorption. Both metals adsorption followed the Langmuir model and the maximum adsorption capacity (q_{max}) for nickel (II) and cadmium (II) was 0.195 and 0.37 milli mole per gram respectively. The increase in pH resulted in adsorption increase for both metals. For cadmium (II) at 0.25 and 0.75 mM initial concentration there was no adsorption at pH 2 where as nickel (0.25 mM) adsorption was observed at the same pH. The optimum mixing rate for both metals was 200 rpm and this effect was more obviously in greater concentration.

Conclusion: Like othe biosorbents ,wasted activated sludge showed greater capacity for cadmium (II) biosorption than nickel (II). Cadmium (II) in modeling and biosorption characteristics study had more conformity than nickel (II).

Key words: Biosorption, Aqueous solutions, Powder of waste activated sludge, Nickel (II), Cadmium (II)

*Corresponding Author: *Rzafd@yahoo.com*

Tel: +98 152 5522 542 Fax: +98 152 5522 542