

مطالعه رفتار سینتیکی و تعادلی جذب یون شبه فلز آرسنیک از محلول آبی با کمک میکرو جلبک *Chlorella vulgaris*

نرجس قایدی^۱، ژاله مهاجری برازجانی^۲، داریوش جعفری^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

۲- گروه منابع طبیعی و شیلات، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۰

چکیده

امروزه آلاینده‌های زیست‌محیطی نظیر فلزات سنگین و اثرات مخرب آن‌ها توجه محققان بسیاری را به خود جلب کرده است. فلزات سنگین به‌عنوان یکی از عوامل مهم تهدیدکننده کیفیت آب در بسیاری مناطق محسوب می‌شوند. در این پژوهش به بررسی و مطالعه سینتیکی، ترمودینامیکی و ایزوترمی فرآیند حذف یون شبه فلز آرسنیک از محلول آبی با استفاده از میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* با کمک دستگاه جذب اتمی پرداخته شد. در این تحقیق اثر پارامترهای دما، غلظت اولیه یون آرسنیک، زمان تماس و دوز جاذب بر بازدهی جذب فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور بررسی رفتار سینتیکی فرآیند از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم و نفوذ فیلم مایع استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد مدل شبه درجه دوم توانایی بیشتری در توصیف رفتار سینتیکی فرآیند دارد. ماکزیم ظرفیت جذب تعیین شده برای میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* ۱۳/۰۷ mg/g تعیین شد. مقدار R_L و n با استفاده از مدل لانگمویر و فرندلیچ برای جاذب مذکور به ترتیب ۱/۲۹۶ و ۰/۶۴۵ تعیین شد که نشان می‌دهد فرآیند جذب یون آرسنیک به‌صورت مطلوب و فیزیکی می‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی نظیر آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس نیز تعیین شد، که با توجه به مقدارهای تعیین شده برای آن‌ها نتیجه آن شد که فرآیند جذب خود به خودی، امکان‌پذیر بوده و با افزایش دما درجه خود به خودی بودن فرآیند افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: یون شبه فلز آرسنیک، رفتار سینتیکی و ایزوترمی، میکرو جلبک *Chlorella vulgaris*، جاذب

مقدمه

پوسته زمین بوده که از طریق منابع طبیعی یا فعالیت‌های انسانی وارد محیط‌زیست شده و مخاطرات زیست‌محیطی را به همراه دارد [۲۳]. آلودگی منابع آبی به آرسنیک در بسیاری از کشورهای جهان گزارش شده است و بر اساس این بررسی‌ها، غلظت این عنصر در آب‌های زیرزمینی در گستره‌ی ۲۰۰-۲۰۰۰ $\mu\text{g/l}$ بوده است [۱۵ و ۱۱]. در ایران نیز مواردی از آلودگی آب‌های زیرزمینی به آرسنیک گزارش شده است [۱۴]. آرسنیک در آب‌های

معضلات زیست‌محیطی در دنیای امروزی بسیار جدی محسوب می‌شوند و آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین یکی از این معضلات به‌حساب می‌آید. تجمع این عناصر سمی در شبکه غذایی باعث ایجاد یک بحران سلامت زیست‌محیطی عمومی در سطح جهانی شده است [۲۵]. فاضلاب صنعتی حاوی فلزات سنگین، برای انسان و دیگر موجودات زنده مضر است. آرسنیک یکی از شبه فلزات سمی شناخته‌شده در

روش‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر فرآیندهای ته‌نشینی، تبادل یون، اسمز معکوس، انعقاد و لخته سازی و جذب سطحی، از متداول‌ترین فرآیندهای تصفیه فلزات هستند که مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها در مواقعی که مقدار اندک و غلظت پایین فلزات نیازمند بررسی و تشخیص هستند، روش‌های کارایی محسوب می‌شوند و می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، اما به دلیل هزینه بالای این روش‌ها و نیز حجم کمی که پوشش می‌دهند، استفاده از آن‌ها به‌صرفه نیست؛ و از سوی دیگر برخی از این روش‌ها به دلیل عدم وجود راه‌حل‌های قانونی برای دفع فاضلاب از محیط و ایجاد مشکلات دفع لجن مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. ابداع روش‌هایی جدید و ارزان می‌تواند درخور توجه باشد [۷]. به همین دلیل، امروزه تحقیقاتی بر روی جاذب‌های کم ارزش و قابل دسترس صورت گرفته است که این مواد دارای منشأ کشاورزی و بیولوژیکی می‌باشند [۹]. مطالعات گوناگونی بر روی جاذب‌های بیولوژیکی انجام شده است که می‌توان به مطالعه‌ی بررسی نرخ جذب آرسنیک با کمک گیاه سنبل آبی از فاضلاب اشاره کرد که براساس نتایج این تحقیق گیاه سنبل آبی ظرفیت حذف آرسنیک از محیط آبی را دارد [۲۳]. همچنین کارایی بایومس قارچی اصلاح‌شده توسط دودسیل آمین را جهت حذف آرسنیک پنج ظرفیتی بررسی نمودند [۱۶]. استفاده از پوسته برنج اصلاح‌شده را به‌عنوان یک جاذب طبیعی فلزات سنگین برای فلز کادمیوم و سرب، مورد مطالعه قرار دادند [۴]. تحقیقی به‌منظور حذف فلز سنگین روی توسط نانو جاذب مغناطیسی انجام شده است [۵]. از بایومس قارچ *Aspergillus flavus* برای حذف یون سرب و مس از محلول آبی استفاده کردند. در شرایط رقابتی میل به جذب سرب بیشتر از مس به دست آمد [۲۴]. حذف فلزات سنگین مس و سرب از آب با استفاده

زیرزمینی عمدتاً به دو صورت آرسنیت (H_2AsO_3)، و آرسنات ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_3^{2-}$) یافت می‌شود [۲۰]. از این‌بین، آرسنیت به خاطر قابلیت بالای انتقال‌پذیری سمی‌تر از آرسنات است. به لحاظ سمیت فوق‌العاده بالای آرسنیک و متعاقب آن اثرات سوء این ماده بر سلامت انسان، سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط‌زیست امریکا (USEPA) غلظت مجاز برای آرسنیک را $10 \mu g/l$ تعیین کرده‌اند [۱۲ و ۱۸]. همچنین سازمان خواروبار جهانی (FAO) غلظت مجاز توصیه‌شده برای آب آبیاری را $0.1 mg/l$ گزارش کرده است [۱۱]. ظرفیت شیمیایی فلزات در واکنش‌های کاتالیزی و حفظ ساختار پروتئینی بسیار مورد توجه است. این فلزات در میزان پایین برای حفظ متابولیسم سلول‌های موجودات زنده بسیار مؤثر است [۱۳].

ریز جلبک‌ها، فلزات را در محیط خارجی بسته به غلظت آن‌ها جذب می‌کنند. از آنجاکه میزان جذب فلز توسط ریز جلبک‌ها به غلظت آن در محیط بستگی دارد، این امکان وجود دارد که بتوان میزان آلودگی محیط را بر اساس مقدار فلز تجمع یافته در سلول‌ها، اندازه‌گیری کرد [۲]. باکتری‌های محیطی ترکیبات مختلف مانند کربن و منابع انرژی را استفاده می‌کنند. این باکتری‌ها طیف وسیعی از زیستگاه‌های اکولوژیکی مانند رسوبات یا سطح گیاهان را اشغال کرده که بانام پاتوژن شناخته می‌شوند. برخی از گونه‌ها مثل تعدادی از گونه‌های *bacillus* برای کنترل‌های بیولوژیکی بسیار مناسب‌اند و تعداد زیادی باکتری برای اهداف کشاورزی مانند کنترل بیولوژیکی پاتوژن‌های گیاهی، قارچی و باکتریایی استفاده می‌شوند [۲۲].

به‌طور کلی حذف فلزات سنگین از محیط‌های آلوده با روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

1-The World Health Organization

2-The United States Environmental Protection Agency

3- Food and Agriculture Organization

فاضلاب مصنوعی از گلوکز ($C_6H_{12}O_2$) و دی-هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) تهیه شده در شرکت SAMCHUN کره و نیز از مواد شیمیایی گلیکول ($C_3H_8O_2$)، آمونیوم کلراید (NH_4CL) و سدیم بی-کربنات (Na_2CO_3) که از شرکت Dr.M ایران خریداری شده، استفاده شده است. از آگار نیز برای تهیه محیط کشت استفاده گردید. این ماده از شرکت کانادایی QUELAB خریداری شد.

در این تحقیق، به منظور تهیه محلول یون آرسنیک، ابتدا ۱ gr از نمک سدیم آرسنیت ($AsNaO_2$) را در ۱۰ ml آب مقطر دیونیزه حل نموده و به این ترتیب غلظت‌های مورد نیاز از این محلول استوک آرسنیک تهیه گردید. همچنین میزان سه لیتر از فاضلاب مصنوعی سنتز شده، به همراه سه لیتر از فاضلاب شهری از بندر بوشهر تهیه گردیده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه اتوکلاو قرار داده شده و استریل گردید. برای سنتز فاضلاب مصنوعی مخلوطی از گلوکز و پروپیلن گلیکول به عنوان منبع کربن مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور تأمین منابع نیتروژن و فسفر به ترتیب از ترکیبات کلروآمونیم و دی‌هیدروژن فسفات استفاده می‌گردد. ترکیب شیمیایی فاضلاب مصنوعی در جدول ۱ و مشخصات آن در جدول ۲ آورده شده است.

از زباله خانگی را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش از پوسته تخم مرغ، پوست موز، کدوتنبل به عنوان جاذب خوبی مورد مطالعه قرار گرفت. در این بررسی پوسته تخم مرغ به عنوان بهترین جاذب فلزات سنگین معرفی شد [۱۷].

در این پژوهش هدف استفاده و معرفی بیوجاذب جدیدی می‌باشد که از بیومس جلبک *Chlorella vulgaris* تهیه شده است که می‌تواند به عنوان جاذب طبیعی و برای تصفیه و بازیابی فلزات سنگین از فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد؛ همچنین اثر پارامترهایی چون غلظت اولیه، دما، زمان تماس و دوز جاذب بر روی فرآیند جذب و همچنین به منظور بررسی رفتار تعادلی بیوجاذب، مدل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

به منظور تحقیقات آزمایشگاهی از مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا استفاده شد. برای تهیه محلول استوک، ۱ gr از آرسنیت سدیم با فرمول شیمیایی ($AsNaO_2$) که از شرکت CIGMA امریکا تهیه گردیده و برای آبیان بسیار سمی است و نباید وارد سیستم فاضلاب شود. همچنین به منظور تهیه

جدول ۱- ترکیب فاضلاب ساختگی

| نوع ترکیب | مقدار مورد نیاز در یک لیتر آب شهری |
|----------------|------------------------------------|
| $C_3H_8O_2$ | ۰.۶ ml |
| $C_6H_{12}O_2$ | ۴۶ mg |
| NH_3CL | ۸ mg |
| KH_2PO_4 | ۶۵ mg |
| Na_2CO_3 | ۰.۸ mg |

بار عبور داده شده تا تمام مواد اضافی فاضلاب گرفته شود. مشخصات فاضلاب شهری نیز در جدول ۲ آمده است.

در این پژوهش فاضلاب شهری بندر بوشهر که از تصفیه خانه شهر بوشهر و از لاگون بی‌هوازی نمونه برداری شد، استفاده گردید، که از کاغذ صافی دو

جدول ۲- مشخصات فاضلاب خام مصنوعی و فاضلاب شهری

| پارامتر | فاضلاب خام مصنوعی (غلظت (mg/l)) | فاضلاب شهری (غلظت (mg/l)) |
|---------|------------------------------------|------------------------------|
| COD | ۵۰۰ | ۴۵۰ |
| نیترات | ۲۵ | ۶۰ |
| فسفات | ۵ | ۶ |
| pH | ۷±۰.۵ | ۷±۰.۵ |
| TSS | ۶۵ | ۵۵ |

تهیه جاذب

به منظور تهیه جاذب، از جلبک *Chlorella volgaris* خلیج فارس استفاده شد، که هم به صورت جاذب زنده و هم به صورت پودر در این تحقیق استفاده شد.

تهیه جاذب زنده

ابتدا محیط کشت ریز جلبک f/2 طبق دستور گیلارد و ریدر تهیه می‌شود [۸]. این محیط شامل ۲۵۰ cc آب مقطر دو بار تقطیر شده، ۲۵۰ μl از استوک میکرو المنت، ۲۵۰ μl نیترات، ۲۵۰ μl فسفات و ۵ μl مخلوط ویتامین‌های بیو تین، B₁₂، B₁ و ۲۵٪ آب دریا (به منظور شوری و املاح مورد نیاز رشد جلبک) می‌باشد. سپس ۱ cc از نمونه جلبک *Chlorella volgaris* که از فاضلاب‌های ورودی به خلیج فارس گرفته شده به آن افزوده می‌گردد. به مدت ۱۰ روز با شدت نور ۵۰۰۰ لوکس و دوره ۱۲ ساعت روشنایی و ۱۲ ساعت تاریکی رشد کرده و بر روی شیکر قرار گرفته و روزانه هم زده می‌شود تا از ته نشینی و همچنین چسبیدن به دیواره ارلن جلوگیری شود. بعد از اتمام دوره رشد جلبک، از آنها استفاده شده است.

تهیه پودر جاذب

برای تهیه پودر جاذب، از جلبک *Chlorella volgaris* خلیج فارس استفاده شده است. ابتدا میکرو جلبک *Chlorella volgaris* در یک لیتر محیط کشت f/2 کشت داده شد. بعد از اتمام دوره رشد جلبک، با استفاده از دستگاه سانتیفریوژ، توده زیستی جلبک *Chlorella volgaris* از محیط مایع جدا می‌شود. سپس میکرو جلبک را بر روی پلیت ریخته و در آون با دمای ۳۷ سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفته تا کاملاً خشک شود.

آزمایش جذب ناپیوسته و تعیین شرایط بهینه

آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته و طی زمان‌های مختلف و در شرایط متفاوت محیطی، با غلظت‌های متفاوت یون‌های آرسنیک بین ۹۰-۰ ppm با مقدار ۱ cc جلبک *Chlorella volgaris* در طی دوره رشد جلبک انجام شد. در این آزمایش پارامترهایی نظیر دوز جاذب (۱-۶ g/l) و زمان تماس (۱۰-۲۱۰ min) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در دما ۳۰ تا ۵۰ و سرعت ۲۰۰ rpm انجام گرفت. غلظت اولیه یون شبه فلز آرسنیک، اثر پارامترهای دما، زمان تماس و دوز جاذب، و همچنین سینتیک جذب، ایزوترم جذب و نوع واکنش

غلظت اولیه یون آرسنیک و زمان تماس، بازدهی افزایش می‌یابد. نتایج مربوط به فاضلاب مصنوعی نشان داد که یون شبه فلز آرسنیک در محدوده غلظت اولیه ۹۰-۱۵ ppm در طی دوره رشد میکرو جلبک طی ۱۴ روز که در روزهای سوم و هفتم و دهم و چهاردهم اندازه‌گیری شد، از ۹/۸ درصد بازدهی جذب در روز سوم به ۷۲٪ و ۸۵٪ در روز ۱۴ رسید و همچنین برای فاضلاب شهری، یون شبه فلز آرسنیک در محدوده غلظت اولیه ۷۵-۲۵ ppm در طی دوره رشد میکرو جلبک طی ۱۴ روز که در روزهای سوم و هفتم و دهم و چهاردهم اندازه‌گیری شد، از ۲۰٪ در روز سوم به ۸۱/۴٪ و ۹۳/۵٪ در روز چهاردهم رسید. با توجه به نتایج به دست آمده شبه فلز آرسنیک در فاضلاب شهری بندر بوشهر بیشترین جذب را داشته به دلیل اینکه میکرو جلبک در فاضلاب شهری بیشترین رشد را داشت و همچنین در فاضلاب مصنوعی در غلظت ۱۵ ppm بیشترین بازده جذب حاصل شد، زیرا میکرو جلبک در این غلظت در فاضلاب مصنوعی بیشترین رشد را داشت. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش زمان تماس میزان بازدهی جذب افزایش پیدا می‌کند که سرعت جذب یون آرسنیک به وسیله میکرو جلبک در طی دوره رشد در زمان‌های انتهایی دوره رشد میکرو جلبک زنده با سرعت بیشتری صورت گرفت که ناشی از افزایش میزان میکرو جلبک در فاضلاب بوده که باعث افزایش سایت‌های فعال جذب می‌باشد. با توجه به شکل‌های ۱ و ۲، با افزایش زمان تماس بازدهی جذب یون شبه فلز آرسنیک به وسیله میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* افزایش یافت. بنابراین، زمان تعادل برای جذب یون آرسنیک در فاضلاب به وسیله میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* ۱۴ روز تعیین شد.

رخ داده بررسی و تعیین شد. به منظور تعیین غلظت یون آرسنیک جذب شده از دستگاه جذب اتمی کوره‌ای (PerkinElmer FFS-240, Varian) استفاده گردید.

در تحلیل‌ها مقدار یون فلز جذب شده به وسیله بیوجاذب به ازای هر گرم جاذب از رابطه (۱) تعیین شد [۲۱]:

$$q_e = ((c_i - c_e)v/w) \quad (1)$$

در رابطه بالا q_e میزان ماده جذب شده به ازای هر گرم بیوجاذب بر حسب میلی گرم بر گرم در حال تعادل، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت آرسنیک در تعادل بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول و W جرم ماده نانو جاذب هستند. در این مطالعه، میزان بازدهی جذب یون فلز آرسنیک در شرایط مختلف واکنش بر اساس معادله (۲) تعیین گردید:

$$\% \text{ Adsorbition} = \frac{c_i - c_0}{c_i} \times 100 \quad (2)$$

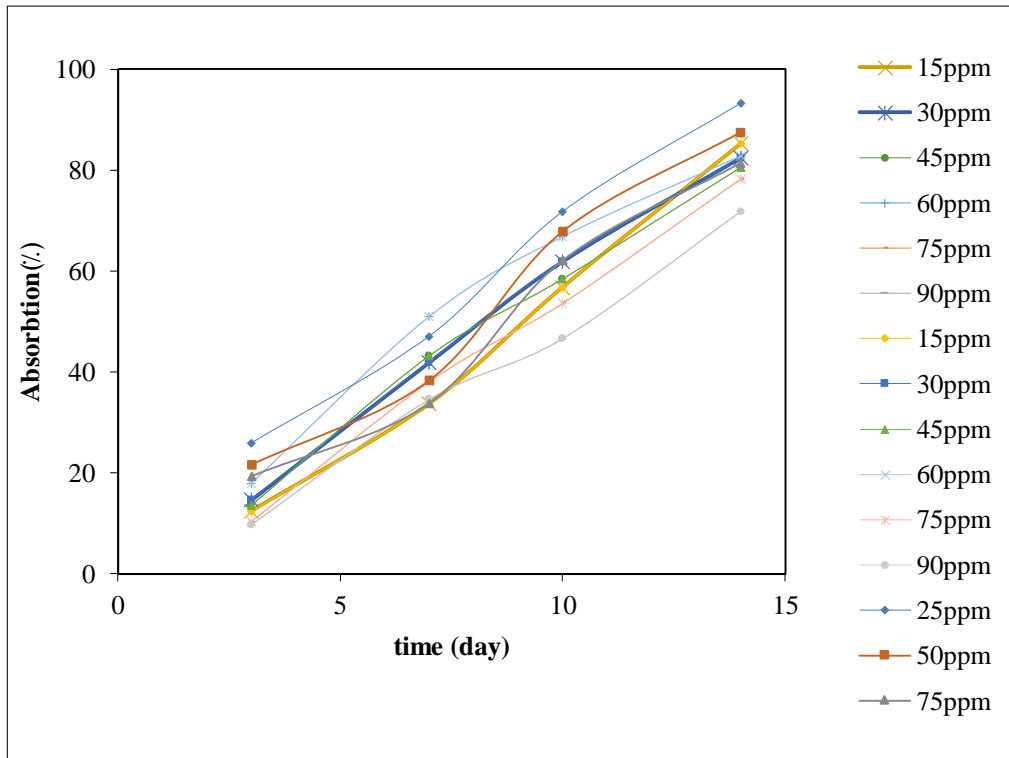
در این معادله، C_i و C_0 به ترتیب مقدار غلظت اولیه و نهایی یون فلز آرسنیک در محلول آبی بعد از زمان تعادل است.

نتایج و بحث

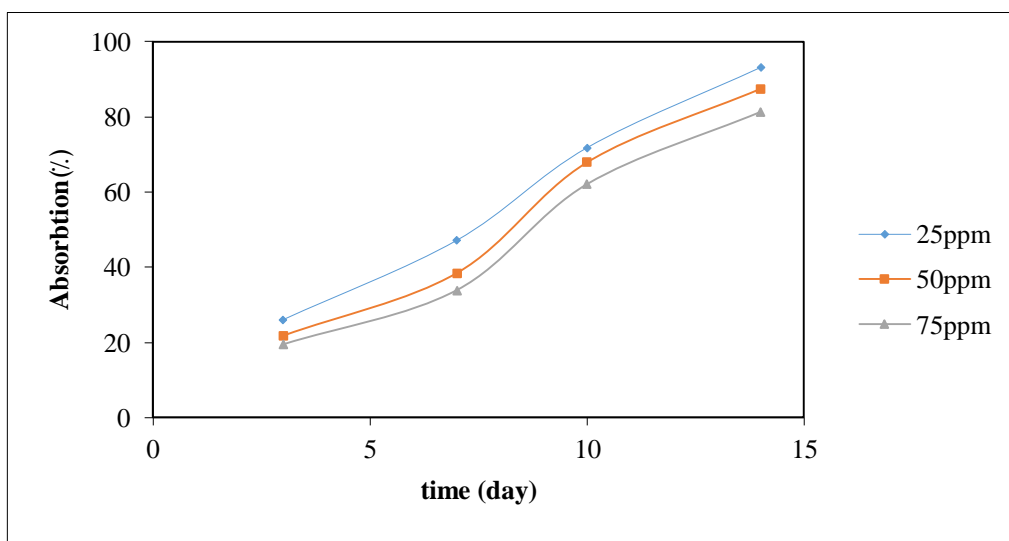
اثر غلظت اولیه یون فلز در دوره رشد جلبک بر

بازدهی فرآیند

یکی از شاخصه‌های مهم در فرآیند جذب، نرخ جذب یون فلزات سنگین است. در فرآیندهای جذب ناپیوسته، غلظت اولیه یون فلزات درون محلول نقش کلیدی در ایجاد نیرو محرکه برای انتقال جرم پایا بین فاز جامد و مایع دارد [۱۹]. میزان جذب یون شبه فلز آرسنیک از فاضلاب‌های مصنوعی و شهری با کمک جلبک *Chlorella vulgaris* در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. بر اساس این اشکال با افزایش



شکل ۱- اثر غلظت اولیه یون فلز بر بازدهی جذب



شکل ۲- اثر غلظت اولیه یون فلز بر بازدهی جذب در فاضلاب شهری

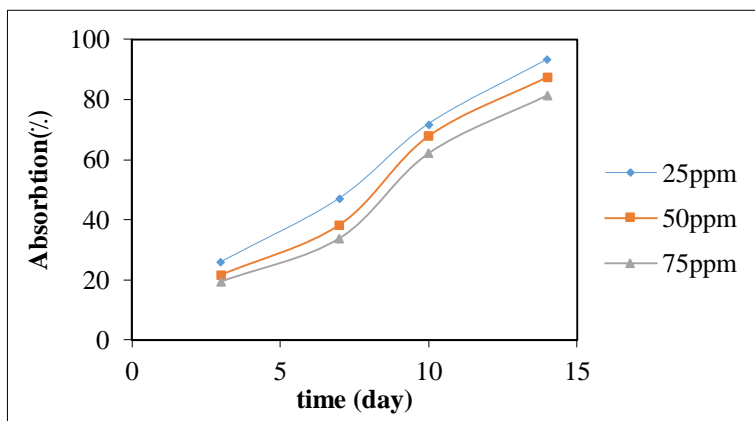
اثر دما بر بازدهی جذب

از دیگر عوامل مهم در فرآیند جذب یون فلزات سنگین، می‌توان به اثر دما اشاره کرد. دما انرژی لازم برای سیستم را به صورت گرما فراهم می‌کند و ظرفیت جذب جاذب به گرماگیر یا گرماده بودن فرآیند وابسته می‌باشد. در شکل ۳ اثر دما بر بازده جذب جاذب نشان

داده شده است. با توجه به نتایج، با افزایش دما بازدهی جذب یون شبه فلز آرسنیک افزایش یافت و در زمان ۲۱۰ دقیقه با افزایش دما از $30.3/15\text{ K}$ به $33.3/15\text{ K}$ بازدهی جذب یون شبه فلز آرسنیک به وسیله جاذب ذکر شده از ۷۲٪ به ۹۶٪ افزایش یافت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، انرژی جنبشی یون‌های

افزایش می‌یابد و فرآیند جذب به صورت گرماگیر می‌باشد [۳]. در نتیجه، دمای بهینه برای بازیابی و حذف یون آرسنیک از محلول آبی به وسیله میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* K ۳۲۳/۱۵ تعیین شد.

موجود درون محلول آبی نیز افزایش می‌یابد، که احتمال برخورد یون فلزات با سایت فعال جذب و همچنین نفوذ یون فلزات درون لایه‌های جذب را می‌تواند تسهیل کند، در نتیجه بازدهی جذب فرآیند

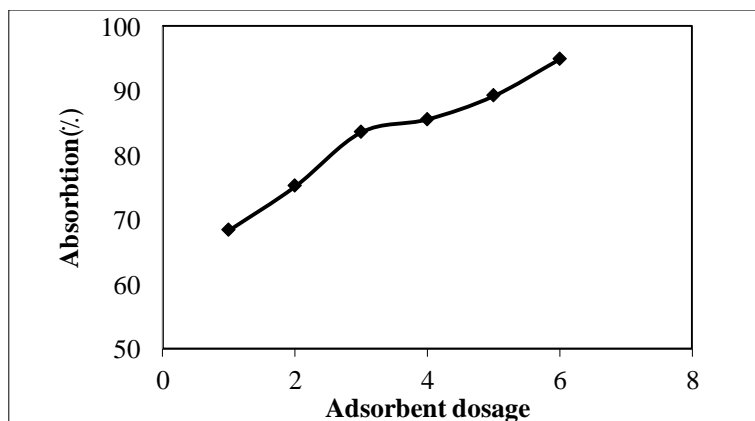


شکل ۳- اثر دما بر بازدهی جذب

در محدوده ۱-۶ g/l بازدهی جذب از ۶۸/۵٪ به ۹۵٪ افزایش یافت. این نتیجه می‌تواند ناشی از وجود سایت‌های فعال غیراشباع در فرآیند جذب سطحی و همچنین افزایش تعداد سایت‌های فعال جذب در اثر افزایش دوز جذب باشد. در نتیجه، مقدار مناسب و بهینه برای بازیابی و حذف یون شبه فلز آرسنیک از محلول آبی به وسیله میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* ۶gr/l مشخص شد.

اثر دوز جاذب بر بازدهی جذب

دور جاذب یکی دیگر از پارامترهای فرآیند جذب است. ظرفیت بیوجاذب برای جذب یون فلز را می‌توان با کمک این پارامتر مشخص کرد. شرایط بررسی اثر دوز جاذب بر بازدهی جذب یون شبه فلز آرسنیک در محدوده ۱-۶ g/l، pH ۶، زمان تماس ۲۱۰ دقیقه، سرعت اختلاط ۲۰۰ rpm، دمای ۳۲۳/۱۵K و غلظت اولیه یون آرسنیک ۲۵ ppm تعیین شد. نتیجه در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش دوز جاذب بازدهی



شکل ۴- اثر دوز جاذب بر بازدهی جذب

سینتیک بیوجذب

از سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. مکانیسم فرآیند جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب بستگی دارد. در این مطالعه به منظور بررسی رفتار سینتیک و مکانیسم جذب آرسنیک به وسیله بیوجاذب میکروجلبک *Chlorella vulgaris* از مدل‌های سینتیک نظیر مدل سینتیک شبه مرتبه اول و دوم و نفوذ فیلم مایع استفاده شد. برای تعیین سینتیک جذب، آزمایش‌های ناپیوسته جذب در دماهای $30.3/15$ K، $323/15$ K و $313/15$ K و در محدوده زمانی بین $15-210$ min انجام گردید.

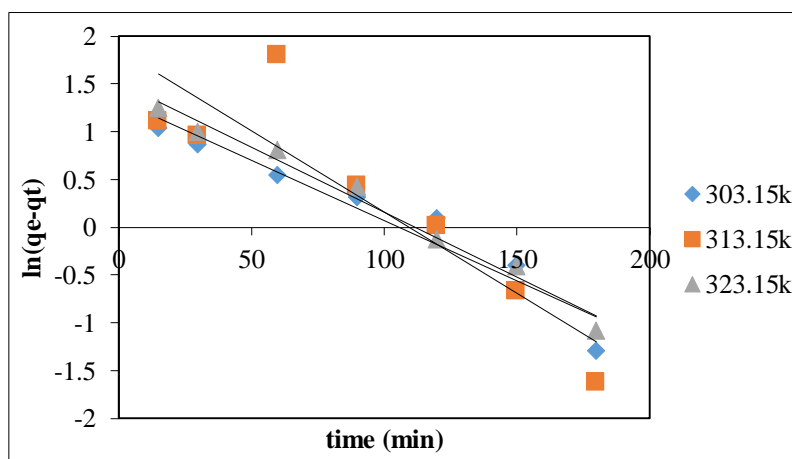
شبه درجه اول

فرم خطی معادله سینتیک شبه درجه اول به صورت معادله زیر می‌باشد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 t \quad (3)$$

که در این معادله، q_e مقدار یون فلز جذب شده در حالت تعادل به ازای هر گرم جاذب (mg/g)، q_t مقدار یون فلز جذب شده در زمان (mg/g) و K_1 ثابت نرخ جذب (min^{-1}) و t زمان برحسب (min) می‌باشد.

با توجه به شکل ۵ برای مدل سینتیک شبه درجه اول می‌توان بیان کرد که مدل سینتیک مذکور قابلیت به توصیف رفتار سینتیک فرآیند را ندارد، چراکه مقدار محاسبه شده به کمک مدل سینتیک ($q_{e,cal}$) از مقدار به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی ($q_{e,exp}$) بیشتر است.



شکل ۵- رابطه خطی $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t برای مدل سینتیک شبه درجه اول برای جذب یون شبه فلز آرسنیک با کمک جلبک *Chlorella vulgaris*

شبه درجه دوم

یکی دیگر از مدل‌های سینتیک که بسیار پرکاربرد می‌باشد، مدل سینتیک شبه درجه دوم می‌باشد. رابطه خطی مدل سینتیک شبه درجه دوم به صورت رابطه زیر می‌باشد:

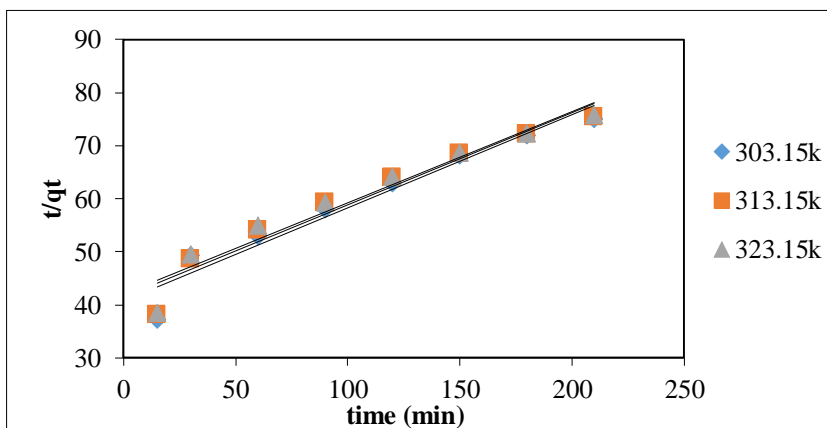
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \times q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در این رابطه، q_e مقدار یون فلز جذب شده در حالت تعادل به ازای هر گرم جاذب (mg/g)، q_t مقدار

یون فلز جذب شده در زمان (mg/g) و k_2 ثابت تعادل سینتیک شبه درجه دوم (g/mg.min) می‌باشد. در شکل ۶ رابطه شبه درجه دوم برای جذب یون شبه فلز آرسنیک با استفاده از جلبک *Chlorella vulgaris* آمده است. با توجه به نمودار مدل سینتیک شبه درجه دوم توانایی مناسبی برای توصیف رفتار سینتیک فرآیند دارد. مقدار ضریب همبستگی تعیین شده (R^2) با استفاده از این مدل برای دماهای $30.3/15$ K،

ثابت‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه دوم در جدول ۳ ذکر شده است.

مقدار 313.15K و 0.9676 تعیین شد. مقدار نرخ جذب اولیه برای جذب یون شبه فلز آرسنیک (h) با افزایش دما افزایش یافت. مقدار سایر پارامترها و



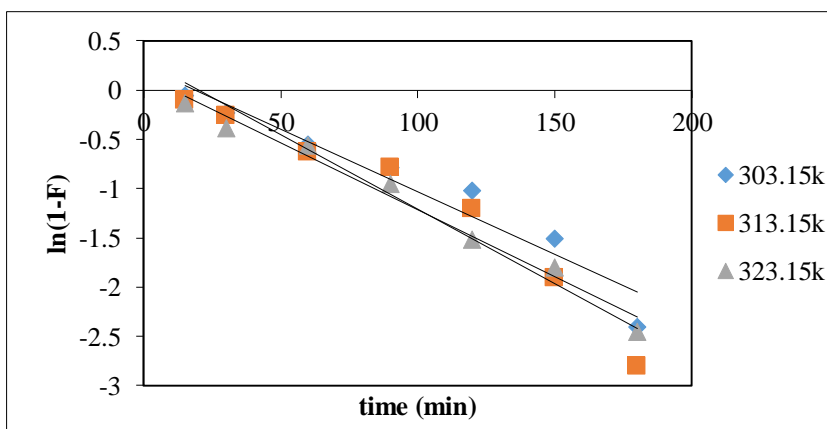
شکل ۶- رابطه خطی t/q_t در مقابل t برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای جذب یون شبه فلز آرسنیک با کمک جلبک *Chlorella vulgaris*

در رابطه بالا، k_f ضریب انتقال جرم (min^{-1}) است. f در این رابطه برابر با q_t/q_e است. مقدار ثابت‌های مدل سینتیکی نفوذ فیلم مایع در جدول ۳ ذکر شده است. با توجه به نتایج تعیین شده، مقدار انتقال جرم با افزایش دما کاهش یافت. در شکل ۷ رابطه خطی بین $\ln(1 - F)$ بر حسب زمان (t) قابل مشاهده است.

نفوذ فیلم مایع

در این تحقیق، برای بررسی رفتار سینتیکی فرآیند جذب یون آرسنیک با کمک میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* از مدل سینتیکی نفوذ فیلم مایع نیز استفاده گردید. معادله خطی مدل سینتیکی نفوذ فیلم مایع به صورت زیر می‌باشد [۱].

$$\ln(1 - f) = -k_f t \quad (5)$$



شکل ۷- رابطه خطی $\ln(1 - F)$ بر حسب زمان (t) برای مدل سینتیکی نفوذ فیلم مایع برای جذب یون شبه فلز آرسنیک با کمک جلبک *Chlorella vulgaris*

جدول ۳- پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم و نفوذ فیلم مایع برای جذب یون آرسنیک با کمک جلبک *Chlorella vulgaris*

| پارامترها | دما | | |
|---------------------------|------------------------------|----------|----------|
| | ۳۰۳/۱۵ K | ۳۱۳/۱۵ K | ۳۲۳/۱۵ K |
| | مدل سینتیکی (شبه مرتبه اول) | | |
| q _{e cal} (mg/g) | ۴/۹۴۳ | ۵/۸۹۶ | ۴/۶۰۸۱ |
| K ₁ (1/min) | ۰/۳۸۴۴ | ۰/۳۵۷ | ۰/۴۷۳۳ |
| q _{e.exp} (mg/g) | ۳ | ۳/۳۸ | ۳/۹۸ |
| R ² | ۰/۹۷۰۲ | ۰/۹۱۹۲ | ۰/۷۷۵۳ |
| | مدل سینتیکی (شبه مرتبه دوم) | | |
| q _{e.cal} (mg/g) | ۳/۱۹۹ | ۳/۰۹۶ | ۳/۱۹۴ |
| K ₂ (g/mg.min) | ۰/۰۶۴۹ | ۰/۰۷۴۰ | ۰/۰۶۷۶ |
| R ² | ۰/۹۶۹۲ | ۰/۹۶۷۹ | ۰/۹۶۸۱ |
| H (mg/g.min) | ۰/۶۶۴ | ۰/۷۰۹۷ | ۰/۶۸۹۶ |
| q _{e.exp} (mg/g) | ۳ | ۳/۳۸ | ۳/۹۸ |
| | مدل سینتیکی (نفوذ فیلم مایع) | | |
| k _f | ۰/۳۸۴۱ | ۰/۴۲۶۸ | ۰/۳۵۹۳ |
| R ² | ۰/۹۷۰۴ | ۰/۹۱۵۸ | ۰/۹۲۰۴ |

خصوصیات و ویژگی اصلی معادله لانگمویر را بیان می کند R_L می باشد. مقدار R_L نشان دهنده حالت و چگونگی مدل ایزوترم جذب می باشد. مقدار R_L با استفاده از معادله ۸ تعیین می گردد که به صورت زیر می باشد:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

که در رابطه (۷)، C₀ غلظت اولیه یون آرسنیک (mg/L) درون محلول آبی است. رابطه خطی بین 1/q_e در مقابل 1/c_e برای مدل لانگمویر در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده برای مدل های ایزوترم جذب برای یون شبه فلز آرسنیک در جدول ۴ ذکر شده است.

ایزوترم جذب

مدل ایزوترم لانگمویر

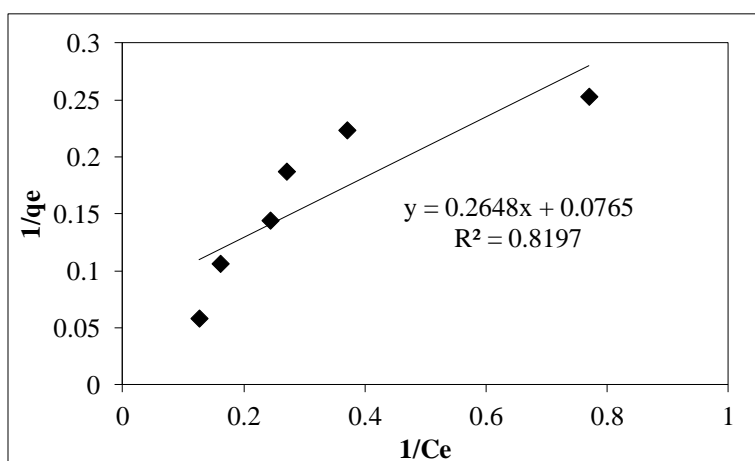
ایزوترم لانگمویر برای توصیف داده های آزمایشگاهی در بسیاری از مطالعات قبلی مورد استفاده قرار گرفته است. فرم خطی این معادله به صورت معادله (۶) می باشد [۱۰]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L \times q_{max}^2} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (6)$$

که در معادله بالا، C_e غلظت یون فلزی در حالت تعادل (mg/L) و q_e مقدار یون فلز جذب شده در حالت تعادل به ازای هر گرم جاذب و q_{max} و k_L به ترتیب مقدار ظرفیت جذب سطحی (mg/g) و انرژی جذب (L/g) می باشند که از ثابت های مدل لانگمویر بشمار می روند. از پارامترهای مهم و مؤثر دیگری که

به صورت خطی و مطلوب می باشد. ضریب هم بستگی تعیین شده (R^2) با استفاده از مدل ایزوترمی لانگمویر برای فرآیند جذب یون آرسنیک $0/8197$ تعیین شد که نشان دهنده این است که مدل ایزوترمی ذکر شده توانایی مناسبی برای توصیف رفتار ایزوترمی فرآیند دارد.

با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ماکزیم ظرفیت جذب تعیین شده برای میکرو جلبک مورد استفاده $13/07 \text{ mg/g}$ و مقدار ثابت تعادل لانگمویر $0/022 \text{ g/l (k}_1)$ بدست آمد. با توجه به نتایج تعیین شده مقدار R_1 برای فرآیند جذب $0/645$ تعیین شد که نشان دهنده این است که فرآیند جذب یون آرسنیک با استفاده از میکرو جلبک *Chlorella vulgaris*



شکل ۸- مدل ایزوترمی لانگمویر برای جذب برای یون شبه فلز آرسنیک با کمک جلبک *Chlorella vulgaris*

Chlorella vulgaris نشان داده شد. شیب خط به دست آمده مقدار $1/n$ و عرض از مبدأ آن مقدار K_f را تعیین می کند. مقدار n در بسیاری از بررسی های انجام شده بین ۱ تا ۱۰ گزارش شده است [۶]. اگر مقدار n بسیار زیاد باشد نشان دهنده فعل و انفعالات زیاد بین جاذب و یون فلزی می باشد و اگر مقدار n برابر با ۱ باشد نشان دهنده جذب خطی برای همه سایت های فعال جاذب است [۶]. در واقع n بیانگر نحوه توزیع ذرات مواد جذب شونده متصل شده به سطح ماده جاذب است. $1/n$ با مقادیر بین صفر و یک بیانگر ناهمگن بودن سطح است. هرچه n به صفر نزدیک تر شود ناهمگنی سطح افزایش می یابد. $1/n=0$ بیانگر فرآیند جذب برگشت پذیر، $0 < 1/n < 1$ مطلوب و $1/n > 1$ بیانگر فرآیند نامطلوب است.

مدل ایزوترم فرندلیچ

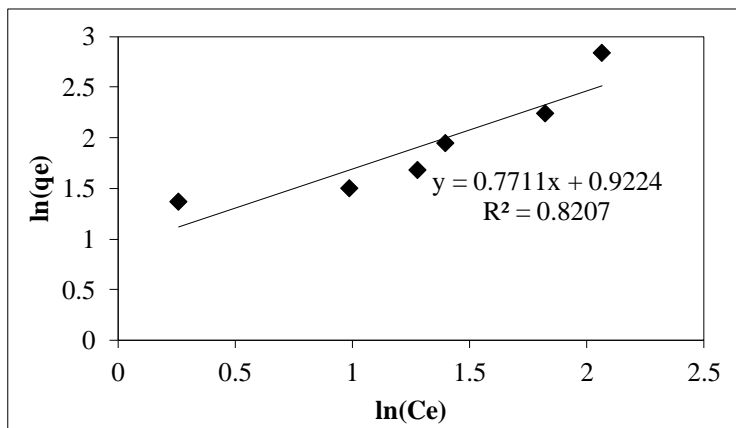
یکی دیگر از مدل های ایزوترمی که بسیار مورد استفاده قرار می گیرد، مدل ایزوترمی فرندلیچ می باشد. این مدل، یک مدل تجربی است و قابلیت توصیف جذب ترکیبات آلی و غیر آلی به وسیله انواع جاذب ها را دارا است. فرم خطی این مدل به صورت رابطه (۸) می باشد که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفته است.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

در اینجا q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، C_e ، غلظت تعادلی یون آرسنیک درون محلول (mg/L)، K_f و n ثابت های مدل فرندلیچ می باشند که به ترتیب رابطه بین ظرفیت جذب و شدت جذب را نشان می دهند. در شکل ۹ نتایج برای فرآیند جذب یون شبه فلز آرسنیک به وسیله میکرو جلبک *Chlorella*

همبستگی تعیین شده (R^2) با استفاده از مدل ایزوترمی فرندلیچ برای فرآیند جذب یون آرسنیک ۰/۸۲۰۷ تعیین شد که نشان دهنده این است که مدل ایزوترمی ذکر شده توانایی مناسبی برای توصیف رفتار ایزوترمی فرآیند دارد.

ثابت‌ها و پارامترهای مدل فرندلیچ نیز تعیین شد که در جدول ۴ ذکر گردید و مقدار K_f و n به ترتیب ۲/۵۱۵ و ۱/۲۹۶ mg/g تعیین شد. مقدار n تعیین شده بیانگر این است که فرآیند جذب یون شبه فلز آرسنیک به وسیله میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* به صورت فیزیکی و مطلوب می‌باشد. ضریب



شکل ۹- مدل ایزوترمی فرندلیچ برای جذب برای یون شبه فلز آرسنیک با کمک جلبک *Chlorella vulgaris*

جدول ۴- پارامترهای مدل ایزوترمی لانگمویر و فرندلیچ برای جذب یون شبه فلز آرسنیک با کمک میکرو

جلبک *Chlorella vulgaris*

| نتایج | ثابت‌های ایزوترم | ایزوترم جذب |
|--------|--------------------|-------------|
| ۰/۰۲۲ | KL(L/g) | لانگمویر |
| ۱۳/۰۷ | qmax(mg/g) | |
| ۰/۶۴۵ | RL | |
| ۰/۸۱۹۷ | R2 | |
| ۲/۵۱۵ | Kf (mg/g)(L/mg)1/n | فرندلیچ |
| ۱/۲۹۶ | n | |
| ۰/۸۲۰۷ | R2 | |

بررسی رفتار ترمودینامیکی

قرار گرفتند. مقدار انرژی آزادگیس از معادله (۹) تعیین می‌گردد:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (9)$$

مقدار پارامترهای آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) از معادله (۱۰) به دست آمده می‌آید:

$$\ln K_D = \frac{\Delta s^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

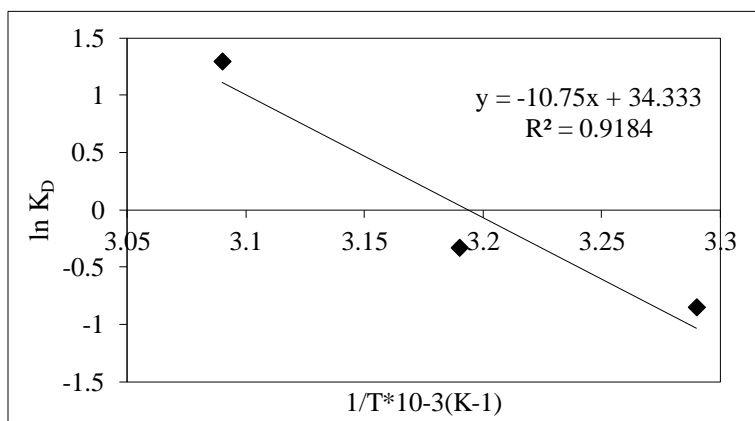
برای بررسی رفتار ترمودینامیکی فرآیند جذب یون شبه فلز آرسنیک با استفاده از میکرو جلبک *Chlorella vulgaris*، پارامترهای ترمودینامیکی شامل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزادگیس مورد مطالعه

که به دست آمده برای انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که با افزایش دما، مقدار انرژی آزاد گیبس افزایش و در دماهای بالا، درجه خود به خودی بودن فرآیند افزایش یافته است. مقدار پارامتر آنتالپی برای این فرآیند $1/32 \text{ J/mol}$ تعیین شد، که مقدار مثبت آنتالپی نشان می‌دهد فرآیند جذب یون آرسنیک به وسیله جلبک مذکور در محدوده دمایی $303/15 \text{ K}$ - $323/15 \text{ K}$ به صورت گرماگیر می‌باشد. در ضمن، مقدار مثبت آنتروپی ($0/00413 \text{ kJ/mol.k}$) نشان می‌دهد که یون آرسنیک درون محلول مایع نسبت به یون آرسنیک موجود در سطح جاذب توزیع منظم‌تری دارد.

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \quad (11)$$

در اینجا R ثابت جهانی گازها برحسب J/mol.k دمای واکنش بر حسب K و k_D ضریب توزیع می‌باشد.

انرژی آزاد گیبس در دماهای $303/15 \text{ K}$ ، $313/15 \text{ K}$ و $323/15 \text{ K}$ به ترتیب $-2/858$ ، $-2/095$ و $-3/415 \text{ kJ/mol}$ تعیین شد. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که فرآیند جذب یون شبه فلز آرسنیک با کمک میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* به صورت خود به خودی و امکان پذیر بوده است. نتایج



نمودار ۱۰- پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب یون شبه فلز آرسنیک با کمک میکرو جلبک *Chlorella vulgaris*

توصیف رفتار سینتیکی فرآیند داشت. نتایج نشان داد که ایزو ترمهای فرندلیچ و لانگمویر به خوبی مدل جذب آرسنیک را توصیف می‌نماید. در این پژوهش، پارامترهای ترمودینامیکی نظیر آزاد گیبس و آنتالپی تعیین شده نتیجه شد که فرآیند جذب یون شبه فلز آرسنیک با کمک میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* به صورت خود به خودی و گرماگیر می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان بیان کرد که میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* می‌توان به عنوان یک بیو جاذب کم هزینه و مناسب برای جذب یون شبه فلز آرسنیک استفاده کرد.

نتیجه گیری

در این مطالعه، حذف یون شبه فلز آرسنیک از فاضلاب با کمک میکرو جلبک *Chlorella vulgaris* انجام شد. در این تحقیق نتایج آزمایش‌های سینتیک جذب نشان داد که با افزایش زمان تماس راندمان جذب افزایش می‌یابد و زمان تعادل این تحقیق ۱۴ روز می‌باشد. ماکزیمم مقدار جذب (mg/g) $13/07$ محاسبه شد. برای بررسی رفتار سینتیکی فرآیند از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم و نفوذ فیلم مایع استفاده گردید که با توجه به نتایج به دست آمده مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با سایر مدل‌های سینتیکی توانایی بیشتری در

منابع

۱. احمدی اسب چین، سلمان، جعفری، ناصر، (۱۳۹۲)، مقایسه جداسازی بیولوژی فلز کادمیوم از پساب توسط باکتری باسیلیوس و جلبک فوکوس سراتوس، علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره پانزدهم، شماره دو، تابستان ۹۲، صفحه ۸.
۲. فرامرزی، محمدعلی، (۱۳۸۹)، بیوتکنولوژی ریزجلبک ها، انتشارات دانشگاه علوم پزشکی تهران.
۳. موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ویرایش ششم، آب آشامیدنی ویژگی های میکروبیولوژی، صفحه ۲-۱۵.
4. Cesar RTT, Sergio LCF, Marco AZA. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an online preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchem J.* 2004;77:163-75.
5. D. S. Shirsath, V. S. Shirivastava, (2014), Adsorptive removal of heavy metals by magnetic nanoadsorbent: an equilibrium and thermodynamic study, 19 November, page 2-8.
6. Delle Site, A., 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30, 187-439.
7. Deng SB and Ting YP. 2005” Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu (II) and Cd(II) biosorption” *Langmuir*;21:5940-8.
8. Guillard, Robert RL, and John H. Ryther. "STUDIES OF MARINE PLANKTONIC DIATOMS: I. CYCLOTELLA NANA HUSTEDT, AND DETONULA CONFERVACEA (CLEVE) GRAN." *Canadian journal of microbiology* 8, no. 2 (1962): 229-239.
9. Hana, R., Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., Shi, J., 2006. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1569-1576.
10. Ho, Y.S. (2006). "Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods." *Pol. J. Env. Stu.*, 15, 81-86.
11. Jiang JQ. Removing arsenic from groundwater for the developing world-a review. *Wat Sci Tech.* 2001;44(6):86-98.
12. Kanel SR, Greneche JM, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ. Sci. Technol.* 2006;40: 2045-2050.
13. Kesenci, K.; Sayb, R.; Denizl, A. *European Polymer Journal.* 2002, 38(7), 1443-1448.
14. Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Kamani H. Survey of arsenic removal from water by coagulation and dissolved air floatation method. *Iran. J. Health & Environ.* 2010;3(3):309-318.
15. Malik AH, Khan ZM, Mahmood Q, Nasreen S, Bhatti ZA. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials*, 2009;168:1-12.
16. MatisKA, LoukidouMX ,ZouboulisAI, Liakopoulou-Kyriakidou M. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Res.*2003;37:4544-52.
17. Mrinalini Kanyal and Anuja Ashok Bhatt, (2015), Removal of Heavy Metals from Water(Cu andPb) Using Household waste as an Adsorbent, page 1-6.
18. Pena ME, Meng XG, Korfiatis GP, Jing CY. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 2006;40:1257-1262
19. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2009. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Hazardous Materials* 170, 969-977.
20. Rahmani AR, Ghaffari HR, Samadi MT. Removal of arsenic (III) from contaminated water by synthetic nano size zerovalent iron. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2010;62:1116-1119.

21. Sheela, T., Nayaka, Y.A., 2012. Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles. Chemical Engineering Journal 191, 123-131.
22. Shrabani S. majumdar, Sujoy K. Das, Rajdeep Chakravarty, Tapan Saha, Tara Shankar Bandyopadhyay, Arun K. Guha,(2010), A study on lead adsorption by Mucor rouxii biomass, Desalination, Volume 251, Issues 1-3, February, pages96-102.
23. Singh, Anurag Kumar, C. B. Majumder, and Saurabh Mishra. "Removal of Arsenic from contaminated wastewater using Eichhornia crassipes." Integrated Research Advances 2, no. 1 (2015): 1-4.
24. Tamer Akar, Sibel Tunali, (2006), Biosorption characteristics of Aspergillus flavus biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution, Bioresource Technology, Volume97, Issue 15, October, pages 1780-1787
25. Veglio F, Beolchini F, Gasbarro A. 1997" Biosorption of toxic metals:an equilibrium study using free cells of Arthrobacter sp" ProcessBiochem 1997;32(2):99-105