

## مطالعه ایزوترم و کینتیک جذب کروم شش ظرفیتی بر روی دانه های آلزینات کلسیم در محلولهای آبی

قدرت اله شمس خرم آبادی<sup>۱</sup>، رضا درویشی چشمه سلطانی<sup>۲</sup>، عباس رضایی<sup>۳</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۴</sup>

۱-دانشیار گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه دانشگاه علوم پزشکی لرستان

۲-دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس

۳-دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس

۴-دانشیار گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

یافته / دوره سیزدهم / شماره ۲ / تابستان ۹۰ / مسلسل ۴۸

### چکیده

دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۱/۸، پذیرش مقاله: ۱۳۹۰/۱/۹

\* مقدمه: یکی از مهمترین معضلات زیست محیطی آلودگی آب و خاک به فلزات سنگین است. در این راستا هدف از این مطالعه حذف زیستی کروم (VI) از محلولهای آبی با استفاده از آلزینات کلسیم و تعیین مدلهای ایزوترم و کینتیک جذب بود.

\* مواد و روش‌ها: با استفاده از راکتور جریان ناپیوسته، ظرفیت جذب زیستی آلزینات کلسیم جهت جذب کروم (VI) تحت تأثیر pH، زمان اختلاط و غلظت فلز تعیین گردید. جهت تعیین باندهای فعال در جذب و تعیین خصوصیات جاذب از آنالیز اسپکتروفوتومتر مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی استفاده شد.

\* یافته‌ها: با توجه به آنالیز اسپکتروفوتومتر مادون قرمز نشان داده شد که باندهای کربوکسیل و هیدروکسیل می توانند مهمترین نقش را در جذب کروم (VI) بر روی آلزینات کلسیم داشته باشند. pH بهینه ۴ جهت جذب کروم (VI) بر روی آلزینات کلسیم بدست آمد. تطابق مطلوبی بین داده های آزمایشگاهی و ایزوترمهای مورد مطالعه بدست آمد ( $R^2 > 0.9$ ). ماکزیم ظرفیت آلزینات کلسیم جهت جذب زیستی کروم (VI) ۸۴/۷۵ میلیگرم بر گرم بدست آمد. متوسط انرژی آزاد جذب کروم (VI) بر روی آلزینات کلسیم (E) ۹/۱۲۹ کیلوژول بر مول بدست آمد. علاوه بر آن، مدل کینتیکی درجه دوم کاذب نسبت به مدل درجه دوم کاذب جهت تطبیق داده های آزمایشگاهی مناسب تر گزارش شد ( $R^2 > 0.97$ ) و در طی ۱۲۰ دقیقه تعادل جذب حاصل گردید.

\* بحث و نتیجه گیری: با توجه به مدل دوبین رادوشویچ می توان ابراز داشت که فرآیند جذب کروم (VI) بر روی آلزینات کلسیم مکانیسمی شیمیایی دارد. همچنین با توجه به ماکزیم ظرفیت جذب بدست آمده می توان ابراز داشت که آلزینات کلسیم جهت جذب زیستی کروم کارآمد و مؤثر است.

\* واژه‌های کلیدی: جذب زیستی، کروم (VI)، آلزینات کلسیم، ایزوترم، کینتیک.

آدرس مکاتبه: تهران، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

پست الکترونیک: rezae@modares.ac.ir

## مقدمه

یونهای فلزات سنگین یکی از مهمترین نگرانیهای زیست محیطی هستند (۱). این یونها می‌توانند از طریق فعالیتهای صنعتی مختلف در محیط زیست وارد شوند (۲). فلزات سنگین تمایل به تجمع در زنجیره غذایی دارند بنابراین می‌توانند تهدید جدیدی جهت زندگی حیوانی و گیاهی باشند (۳). کروم اغلب به صورت کروم (VI) و کروم (III) در محیط وجود دارد (۴). کروم (VI) سمی تر از کروم (III) است (۵). کروم (VI) سمی است و به عنوان فلز سرطان‌زا شناخته شده است (۵ و ۴). همچنین کروم (VI) در خاک و محیطهای آبی و خاکی خیلی سیال است و عاملی اکسید کننده است که می‌تواند باعث ایجاد درماتیت شده و آلرژیهای پوستی را تحریک نماید (۶). روشهای سنتی مختلفی جهت حذف فلزات سنگین نظیر ترسیب شیمیایی و فیلتراسون، تصفیه الکتروشیمیایی، استخراج حلال، کاربرد تکنولوژی غشایی، تبادل یون، جذب سطحی روی کربن فعال و تبخیر مورد استفاده واقع شده است (۷ و ۸). حذف فلزات سنگین بوسیله باند شدن غیرفعال بر روی مواد زیستی غیرزنده تحت عنوان جذب زیستی در دهه اخیر توجه زیادی را به خود معطوف داشته است زیرا این فرآیند مزایایی زیادی نظیر خواهان محیط زیست، هزینه کم، موجود بودن، سهولت بهره برداری و انتخابگری در قیاس با روشهای سنتی دارد (۲، ۹ و ۱۰). علاوه بر این کاربرد، بیومس مرده مستقل از نوترینت است و نگهداری بیومس غیر زنده در محیط با سمیت زیاد خیلی ساده است (۱۱). پلیمرهای زیستی نظیر آلژینات سدیم، کیتوزان و غیره می‌توانند فلزات سنگین را از محلولهای آبی حذف کنند و به عنوان جاذب زیستی مطرح باشند. پلیمرهای زیستی تمامی مزایایی جاذب زیستی را دارند و بنابراین قدرت رقابت زیادی با روشهای سنتی حذف فلزات نظیر تبادل یون و کربن فعال دارند (۳). آلژینات یک پلیمر زیستی خطی از الیگوپلیمرهای متنابوب  $\alpha$ -L- و  $\beta$ -D-mannuronic(m)

(G)guluronic acids می‌باشند که حاوی گروه‌های کربوکسیل هستند که این گروه توانایی کمپلکس کردن یونهای فلزات سنگین را دارند (۱ و ۲). یکی از مهمترین و پرکاربردترین پلیمر زیستی جهت جذب زیستی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی آلژینات بوده است (۱۲). جاذب زیستی غیرزنده معمولا به شکل پودر استفاده شده‌اند که مشکلاتی نظیر جداسازی جاذب پودر شده از محلولهای آبی را در پی دارد (۷). از این لحاظ در این مطالعه جذب زیستی کروم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از آلژینات کلسیم به شکل دانه مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر pH و زمان اختلاط بر روی ظرفیت جذب و مطالعه ایزوترم و کینتیک جذب مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

۱-۲- سنتز جاذب زیستی: آلژینات سدیم به مدت یک ساعت جهت تهیه یک محلول ۰.۲٪ در آب دیونیزه همزده شد و جهت خارج شدن حباب‌های موجود، مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در حالت ثابت نگهداری گردید. پس از دستیابی به یک مخلوط متجانس و هموزن، مخلوط حاصل با استفاده از یک سرنگ بر روی محلول کلرید کلسیم (۰.۵ M)  $\text{CaCl}_2$  تحت شرایط اختلاط ثابت چکانده شد. در نهایت پس از شکل گیری دانه‌های آلژینات سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۴ ساعت درون یخچال نگهداری شد. با استفاده از فیلتراسیون دانه‌های حاصل از سوسپانسیون جداسازی شده و جهت شکل گیری اندازه واقعی، دانه‌های آلژینات کلسیم به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند. سیستم جریان ناپیوسته با استفاده از ارلن مایرهای ۱۰۰ میلی لیتری و شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۳۶۰ دقیقه تا دستیابی به زمان تعادل جذب جهت آزمایشات در دمای اتاق ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) به کار برده شد. pH و زمان تماس بهینه جهت جذب زیستی کروم (VI) تعیین گردید سپس آزمایشات از طریق مقادیر بهینه بدست آمده صورت گرفت. جهت دستیابی به

۲-۳- پیش زمینه تئوریک: تعادل بین یونهای فلزی جذب شده و یونهای فلزی جذب نشده در محلول را می‌توان بوسیله مدل های ایزوترم جذب توصیف نمود (۱۵). مدل های ایزوترم مختلفی نظیر لانگموئر، فروندلیخ، بت<sup>۳</sup> و دوبنین رادوشویچ<sup>۴</sup> جهت توصیف تعادل جذب استفاده شدند. شکل خطی ایزوترم لانگموئر به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

به طوریکه  $q_e$  (mg/g) میزان یونهای فلزی جذب شده به ازای واحد وزن جاذب است و  $C_e$  (mg/g) غلظت یونهای فلزی جذب نشده در محلول است.  $Q_m$  (mg/g) ماکزیمم میزان ماده جذب شونده به ازای واحد وزن جاذب شکل گیری یک لایه یونهای فلزی بر روی سطح جاذب و  $k$  (L/mg) به تمایل محل های جذب مربوط است. شکل خطی مدل ایزوترم فروندلیخ به صورت زیر است:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

به طوریکه  $n$  و  $K_F$  ثابت های فروندلیخ هستند که به ترتیب بیانگر شدت جذب و ظرفیت جذب می‌باشند (۱۵ و ۱۶). بعلاوه جهت بسط مدل لانگموئر از شکل جذب تک لایه به لایه های مولکولی چندگانه، شکل خطی معادله بت به صورت زیر به کار برده شده است:

$$\frac{C}{(C_s - C)q_e} = \frac{1}{BQ^0} + \left(\frac{B-1}{BQ^0}\right)\left(\frac{C}{C_s}\right)$$

به طوریکه  $C_s$  (mg/L) غلظت اشباع یونهای فلزی محلول،  $C$  (mg/L) غلظت یونهای فلزی محلول در حالت تعادل،  $Q^0$  (mg/g) میزان یونهای فلزی جذب شده جهت شکل گیری

غلظت دلخواه کروم (VI) در آزمایشات یک محلول استوک  $K_2Cr_2O_7$  با غلظت ۱۰۰۰ mg/l تهیه گردید. میزان pH بوسیله HCl ۰/۱ مولار و NaOH ۰/۱ مولار در ابتدای آزمایش در عدد دلخواه تنظیم گردید. یک فلاسک کنترل بدون جاذب جهت تعیین حذف کروم (VI) در غیاب جاذب استفاده شد. همه آزمایشات جذب زیستی سه بار تکرار شد تا از دقت و صحت نتایج اطمینان حاصل شود. نمونه های جمع آوری شده از فلاسکهای ارلن مایر فیلتر شدند، سپس نمونه های فیلتر شده جهت تعیین میزان یونهای کروم (VI) باقیمانده با استفاده از متد کالریمتری و با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/visible (UNICO, ۲۱۰۰) در طول موج ۵۴۰ nm با توجه به روشهای استاندارد آزمایش آب و فاضلاب مورد آنالیز واقع شدند (۱۳). میزان کروم (VI) جذب شده به صورت میلیگرم کروم (VI) بر واحد وزن جاذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M}$$

به طوریکه  $q$  میزان کروم (VI) جذب شده بر روی واحد وزن جاذب به صورت میلیگرم بر گرم است،  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت اولیه یونهای کروم (VI) در محلول به صورت میلیگرم بر لیتر و پس از جذب زیستی است،  $V$  حجم محلول (L) و  $M$  وزن بیومس (g) است (۱۴).

۲-۲- خصوصیات جاذب زیستی: دانه های آلزینات کلسیم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی<sup>۱</sup> (مدل Philips CL30) جهت مطالعه شکل، قطر دانه ها و جزئیات سطح دانه ها مشاهده شدند. همچنین آنالیز طیف مادون قرمز با استفاده از قرص KBr و نمونه آسیاب شده بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مادون قرمز<sup>۲</sup> (مدل VECTOR 33) انجام گرفت. طیف مادون قرمز در ناحیه  $500-4000\text{cm}^{-1}$  ثبت گردید.

1. Scanning Electron Microscopy (SEM)
2. Fourier Transform Infrared (FT-IR)
3. BET
4. Dubinin-Raduhkevich

جذب زیستی کروم با بزرگنمایی ۵۰ و 10000x نشان داده شده است. می توان یک سطح هموژن با مساحت سطح بزرگ جهت دانه های آلزینات کلسیم در نمودار 1(b-1) و 1(b-2) مشاهده کرد.

۲-۳- آنالیز اسپکتروفوتومتر مادون قرمز: آنالیز اسپکتروفوتومتر مادون قرمز قبل و بعد از جذب زیستی کروم بر روی آلزینات کلسیم با توجه به نمودار ۲ نشان داده شده است. در نمودار 2(۱) و 2(۲) جابجایی عدد موج از  $1650\text{ cm}^{-1}$  به  $1607\text{ cm}^{-1}$  که نشان دهنده کروم کربوکسیل (C=O) است نشان داد که این گروه می تواند نقش مهمی در باند شدن کروم (VI) ایفا کند. علاوه بر این، آنالیز اسپکتروفوتومتر مادون قرمز پس از جذب زیستی کروم نشان داد که باند موجود در  $3417\text{ cm}^{-1}$  باند قابل توجهی در جذب زیستی کروم (VI) بر روی آلزینات کلسیم است. این باند مرتبط با گروه هیدروکسیل (O-H) ترکیبات پلیمری است که کاهش در شدت جذب یا افزایش میزان عبور طیف مادون قرمز در این باند ممکن است در نتیجه باند شدن گروه هیدروکسیل با فلزات باشد.

۳-۳- تأثیر pH اولیه محلول: در نمودار ۳ تغییرات کروم جذب شده در برابر pH محلول در محدوده ۶-۲ نشان داده شده است. در این مطالعه غلظت جاذب ۱ گرم بر لیتر قرار داده شد، و سه غلظت کروم نیز در نظر گرفته شد. با توجه به نمودار 3 نرخ جذب کروم (VI) برابر با ۶/۱، ۱۷/۰۴ و ۳۳/۵۳ میلیگرم بر گرم به ترتیب جهت غلظتهای کروم (VI) ۵۰، ۱۰ و ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر در pH بهینه ۴ بدست آمد. با افزایش pH تا ۴ جذب یونهای کروم (VI) افزایش یافت و پس از آن جذب یونهای کروم (VI) کاهش یافت. با توجه به این مطالعه، pH بهینه جهت آزمایشات بعدی را می توان ۴ در نظر گرفت زیرا درصد حذف کروم در این pH بیشتر است.

۳-۴- نرخ جذب زیستی و تعیین زمان تعادل: تغییرات کروم (VI) جذب شده در برابر زمان در نمودار ۴ با

یک لایه تکی و B ثابت انرژی بین یونهای فلزی و سطح جاذب است. داده های تعادلی را همچنین می توان با مدل دوبینین رادوشویچ توصیف نمود. شکل خطی معادله به صورت زیر است:

$$\ln Q = \ln Q^0 - k\epsilon^2$$

به طوریکه Q (mol/g) میزان یونهای فلزی جذب شده به ازای واحد وزن جاذب است، k (mol<sup>2</sup>kj) ثابت مرتبط با انرژی جذب سطحی است، ε پتانسیل پلانی است و Q<sup>0</sup> (mol/g) ظرفیت جذب سطحی است (۱۷). مقادیر Q<sup>0</sup> و K از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار LnQ در برابر ε<sup>2</sup> محاسبه می گردد. متوسط انرژی آزاد جذب (E) از طریق K و با رابطه زیر محاسبه گردید.

$$E = (-2K) - 0.5$$

اگر میزان E بین ۱۶-۸ کیلو ژول بر مول باشد فرآیند جذب زیستی از مکانیسم شیمیایی پیروی می کند. در حالی که اگر کمتر از ۸ باشد فرآیند جذب زیستی مکانیسمی فیزیکی خواهد داشت. در این پژوهش

مدلهای سینتیکی  $\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1ads}}{2.303} t$  درجه اول و درجه دوم کاذب جهت ارزیابی مکانیسم جذب زیستی به کار برده شدند. شکل خطی رابطه سینتیکی درجه اول کاذب به شکل زیر است:

یک خط مستقیم به صورت  $\log(q_e - q)$  در برابر t مناسب بودن رابطه درجه اول کاذب را بیان می کند. رابطه درجه دوم کاذب به صورت زیر است:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

به طوریکه K<sub>2ads</sub> (g/mg.min) ثابت سرعت است. اگر رابطه درجه دوم کاذب مناسب باشد نمودار t/q در برابر t به صورت خطی خواهد بود (۳، ۱۵، ۱۸).

## یافته‌ها

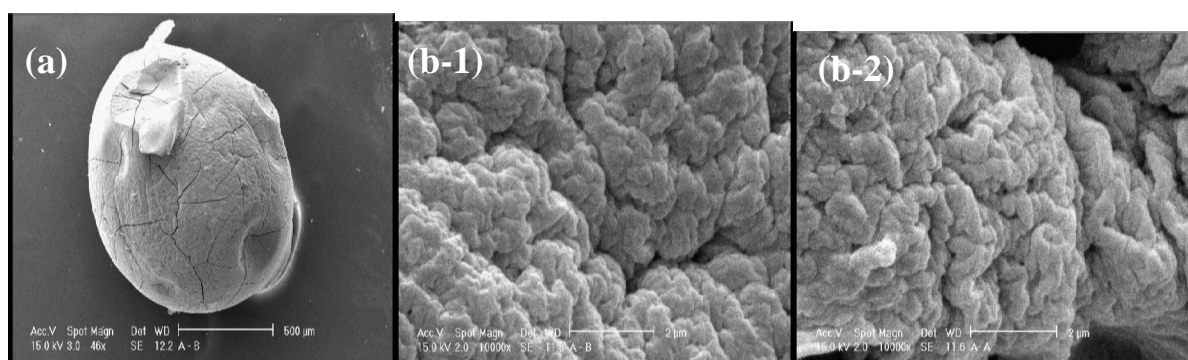
۱-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح دانه های آلزینات کلسیم در نمودار ۱ قبل و بعد از

گرم بدست آمد. همچنین در این زمان درصد حذف کروم (VI) جهت غلظتهای کروم ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۵۷/۸، ۴۲/۹ و ۳۵/۱۴ درصد بدست آمد.

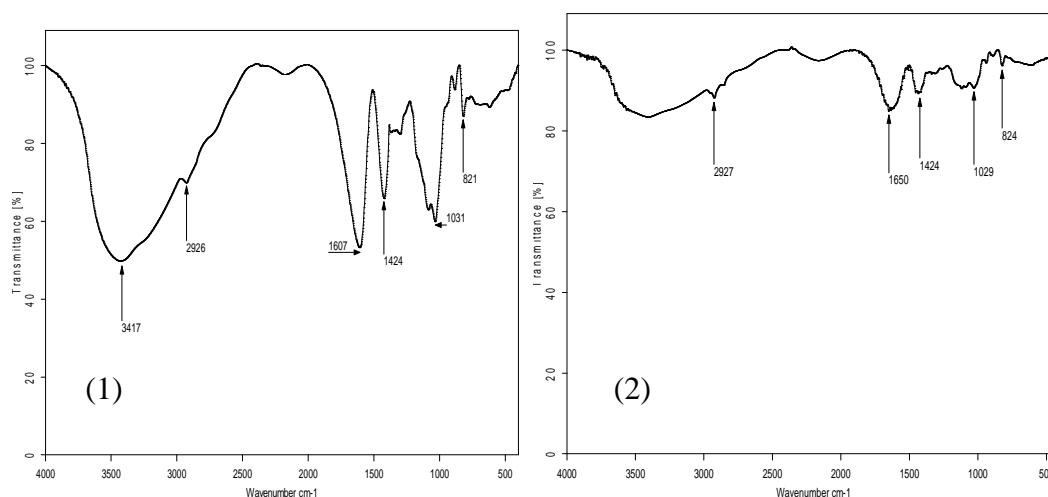
۳-۵- مطالعات ایزوترم: آزمایشات ایزوترم جذب با غلظت آلزینات کلسیم یک گرم در لیتر،  $pH=4$  و غلظت اولیه کروم (VI) بین ۱۰ تا ۳۰۰ میلیگرم بر لیتر طی زمان تماس ۱۲۰ دقیقه صورت گرفت. در نمودار ۵ تغییرات نرخ جذب زیستی و درصد حذف کروم (VI) در برابر غلظت یون فلزی به تصویر کشیده شده است.

غلظتهای کروم ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر، غلظت ثابت جذب ۱ گرم بر لیتر و  $pH$  برابر ۴ نشان داده شده است. در نمودار ۴ نشان داده شده است که جذب یونهای کروم (VI) با افزایش زمان افزایش می یابد و پس از طی ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل می رسد.

بنابراین آزمایشات بعدی را می توان بر اساس زمان تعادل بدست آمده انجام داد. در این زمان نرخ جذب زیستی کروم (VI) جهت غلظتهای کروم ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر به ترتیب ۵۷/۸، ۴۲/۹، ۳۵/۱۴ میلیگرم بر



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی دانه های آلزینات کلسیم (a) و سطح دانه ها (b) قبل (۱) و بعد (۲) از جذب زیستی کروم (VI)



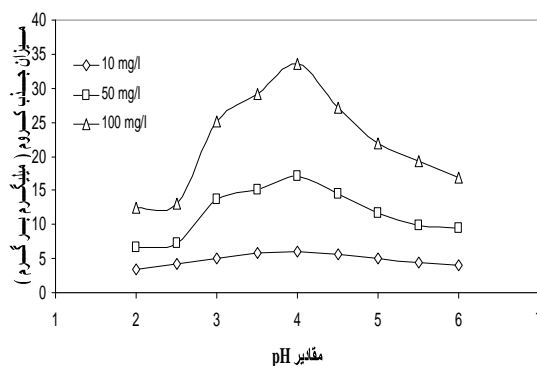
نمودار ۱: طیف اسپکتروفتومتر مادون قرمز آلزینات کلسیم قبل (۱) و بعد از (۲) جذب زیستی کروم (VI)

در این نمودار افزایش نرخ جذب به صورت میلی‌گرم بر گرم و کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت کروم نشان داده شده است. مقادیر ثابت های ایزوترم و ماکزیمم ظرفیت جذب ( $Q_{max}$ ) در جدول ۱ آورده شده است. داده‌های جدول ۱ با توجه به ضریب همبستگی نشان داد که تمامی ایزوترم‌های مورد مطالعه تطابق مطلوبی با داده های آزمایشگاهی داشته-اند ( $R^2 > 0.9$ ). با توجه به ایزوترم لانگموئر، ماکزیمم ظرفیت جذب ( $Q_{max}$ ) آلزینات کلسیم جهت جذب زیستی کروم (VI) ۸۴/۷۵ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد.

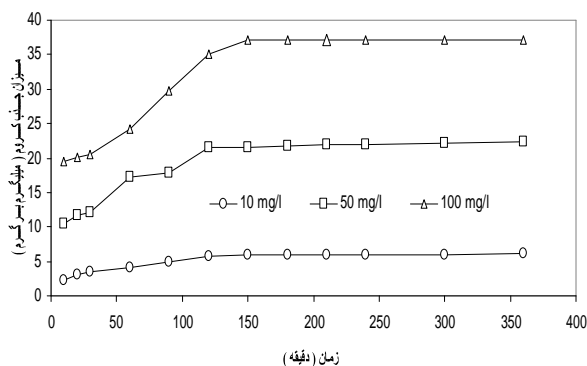
جدول شماره ۱: پارامترهای ایزوترم بدست آمده جهت جذب زیستی کروم (VI) بر روی آلزینات کلسیم

مقادیر	نوع مدل ایزوترم
ایزوترم لانگموئر	
$Q_m$	۸۴/۷۵
$b$	۰/۰۱۳
$R^2$	۰/۹۵۹
ایزوترم فروندلیخ	
$K_f$	۲/۰۸
$n$	۱/۵۶
$R^2$	۰/۹۸۲
بت ایزوترم	
$Q$	۸۶/۶۸۸
$B$	۱۳۱۲
$R^2$	۰/۹۵۸
دوبنین رادوشویچ ایزوترم	
$k$	$۶ \times 10^{-9}$
$Q^0$	۰/۰۰۵۹۳
$E$	۹/۱۲۹
$R^2$	۰/۹۹۴

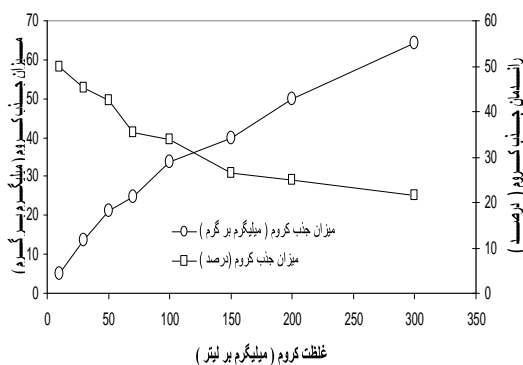
علاوه بر این داده‌های تعادلی با مدل دوبنین رادوشویچ جهت تعیین نوع فرآیند جذب زیستی تطبیق داده شدند. با توجه به این مدل، مقدار  $E$  جهت جذب زیستی کروم (VI) بر روی آلزینات کلسیم ۹/۱۲۹ کیلو ژول بر مول بدست آمد که



نمودار شماره ۲- تغییرات غلظت یون کروم (VI) جذب شده در برابر pH محلول ۲-۶، زمان تماس = ۳۶۰ دقیقه، سرعت اختلاط = ۱۵۰ دور در دقیقه، غلظت کروم (VI) = ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر



نمودار شماره ۳- تغییرات یونهای کروم (VI) جذب شده در برابر زمان، زمان تماس = ۳۶۰ دقیقه، pH = ۴، سرعت اختلاط = ۱۵۰ دور در دقیقه و غلظت کروم (VI) = ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر



نمودار شماره ۴- تغییرات نرخ جذب زیستی و درصد حذف کروم (VI) در برابر غلظت یونهای کروم (VI)، pH = ۴، غلظت کروم (VI) = ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس = ۱۲۰ دقیقه، سرعت اختلاط = ۱۵۰ دور در دقیقه و دوزاژ جذب = ۱ گرم بر لیتر

است (۱۱). pH بهینه ۴ بدست آمده در این مطالعه به ساختار جاذب مرتبط است. ساختار آلژینات کلسیم مدل شانه تخم‌مرغی<sup>۱</sup> را نشان می‌دهد که این مدل حاوی گروه‌های کربوکسیل است که این گروه تمایل به یونیزاسیون در pH بالای ۴ دارند بنابراین در مقادیر pH بالای ۴ نرخ جذب کروم (VI) کاهش نشان داد. به علت رسیدن به حالت تعادل در طی ۱۲۰ دقیقه می‌توان نتیجه گرفت که نرخ جذب زیستی کروم (VI) بر روی آلژینات کلسیم نرخ متوسطی بوده است. اگر چه در مطالعه‌ای دیگر، Nityanandi و Subbharaam (۶) نشان دادند که جذب کروم (VI) بر روی پوروزورب<sup>۲</sup> طی ۲۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. زمان تعادل یک پارامتر مهم اقتصادی در راکتور مقیاس کامل است که زمان تعادل کوتاه‌تر منجر به حجم کمتر راکتور و صرفه‌جویی اقتصادی فرآیند جذب زیستی می‌گردد.

تمامی ایزوترم‌های مورد مطالعه تطابق مطلوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشته‌اند. در میان مدل‌های مذکور مدل ایزوترم فروندلیخ توصیف قابل اعتمادتری از جذب زیستی بوسیله مواد آلی بیان می‌کند زیرا این مدل محل‌های جذب مختلف و بر همکنش آنها، هتروژن بودن سطح جاذب و متغیر بودن انرژی سطح جاذب و محل‌های جذبی را توصیف می‌نماید (۲، ۱۶ و ۱۷). Li و همکاران (۲۰) نشان دادند که جذب زیستی کروم (VI) بر روی سینکوکوکوس<sup>۳</sup> از مدل فروندلیخ تبعیت می‌کند.

بر اساس ایزوترم لانگموئر<sup>۴</sup> ماکزیم ظرفیت جذب کروم (VI) ۸۴/۷۵ mg/g بدست آمد. Yakup Arica و همکاران (۱۴) ماکزیم ظرفیت جذب برابر با ۲۱/۲ mg/g جهت جذب زیستی کروم (VI) بر روی کلایدوموناس رینهارتی<sup>۴</sup> پیش تصفیه شده با اسید بدست آمد که از مقدار بدست آمده در این پژوهش

بیانگر این است که فرآیند جذب کروم (VI) بر روی آلژینات کلسیم فرآیندی شیمیایی است (۱۷).

۳-۶- مطالعات کینتیک: از آنجا که رسیدن به زمان تعادل مستقل از غلظت کروم (VI) بوده است (۱۹)، آزمایشات کینتیک با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم (VI)، غلظت ثابت جاذب ۱ گرم بر لیتر و pH بر ابر ۴ صورت پذیرفت. در جدول ۲ ضرایب همبستگی و پارامترهای کینتیکی جذب کروم بر روی آلژینات کلسیم نشان داده شده است. ضرایب همبستگی بدست آمده مناسب بودن مدل درجه دوم کاذب را در قیاس با مدل درجه اول کاذب نشان می‌دهد.

جدول شماره ۲- پارامترهای بدست آمده از مدل‌های کینتیک جهت جذب زیستی کروم (VI) بر روی آلژینات کلسیم

مقادیر	نوع مدل کینتیک
۰/۹۳۳	مدل درجه اول کاذب $R^2$
۰/۰۲	$k_{1,ad} (\text{min}^{-1})$
۱۵/۱۱	$q_e (\text{mgg}^{-1})$
۰/۹۷۲	مدل درجه دوم کاذب $R^2$
۰/۰۰۱۹۸	$K_{2,ad} (\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1})$
۲۳/۸۱	$q_e (\text{mgg}^{-1})$

## بحث و نتیجه‌گیری

بر اساس آنالیز میکروسکوپ الکترونی مورفولوژی دانه‌های آلژینات کلسیم دارای ساختاری کروی با قطر تقریباً یک میلی‌متر و سطحی هموزن است. همچنان peretz و همکاران (۱۲) در مطالعه شان ساختاری هموزن و تا اندازه‌ای متراکم جهت آلژینات گزارش نمودند.

بر اساس آنالیز اسپکتروفوتومتر مادون قرمز نقش گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در پروسه جذب زیستی به اثبات رسید. گروه‌های کربوکسیل در ساختار آلژینات کلسیم حضور دارند. اهمیت گروه‌های کربوکسیل در باند شدن با فلزات سنگین قبلاً اثبات شده

- 1.egg-box
- 2.Puresorbe
- 3.Synechococcus sp
- 4.Chlamydomonas reinhadttii

کمتر است. مدل ایزوترم بت، مدل لانگموئر را از یک مدل جذب تک لایه ای به مدل جذب چند لایه‌ای بسط می دهد. فرض شده است که بر روی هر لایه تکی شکل گرفته، هر لایه اضافی از ماده جذب شونده با استفاده از لایه زیرین خود تعادل می یابد. بنابراین حضور همزمان لایه های با ضخامت مختلف ممکن می گردد (۲۱). متوسط انرژی آزاد جذب (E) بدست آمده نشان داد که جذب زیستی کروم (VI) بر روی آلژینات کلسیم از مکانیسم شیمیایی تبعیت کرده است. همچنین نشان داده شد که مدل کینتیک درجه دوم کاذب نسبت به مدل درجه اول کاذب داده‌های آزمایشگاهی را بهتر توصیف می کند. غالباً مدل درجه اول کاذب جهت مراحل اولیه جذب زیستی مناسب است و برای توصیف تمامی مدت زمان جذب زیستی مطلوب نیست. جذب زیستی در بردارنده مکانیسم های متعددی نظیر برهمکنش الکترواستاتیک و

برهمکنش شیمیایی بین گروههای عملکردی و یونهای فلزی است. بنابراین کاربرد مدل درجه دوم کاذب جهت فرآیند جذب زیستی مناسب تر است. مدل درجه دوم کاذب فرض را بر این قرار داده است که در فرآیند جذب زیستی دو واکنش رخ می دهد: واکنش اول که سریع است و واکنش دوم که کندتر است و در زمان مواجهه طولانی تر ادامه می یابد (۲۲). به طور کلی و با توجه به  $q_{max}$  بدست آمده در این مطالعه در قیاس با دیگر مطالعات، مناسب بودن آلژینات کلسیم جهت حذف و بازیافت کروم (VI) از محلولهای آبی نشان داده شد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی لرستان و همکاری دانشگاه تربیت مدرس قدردانی می نمایند.

## References

1. Fuks L, Filipiuk D, Majdan M. Transition metal complexes with alginate biosorbent, *J Mol Struct*, 2006; 792–793:104–109.
2. Gok C, Aytas S. Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *J. Hazard. Mater.* 2009;168: 369–375.
3. Vijaya Y, Popuri SR, Boddu VM, Krishnaiah A. Modified chitosan and CA biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydr Poly.* 2008;72:261–271.
4. Namasivayam C, Sureshkumar MV. Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. *Bioresour Technol.* 2008;99: 2218–2225.
5. Lakshmanraj L, Gurusamy A, Gobinath MB, Chandramohan R, Studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*. *J Hazard Mater.* 2009;169: 1141–1145.
6. Nityanandi D, Subbhuraam CV. Kinetics and thermodynamic of adsorption of chromium(VI) from aqueous solution using puresorbe. *J Hazard Mater.* 2009;170:876–882.
7. Abu Al-Rub FA, El-Naas MH, Benyahia F, Ashour I. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells. *Process Biochem.* 2004;39:1767–1773.
8. Rangsayatorn N, Pokethitiyook P, Upatham ES, Lanza GR. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. *Environ Int.* 2004;30: 57–63.
9. ?nal S, Baysal SH, Ozdemir G. Studies on the applicability of alginate-entrapped *Chryseomonas, luteola* TEM 05 for heavy metal biosorption. *J Hazard Mater.* 2007;146: 417–420.
10. Lai Y-L, Annadurai G, Huang F-H, Lee J-F. Biosorption of Zn(II) on the different Calcium alginate beads from aqueous solution. *Bioresour Technol.* 2008;99:6480–6487.
11. Mata YN, Bl?zquez ML, Ballester A, Gonz?lez F, Mu?oz JA. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *J Hazard Mater.* 2009;163: 555–562.
12. Peretz S, Cinteza O. Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloid Surfaces Physicochem Eng Aspect.* 2008;319: 165–172.
13. APHA, AWWA, WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Edition, Washington, DC, 2005.
14. Yakup Arica M, İlhami T, Emine Y, ?zlem İ, Gülay B. Utilization of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochem.* 2005;40: 2351–2358.
15. Aksu Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. *Biochem Eng J.* 2001;7:79–84.
16. Aksu Z, Açikel U, Kabasakal U, Tezer S. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Wat Res.* 2002;36: 3063–3073.

17. Kumar Nadavala S, Swayampakula K, Boddu VM, Abburia K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *J Hazard Mater.* 2009;162: 482-489.
18. Xiangliang P, Jianlong W, Daoyong Z. Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. *Process Biochem.* 2005;40: 2799-2803.
19. Anirudhan TS, Suchithra PS. Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling. *Chem Eng J.* 2010;156:146-156.
20. Li H, Li Z, Liu T, Xiao X, Peng Z, Deng L. A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads. *Bioresour Technol.* 2008;99:6271-6279.
21. Crittenden JC, Trussell R, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. *Water treatment: principles and design*, 2nd Edition, Jhon wiley & Sons, 2005.
22. Khambhaty Y, Mody K, Basha S, Jha B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chem Eng J.* 2009;145:489-495.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.