



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و پنجم، شماره اول، ۱۳۹۷

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2017.12528.2723

جذب زیستی کادمیم از محلول‌های آبی توسط پوست میگو

* محسن حمیدپور^۱، ناهید حسینی^۲ و شفق مولایی^۲

^۱دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

تاریخ دریافت: ۹۶/۵/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۳۰

چکیده

سابقه و هدف: امروزه به حذف و پالایش محیط‌های آلوده به فلزهای سنگین توجه زیادی می‌شود. جذب زیستی یک روش مؤثر برای حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی می‌باشد. در این پژوهش جذب زیستی کادمیم توسط پوست میگو مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: مطالعات جذب سطحی کادمیم توسط پوست میگو به‌عنوان تابعی از pH در محدوده pH ۳ تا ۸ در یک غلظت کادمیم ۸ میلی‌گرم در لیتر انجام گردید. همدماهای جذب سطحی در محدوده‌ای از غلظت فلز (۱۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) انجام گردید. آزمایش‌های جذب وابسته به زمان برای کادمیم در دو غلظت ثابت ۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۷ سطح زمانی (۰/۵، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۲۴ ساعت) انجام شد. میزان کادمیم جذب سطحی شده توسط جاذب، با اندازه‌گیری غلظت‌های تعادلی و غلظت آن‌ها در نمونه‌های شاهد محاسبه گردید. طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) قبل و بعد از جذب سطحی کادمیم به‌وسیله دستگاه طیف‌سنجی و گونه‌بندی کادمیم در محلول‌های تعادلی به‌وسیله برنامه Visual MINTEQ انجام گردید.

یافته‌ها: نتایج آزمایش‌های جذب وابسته به pH نشان داد که با افزایش pH، میزان جذب سطحی کادمیم به‌وسیله پوست میگو افزایش یافت و بیش‌ترین جذب کادمیم در pH ۷/۵ صورت گرفت، که در این pH، بیش از ۹۹ درصد از کادمیم توسط جاذب جذب سطحی گردید. نتایج همدماهای جذب نشان داد که مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر جذب کادمیم را به‌خوبی توصیف کردند. حداکثر ظرفیت جذب کادمیم (q_{max})، به‌وسیله مدل لانگمویر برای این جاذب ۵/۱ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. مدل سینتیکی شبه رده دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب سطحی وابسته به زمان داشت. منحنی‌های سینتیکی جذب کادمیم از دو فاز مشخص تشکیل شده‌اند. یک فاز اولیه که جذب کادمیم توسط جاذب سریع بود و متعاقب آن فاز ثانویه که واکنش به حالت تعادل نزدیک شد. نتایج گونه‌بندی شبیه‌سازی شده به‌وسیله برنامه Visual Minteq نشان داد که گونه Cd^{+2} در محدوده pH=۲-۸/۵، گونه اصلی کادمیم در محلول است و در دامنه pH ۹-۸ و غلظت گونه هیدرولیزی $Cd(OH)^+$ نیز افزایش می‌یابد. طیف مادون‌قرمز پوست میگو قبل و بعد از جذب کادمیم نشان داد که اتم‌های N گروه‌های عامل آمین در پوست میگو نقش عمده‌ای در جذب این عنصر داشتند.

نتیجه‌گیری: به‌طور کلی، با توجه به داده‌های به‌دست آمده از این پژوهش، پوست میگو یک جاذب مؤثر برای کادمیم می‌باشد و می‌تواند در پالایش محیط‌های آبی آلوده به کادمیم مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، فلزهای سنگین، جاذب زیستی، آلودگی، پالایش

* مسئول مکاتبه: m.hamidpour@vru.ac.ir

مقدمه

امروزه آلودگی محیط زیست به عناصر سنگین یکی از مهم‌ترین مشکلاتی است که جوامع مختلف با آن روبه‌رو می‌باشد. انسان در اثر فعالیت‌های روزمره خود، مقادیر قابل توجهی از آلاینده‌های مختلف را به منابع آب، خاک و هوا وارد می‌نماید (۷، ۸). با افزایش نگرانی‌ها در مورد آلاینده‌ها در آب، خاک و هوا و تأثیر آن‌ها بر سلامت موجودات زنده، در سالیان اخیر توجه ویژه‌ای به حذف و پالایش محیط‌های آلوده به فلزهای سنگین شده است (۱).

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی در جهت رفع آلودگی از پساب‌ها و آب‌های آلوده به فلزات سنگین با به‌کارگیری مجموعه‌ای روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی انجام شده است (۲۳). هیچ‌یک از این روش‌ها راه حل دائمی برای پالایش محیط‌های آلوده نبوده و اغلب ممکن است بیش از یک روش برای بهینه‌سازی پالایش لازم باشد (۲۳). روش‌های متنوع فیلتراسیون، کربن فعال، اسمز معکوس، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی و روش‌های دیگر برای حذف فلزات سنگین از خروجی پساب صنایع استفاده شده است (۲۰). اما این روش‌ها گران‌قیمت هستند و ممکن است پسماند ثانویه‌ای تولید کنند که تصفیه آن مشکل باشد. بنابراین یافتن فن‌آوری‌های نوین و یا مواد جدید برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها و تثبیت آن‌ها در خاک‌های آلوده ضروری است (۲ و ۱۰).

جذب آلاینده‌های مختلف توسط زیست‌توده‌های زنده و غیرزنده که به جذب زیستی معروف می‌باشد، امروزه مورد توجه قرار گرفته است. جذب زیستی به‌علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع مختلف آن‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها توسعه بیشتری پیدا کرده است (۱۵). جذب زیستی یک فن‌آوری کارا در پالایش محیط‌های آلوده

به عناصر سنگین (پساب‌ها، فاضلاب شهری و صنعتی) است (۲۱) و می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های فیزیکی و شیمیایی مرسوم برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آلوده و پساب‌ها باشد (۱۷). نتایج پژوهش‌های مختلف نشان داده است برگ چای (۱)، پوست خرچنگ (۲) و بقایای گیاهی تنباکو (۱۴)، توانایی خوبی برای حذف فلزهای سنگین از محیط آبی را دارا می‌باشند. حسینی و همکاران (۱۳۹۵) در یک مطالعه از پوست میگو برای حذف سرب از محلول‌های آبی استفاده کردند (۹). نتایج این مطالعه نشان داد به‌طور متوسط جذب سطحی سرب توسط پوست میگو در pH های اسیدی بیش از ۹۶ درصد بود (۹). محصولات جانبی فعالیت‌های کشاورزی، پسماندهای صنعت شیلات و صنایع غذایی، از جمله جاذب‌هایی هستند که به‌منظور تصفیه فاضلاب‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پسماندهای تولیدی حاصل از پردازش و فراوری محصولات صنعت شیلات مانند ماهی و میگو ارزان‌قیمت و حتی رایگان بوده و می‌توانند به‌راحتی مورد استفاده قرار گیرند.

میزان تولید جهانی میگو (صید و پرورشی) بر اساس آمار منتشره شده در سال ۲۰۰۸ بیش از ۳ میلیون تن بوده است و تولید میگوی پرورشی به‌دلیل افزایش تولید در واحد سطح و همچنین افزایش سطح زیرکشت در حال افزایش می‌باشد (۱۱). کشورهای تایلند، ویتنام، چین، اکوادور، هند، برزیل، ایران و عربستان سهم بالایی در تولید و صادرات این محصول در بازار جهانی را دارند. ایران به‌عنوان هشتمین کشور تولیدکننده میگو در جهان دارای مراکز زیاد پرورش می‌باشد (۱۱). به‌دلیل مراکز پرورش میگو در استان‌های جنوبی کشور، امکان استفاده از پسماندهای تولیدی حاصل از پردازش و فراوری میگو در تثبیت فلزات سنگین در خاک و تصفیه آب‌های آلوده میسر می‌باشد.

اگرچه از کیتوزان (پلیمر استخراج شده از پوست میگو) برای حذف سرب و مس از محلول‌های آبی استفاده شده است و پژوهش‌ها نشان داده است که این ماده پتانسیل خوبی برای حذف سرب و مس از آب‌های آلوده را دارا می‌باشد (۲۴)، ولی تاکنون، در خصوص تأثیر پوست میگو بر جذب سطحی کادمیم در ایران پژوهش‌های کمی صورت گرفته است. بنابراین، فهم بهتر سینتیک و عوامل مؤثر بر جذب سطحی کادمیم توسط پوست میگو، اطلاعات مهمی را در اختیار پژوهشگران علوم زیست‌محیطی قرار می‌دهد تا راه‌کارهای بهتری برای پالایش محیط‌های آلوده به عناصر سنگین به کار ببرند. با توجه به مطالب فوق، هدف‌های این پژوهش عبارت از (۱) تعیین ویژگی‌های جذبی پوست میگو برای کادمیم بر اساس همدم‌های جذب، (۲) بررسی اثر pH سوسپانسیون بر کارایی جذب کادمیم به وسیله پوست میگو و (۳) بررسی سینتیک جذب سطحی کادمیم توسط پوست میگو بودند.

مواد و روش‌ها

پس از تهیه پوست میگو از مراکز فروش ماهی و میگو، نمونه‌های جاذب هوا خشک و توسط آسیاب پودر گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جانسنی کاتیون‌ها با سدیم استات تعیین گردید (۲۵). ظرفیت تبادل کاتیونی پوست میگو ۹۴ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد.

سینتیک جذب سطحی: تمامی آزمایش‌های جذب سطحی با استفاده از تکنیک پیمانه‌ای در الکترولیت زمینه نترات کلسیم ۰/۰۱ مولار در دمای آزمایشگاه (۲۳±۲) درجه سلسیوس) و با دو تکرار انجام گردید. نمونه‌های شاهد (بدون جاذب) نیز در تمامی آزمایش‌ها استفاده شد. آزمایش‌های جذب وابسته به زمان برای کادمیم در دو غلظت ۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر

لیتر و ۷ سطح زمانی (۰/۵، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۲۴ ساعت) انجام شد. ۰/۱ گرم پوست میگو به ظروف پلی‌اتیلن حاوی ۱۰ میلی‌لیتر کادمیم در الکترولیت زمینه اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت معین در دمای آزمایشگاه تکان داده شدند (۲۰۰ دور در دقیقه) و پس از سانتریفیوژ (با سرعت دورانی ۴۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه) بخش زلال رویی از بخش جامد جدا شد. محلول‌های تعادلی پس از اسیدی شدن با ۱۰۰ میکرولیتر اسید نیتریک غلیظ در دمای ۴ درجه سلسیوس در یخچال نگهداری و سپس غلظت کادمیم به وسیله دستگاه طیف‌سنج اتمی (GBC- Avanta-PM, Australia) اندازه‌گیری شد. pH نهایی آزمایش‌های سینتیکی ۶/۵±۰/۲ بود. برای تنظیم pH مقدار ناچیز و از پیش تعیین شده‌ای از اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار (بر اساس منحنی‌های تیتراسیون نمونه‌های پیش آزمایش) اضافه گردید. میزان کادمیم جذب شده بر روی جاذب، با اندازه‌گیری غلظت‌های تعادلی و غلظت آن‌ها در نمونه‌های شاهد محاسبه گردید و سپس مدل‌های سینتیکی مختلف بر داده‌های جذب برآزش داده شدند. **جذب وابسته به پی‌اچ:** آزمایش‌های جذب وابسته به پی‌اچ در یک غلظت اولیه کادمیم (۸ میلی‌گرم بر لیتر) در محدوده pH ۳-۸ انجام گردید. تنظیم پی‌اچ بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش آزمایش‌ها، با اضافه کردن مقادیر معینی از اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار به سوسپانسیون‌ها انجام شد. پس از مخلوط شدن در مدت زمان معین (۲۴ ساعت) به وسیله سانتریفیوژ با سرعت دورانی ۴۰۰۰ دور در دقیقه، بخش شفاف رویی از بخش جامد جدا شد. محلول‌های تعادلی پس از اسیدی شدن با اسید نیتریک غلیظ (۱۰۰ میکرولیتر) در دمای ۴ درجه سلسیوس در یخچال نگهداری و سپس غلظت کادمیم به وسیله دستگاه طیف‌سنج اتمی اندازه‌گیری شد.

از آنجایی که روش رگرسیون غیرخطی راه بهتری در به دست آوردن پارامترهای مدل‌های سینتیکی و همدماهای سه پارامتری است، بنابراین برازش مدل‌های سینتیکی و همدماهای جذب بر داده‌های آزمایشی به وسیله نرم‌افزار DataFit به صورت رگرسیون غیرخطی انجام گردید.

مدل شبه‌رده اول: این مدل اولین بار به وسیله لاگرگن (۱۸۹۸) ارائه شده است (۱۲). شکل اصلی آن به صورت زیر است:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

که در آن، q_t مقدار عنصر جذب شده توسط فاز جامد (میلی‌گرم بر گرم)، q_e مقدار عنصر جذب شده توسط فاز جامد در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم) و t زمان (ساعت) می‌باشند. k_1 ثابت سرعت می‌باشد.

مدل شبه‌رده دوم: این مدل بر اساس ظرفیت جذبی فاز جامد بنا شده است (۸). شکل کاربردی مدل شبه‌رده دوم زیر به صورت زیر می‌باشد.

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

که در آن، q_t مقدار عنصر جذب شده توسط فاز جامد (میلی‌گرم بر گرم)، q_e مقدار عنصر جذب شده توسط فاز جامد در زمان تعادل (میلی‌گرم بر گرم) و t زمان (ساعت) می‌باشند. در این مدل $h = k_2 q_e^2$ را سرعت اولیه جذب می‌گویند.

معادله فروندلیخ: شکل کلی معادله تجربی فروندلیخ عبارت است از (۵):

$$q_e = K_F C_e^n \quad (5)$$

همدماهای جذب: به منظور تعیین همدماهای جذب عنصر سنگین، ۰/۱ گرم جاذب به ظروف پلی‌اتیلنی حاوی ۱۰ میلی‌لیتر کادمیم با غلظت‌های متفاوت (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) افزوده شد، به طوری که غلظت جاذب در همه ظروف ثابت و غلظت اولیه عنصر سنگین در نمونه‌ها از ۱۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود. پی‌اچ سوسپانسیون‌ها به وسیله مقادیر ناچیزی از محلول ۰/۱ مولار اسید نیتریک بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش آزمایش‌ها، تنظیم گردید. به طوری که پی‌اچ نهایی همه نمونه‌ها به ۶±۰/۱ بود. سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه تکان داده شد (۲۰۰ دور در دقیقه) و پس از سانتریفیوژ (۴۰۰۰ دور در دقیقه)، ۵ میلی‌لیتر از عصاره تعادلی موجود در هر ظرف به وسیله پیپتور برداشته و در یخچال نگهداری شد.

محاسبات: مقدار ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) و کارایی جذب (درصد) پوست میگو برای کادمیم با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

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

$$R_e = \frac{C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن‌ها، q_e میزان کادمیم جذب شده توسط جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، R_e کارایی جذب، C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی کادمیم (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم سوسپانسیون (لیتر) و M مقدار جاذب (گرم) می‌باشد.

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) قبل و بعد از جذب سطحی کادمیم به وسیله دستگاه طیف‌سنجی (NICOLET is10) و گونه‌بندی کادمیم در محلول‌های تعادلی به وسیله برنامه Visual MINTEQ انجام گردید.

که در آن، q_e مقدار عنصر جذب شده (میلی گرم بر لیتر)، C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میلی گرم بر لیتر) و K_F و n ضرایب مدل می‌باشند. معادله لانگمویر: شکل کاربردی معادله لانگمویر به صورت زیر است (۱۳):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

که در آن، q_{\max} حداکثر مقدار فلز جذب شده (میلی گرم بر گرم) و q_e مقدار جذب شده (میلی گرم بر گرم) در تعادل با غلظت C_e (میلی گرم بر لیتر) می‌باشند. ثابت K_L بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند) به طوری که هر چه K_L بزرگتر باشد این تمایل بیش تر است.

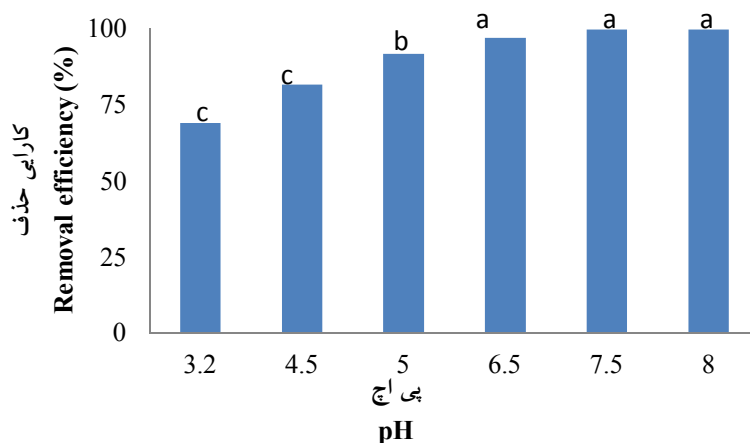
مقایسه مدل‌ها در توصیف داده‌ها بر اساس ضرایب تبیین (R^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) صورت گرفت. تجزیه آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SAS انجام گردید و مقایسه میانگین با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

نتایج و بحث

اثر pH نهایی بر جذب کادمیم: پی‌اچ مهم‌ترین عامل مؤثر بر جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی می‌باشد. زیرا این فاکتور بر بار الکتریکی مکان‌های عاملی جذب‌کننده، برهم‌کنش فلز سنگین- جذب‌کننده، شیمی

فلزات سنگین در محلول (هیدرولیز، واکنش‌های اکسایش- کاهش، کمپلکس شدن و رسوب) و بر گونه‌بندی فلزات سنگین تأثیر دارد (۷). پیامد pH بر کارایی جذب و مقدار کادمیم جذب شده توسط پوست میگو در شکل ۱ ارائه شده است. با افزایش pH تا ۶/۵ جذب کادمیم به صورت معنی‌داری افزایش یافت. با افزایش pH از ۶/۵ تا ۸، اندکی افزایش در جذب سطحی کادمیم مشاهده گردید. نتایج گونه‌بندی شبیه‌سازی شده به وسیله برنامه Visual Minteq نشان داد که گونه Cd^{+2} در محدوده pH=۲-۸/۵، گونه اصلی کادمیم در محلول است در دامنه pH، ۸-۹. گونه هیدرولیزی $Cd(OH)^+$ نیز غلظت آن افزایش می‌یابد. در pHهای کم به دلیل فراوانی پروتون، مکان‌های تبادل یون در جاذب اشباع از پروتون می‌شوند. در نتیجه رقابت پروتونی مانع از جذب گونه Cd^{+2} به وسیله جاذب می‌شود. اما با افزایش pH به دلیل کم‌تر شدن رقابت پروتون با کادمیم و افزایش بار وابسته به pH جاذب، میزان کادمیم جذب شده به وسیله جاذب افزایش می‌یابد (۷).

نتایج این بخش با نتایج حسینی و همکاران (۲۰۱۶) بر روی حذف سرب از محلول‌های آبی توسط پوست میگو مطابقت دارد (۹). محوی و همکاران (۲۰۰۵) حذف کادمیم، سرب و نیکل از پساب‌های صنعتی با استفاده از تفاله چای را بررسی کردند و راندمان حذف کادمیم را ۷۷ درصد گزارش کردند (۱۶).



شکل ۱- پیامد pH سوسپانسیون بر حذف کادمیم از محلول توسط پوست میگو.

(حروف مشابه نشان‌دهنده عدم تفاوت معنادار بین میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد)

Figure 1. Effect of suspension pH on removal of Cd from solution by shrimp shell. (Numbers followed by the same letter are not significantly different by Duncan's test ($P < 0.05$))

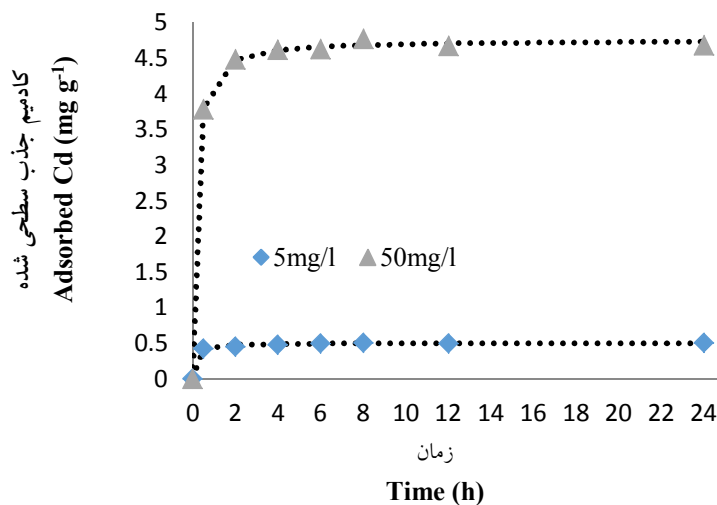
به دنبال آن فاز ثانویه‌ای که واکنش به حالت تعادل نزدیک شد. فاز اولیه احتمالاً مربوط به جذب کادمیم روی سطح خارجی (برون‌جذبی) جاذب‌ها می‌باشد که به صورت خیلی سریع انجام می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت زیاد جذب اولیه ممکن است به دلیل زیاد بودن تعداد مکان‌های جذب خالی موجود در مراحل اولیه فرآیند جذب باشد که این موضوع سبب افزایش شیب غلظت بین کادمیم در محلول و کادمیم نزدیک به سطح جاذب می‌شود (۷ و ۱۴). مرحله کند ثانویه ممکن است مربوط به پخشیدگی کادمیم به درون ساختار جاذب، وجود مکان‌های جذب با واکنش‌پذیری متفاوت و رسوب سطحی باشد. همچنین، مکان‌های جذبی روی جاذب‌ها به تدریج به وسیله یون‌های فلزی پر می‌شوند و مقدار جذب، وابسته به مقدار یون‌های فلزی انتقال یافته از فاز محلول به مکان‌های جذبی است. به عبارتی، شیب غلظت با افزایش زمان تماس کاهش یافت زیرا تجمع کادمیم در مکان‌های جذبی خالی منجر به کاهش شدت جذب در مراحل بعدی جذب شد و سپس جذب کادمیم به حالت تعادل رسید (۷).

سینتیک جذب: سینتیک جذب، بیانگر شدت جذب یون توسط جذب‌کننده و زمان رسیدن واکنش به تعادل است که در فهم فرآیند جذب نقش اساسی دارد. شکل ۲ پیامد زمان بر جذب کادمیم توسط پوست میگو در دو غلظت ۵ و ۵۰ میلی‌گرم کادمیم در لیتر را نشان می‌دهد. نتایج زمان تماس بر میزان جذب با توجه به شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش زمان میزان جذب کادمیم افزایش می‌یابد. زمان رسیدن به تعادل به غلظت اولیه کادمیم بستگی دارد. با افزایش غلظت کادمیم از ۵ به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر زمان رسیدن به تعادل از ۰/۵ ساعت به ۴ ساعت افزایش یافت. به دلیل این که پخشیدگی یون‌ها از محلول به سطوح جاذب بستگی به شیب غلظت دارد، با افزایش غلظت و افزایش نیروی رانشی در غلظت بالاتر، سرعت پخشیدگی یون‌ها به سطوح جاذب زیاد می‌شود (۱۸).

منحنی‌های سینتیک جذب کادمیم در هر دو غلظت از دو فاز مشخص تشکیل شده‌اند: یک فاز اولیه که جذب کادمیم توسط جاذب سریع بود و

کادمیم جذب شده در حال تعادل (Q_e) به دست آمده توسط مدل شبه‌رده دوم برابر با میزان واقعی (Q_{exp}) بود. در پژوهش‌های انجام شده در مورد جذب کادمیم به وسیله مونتموریلونیت (۱۹)، زئولیت (۱۹) و کائولینیت (۲۲) نیز گزارش شده است که مدل شبه‌رده دوم بهترین مدل سینتیکی برازش داده شده بر داده‌های جذب این فلز می‌باشد.

ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای برآورد استاندارد حاصل از برازش مدل‌های مختلف سینتیکی بر داده‌های جذب کادمیم در جدول ۱ ارائه گردیده است. هر دو مدل سینتیکی توانی، شبه‌رده اول و شبه‌رده دوم جذب کادمیم توسط جاذب را به خوبی شبیه‌سازی کردند. ولی مدل شبه‌رده دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب کادمیم داشت. میزان



شکل ۲- جذب سطحی کادمیم در زمان‌های مختلف توسط پوست میگو.

Figure 2. Adsorption of cadmium in different time onto shrimp shells.

کادمیم، به واسطه افزایش نیروی رانشی در غلظت‌های بالاتر، پخشیدگی یون‌ها از محلول به سطوح جاذب‌ها تسریع یافت (۹). پوست میگو بیش‌تر از ۹۱ درصد و ۹۲ درصد از کادمیم با غلظت ۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر را در ۲ ساعت پس از شروع آزمایش جذب کرد. بنابراین، این جاذب در مدت زمان کوتاهی، توانایی زیادی برای حذف کادمیم از محیط‌های آلوده را دارا می‌باشد. نتایج پژوهش کوکرین و همکاران (۲۰۰۶) نشان داد پوست خرچنگ بیش از ۹۳ درصد از مس با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر را پس از ۱۱ ساعت از شروع آزمایش جذب سطحی نمود (۲).

مقدار ثابت سرعت در معادله‌های شبه‌رده اول (K_1) و شبه‌رده دوم (K_2) با افزایش غلظت کادمیم کاهش یافته است. این موضوع نشان‌دهنده آن است که محلول با غلظت کم‌تر به احتمال زیاد در زمان کم‌تری (سریع‌تر) به تعادل رسیده است. سرعت جذب اولیه کادمیم یا همان ضریب h مدل شبه‌رده دوم، در تعلیق‌های حاوی کادمیم با غلظت ۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر توسط پوست میگو به ترتیب $5/19 \text{ mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$ و $37/29 \text{ mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$ بود. با توجه به ثابت بودن سرعت مخلوط کردن در طول آزمایش، پخشیدگی یون‌های کادمیم از محلول به سطوح جاذب‌کننده تحت‌تأثیر شیب غلظت قرار گرفته است. با افزایش غلظت اولیه

جدول ۱- ضرایب مدل‌های سینتیکی برای داده‌های جذب سطحی کادمیم توسط پوست میگو.

Table 1. The kinetics models coefficient values for Cd adsorption onto shrimp shells.

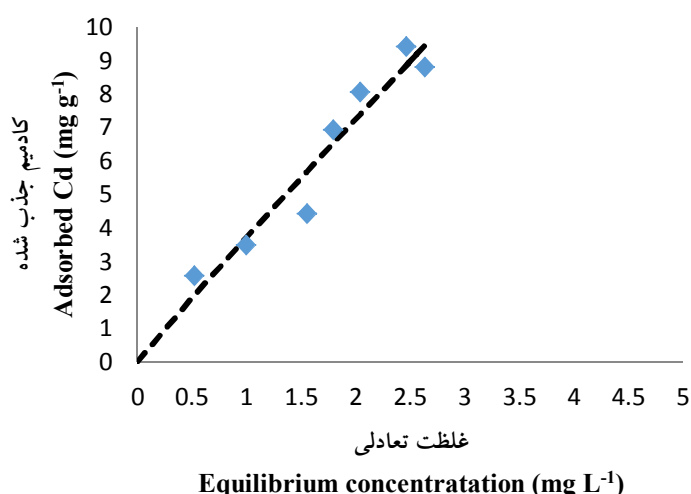
غلظت کادمیم Cd Concentration		ضرایب Coefficients	مدل Model
50 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹		
شبه‌رده اول pseudo-first-order			
4.64	0.48	q _e (mg g ⁻¹)	
3.35	4.2	K ₁ (h ⁻¹)	
0.99	0.98	R ²	
0.08	0.02	SEE	
شبه‌رده دوم pseudo-second-order			
4.75	0.49	q _e (mg g ⁻¹)	
1.65	21.62	K ₂ (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	
37.2	5.19	h (mg g ⁻¹ .h ⁻¹)	
0.99	0.99	R ²	
0.04	0.01	SEE*	

* خطای استاندارد

* Standard error

فروندلیخ که معیار شدت جذب است برای این جاذب ۰/۹۶ بود. انحراف n از واحد نشان‌دهنده جذب غیرخطی بر روی سطوح غیرهمگن می‌باشد و با افزایش پوشش سطح بر روی جاذب مذکور انرژی جذب به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد (۳). مطابق تقسیم‌بندی گیلز و همکاران (۱۹۷۴)، شکل همدمای جذب کادمیم توسط جاذب در کلاس نوع L قرار گرفت (۶). همدمای کلاس L معمول‌ترین نوع همدمای در شیمی آب و خاک است. چنین رفتار جذبی را می‌توان نشان‌دهنده تمایل زیاد این جاذب به کادمیم در غلظت‌های کم فلز و کاهش این تمایل با افزایش غلظت دانست. در مطالعات انجام شده در مورد جذب کادمیم به‌وسیله ژئولیت و بتونیت نیز همدمای نوع L گزارش شده است (۷). حسینی و همکاران (۲۰۱۶) حذف سرب از محلول‌های آبی توسط پوست میگو را بررسی کردند و شکل همدمای از نوع L گزارش کردند (۱۶).

همدمای جذب سطحی: شکل ۳ همدمای جذب کادمیم توسط پوست میگو را نشان می‌دهد. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطای استاندارد حاصل از برازش مدل لانگمویر و مدل فروندلیخ بر داده‌های جذب در جدول ۲ ارائه گردیده است. بر اساس معیارهای انتخاب همدمای مناسب (SEE و R²) هر دو مدل جذب کادمیم را به خوبی توصیف کردند. ضریب K_L مدل لانگمویر شاخصی از قدرت پیوند عنصر توسط جذب‌شونده است. مقادیر زیاد K_L در شیب تند همدماهای جذب (شکل ۳) برای پوست میگو نمایان شده است که نشان‌دهنده تمایل زیاد پوست میگو برای کادمیم است. جذب‌کننده مناسب برای عناصر سنگین، جذب‌کننده‌ای است که حداکثر جذب آن (q_{max}) زیاد و شیب اولیه ایزوترم (K_L) آن تند باشد. q_{max} تعیین شده به‌وسیله این مدل برای پوست میگو ۵/۱ میلی‌گرم بر گرم بوده است. ضریب n مدل



شکل ۳- همدمای فروندلیخ برای جذب سطحی کادمیم به وسیله پوست میگو.
Figure 3. Freundlich isotherm for adsorption of Cd by shrimp shells.

جدول ۲- مقادیر ضرایب همدمایا برای جذب سطحی کادمیم به وسیله پوست میگو.

Table 2. The coefficients of isotherms values for Cd adsorption by shrimp shells.

مقدار Value	ضرایب Coefficients	همدمای جذب Sorption Isotherms
3.7	KF (L mg ⁻¹)	
0.96	n	فروندلیخ
0.92	R ²	Freundlich
0.8	SEE	
5.1	q _{max} (mg g ⁻¹)	
0.58	K _L (L g ⁻¹)	لانگمویر
0.92	R ²	Langmuir
0.8	SEE*	

* خطای استاندارد

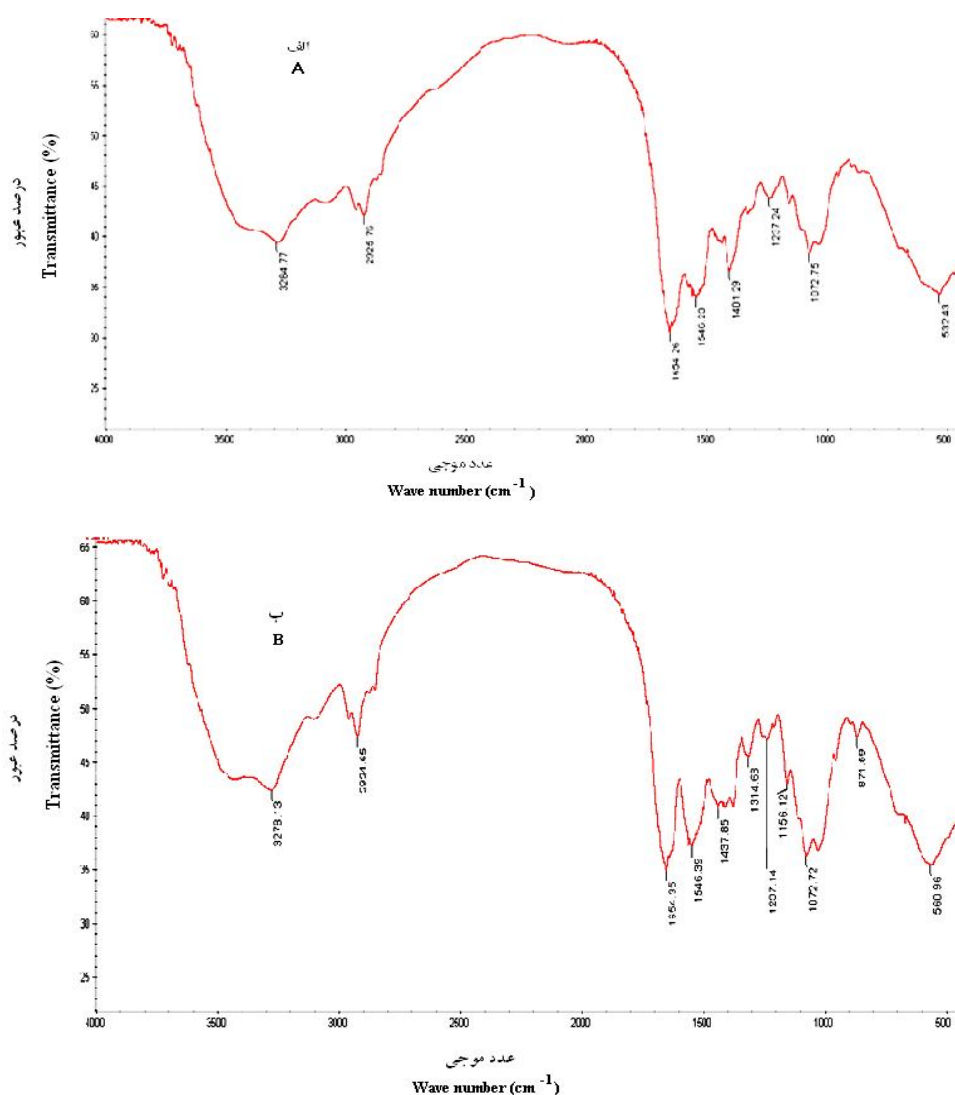
* Standard error

کادمیم با این گروه است. پیک ظاهر شده در ناحیه 1547cm^{-1} بعد از جذب کادمیم شدت آن افزایش یافت. این پیک احتمالاً مربوط به ارتعاشهای خمشی -NH می باشد و نشان دهنده این است که گروه آمین (-NH) پوست میگو در جذب کادمیم نقش دارد (۲۴). شدت پیک ظاهر شده در ناحیه 1312cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی C-N می باشد بعد از

طیف مادون قرمز (FTIR) پوست میگو: شکل ۴ (الف و ب) به ترتیب طیف مادون قرمز نمونه پوستپوست میگو را قبل و بعد از جذب کادمیم نشان می دهد. بعد از جذب کادمیم، شدت پیک ظاهر شده در ناحیه 2925cm^{-1} افزایش یافته است. این پیک مربوط به ارتعاشهای کششی گروههای -CH آلیفاتیک پوست میگو می باشد و نشان دهنده برهم کنش

به اتم‌های N را تحت تأثیر قرار داد. به عبارت دیگر اتم‌های N مکان‌های پیوندی اصلی برای پوست میگو محسوب می‌شوند. البته نقش گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل را نباید نادیده گرفت. مطالعات نشان داده است که هر دو اتم N و O از طریق کمپلکس کردن، فلزات را جذب سطحی می‌نمایند ولی به دلیل جاذبه بیشتر جفت الکترون آزاد به هسته در اتم O نسبت به اتم N، اتم O کم‌تر برای جذب عناصر سنگین نسبت به N تمایل دارد (۲۴).

جذب کادمیم افزایش یافت. پیک ظاهر شده در ناحیه 1027cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-O- گروه الکلی و کربوکسیلیک است و بعد از جذب کادمیم شدت آن افزایش یافت. به‌طور کلی پیک C-O این گروه در ناحیه 1000cm^{-1} تا 1200cm^{-1} ظاهر می‌شود. باند ظاهر شده در ناحیه 871cm^{-1} که مربوط به ارتعاش خمشی N-H- گروه آمین است، بعد از جذب کادمیم شدت آن افزایش یافته است. به‌طور کلی، جذب کادمیم، همه پیوندهای شیمیایی مربوط



شکل ۴- الگوی طیف مادون‌قرمز نمونه پوست میگو الف) قبل از جذب سطحی کادمیم و ب) بعد از جذب سطحی کادمیم.

Figure 4. FTIR spectra of shrimp shell a) before and b) after Cd adsorption.

نتیجه‌گیری کلی

توانایی زیادی برای حذف کادمیم از محلول آبی را دارد.

نتایج این پژوهش نشان داد پوست میگو به‌عنوان یک ماده ارزان‌قیمت و قابل دسترس

منابع

1. Amarasinghe, B.M.W.P.K., and Williams, R.A. 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chem. Eng. J.* 132: 299-309.
2. Cochrane, E.L., Lu, S., Gibb, S.W., and Villaescusa, I. 2006. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *J. Hazard. Mater.* 137: 198-206.
3. Essington, M.E. 2004. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
4. Fouladi-Fard, R., Azimi, A., and Nabi-Bidhendi, G. 2008. Cadmium biosorption in a batch reactor using excess municipal sludge powder. *J. Water Wastewater.* 67: 19-24
5. Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57: 385-470.
6. Gils, C.H., Silva, A.P., and Easton, I.A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *J. Coll. Interface Sci.* 47: 766-778.
7. Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., and Shariatmadari, H. 2011. Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: kinetics and isotherms. *Environ. Earth Sci.* 62: 559-568.
8. Ho, Y.S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136: 681-689.
9. Hosseini, N., Hamidpour, M., and Mozafari, V. 2016. Lead biosorption using shrimp shell: kinetics, isotherms and pH-dependent adsorption. *Iran. J. Soil Water Res.* 47: 109-117.
10. Iqbal, M., and Edyvean, R.G.J. 2004. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Mineral. Eng.* 17: 217-223.
11. Kalbasi, M.R., Abdollahzadeh, E., and Salari-Joo, H. 2013. A Review on aquaculture development in Iran. *Ecopersia.* 1: 159-178.
12. Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Handlingar.* 24: 1-39.
13. Langmuir, I. 1918. Adsorption of gas on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40: 1361-1403.
14. Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S. 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Ind. Crop Prod.* 28: 294-302.
15. Lian, F., Song, Z., Liu, Z., Zhu, L., and Xiang, B. 2013. Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu²⁺ and pH. *Environ. Pollut.* 178: 264-270.
16. Mahvi, A.H., Naghipour, D., Vaezi, F., and Nazamara, Sh. 2005. Tea waste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters. *Amer. J. Appl. Sci.* 2: 372-375.
17. Malik, A. 2004. Metal bioremediation through growing cells. *Environ. Int.* 30: 261-278.
18. Ornek, K., Ozacar, M., and Sengil, A.I. 2007. Adsorption of lead on to formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium and kinetic studies. *Biochem. Eng. J.* 37: 192-200.
19. Purna Chandra Rao, G., Satyaveni, S., Ramesh, K., Seshaiyah, K., Murthy, S.N., and Choudary, N.V. 2006. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *J. Environ. Manage.* 81: 265-272.
20. Rana, S.V.S. 2006. *Environmental Pollution: Health and Toxicology*, Alpha Science International Ltd., Oxford, UK.

21. Romera, E., Gonzales, F., Ballester, A., Blazquez, M.L., and Munoz, J.A. 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technol.* 98: 3344-3353.
22. Sen Gupta, S., and Bhattacharyya, K.G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *J. Environ. Manage.* 87: 46-58.
23. Sparks, D. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press San Diego, California, USA.
24. Wan Ngah, W.S., and Fatinathan, S. 2010. Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. *J. Environ. Sci.* 22: 338-346.
25. Westerman, R.L. 1990. *Soil Testing and Plant Analysis*. 3rd ed. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 25(1), 2018

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2017.12528.2723

Biosorption of Cd from aqueous solutions by shrimp shell

***M. Hamidpour¹, N. Hosseini² and Sh. Molaei²**

1 Associate Prof., Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan,

2 M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

Received: 08/06/2017; Accepted: 02/19/2018

Abstract

Background and Objectives: Nowadays, extensive attention has been paid to removal and remediation of heavy metals from polluted sites. Biosorption is a cost-effective method for removing heavy metals from aqueous solutions. In this study, biosorption of Cd has been examined by shrimp shell.

Materials and Methods: The adsorption of Cd on shrimp shell was studied as a function of pH (Cd concentration: 8.0 mg L⁻¹) in the range of 3.0-8.0 and as a function of metal concentration (Cd concentration in the range of 15-100.0 mg L⁻¹) using a 24h batch equilibration experiments. The amounts of Cd adsorbed on the adsorbent were calculated from the difference between the metal concentration in the blank and equilibrium concentration of Cd in the solutions. Chemical species of Cd in the solutions was also predicted using Visual MINTEQ, a computer code developed to simulate equilibrium processes in aqueous systems. Infrared spectrums of untreated and Cd-loaded adsorbent were obtained using a Fourier transform infrared spectrometer.

Results: The results of pH dependent experiments showed that the percent removal of Cd on the sorbent increased with the increase of suspension pH. The experimental data showed that shrimp shell used in this study removed more than 99% Cd from solution at pH=7.5. The Freundlich and Langmuir isotherms were described satisfactorily equilibrium data. Maximum sorption capacity (q_{max}) of the sorbent was 5.1 mg g⁻¹. Pseudo second order kinetic model provided a perfect fit for the kinetic data of Cd sorption onto shrimp shell. Biosorption kinetics of Cd consisted of two steps: An initial rapid step where adsorption was very fast. The second phase is the gradual biosorption stage before the Cd uptake reached equilibrium. Based on the estimates obtained by Visual MINTEQ, the Cd²⁺ and Cd(OH)⁺ species were the dominant species present in solutions in pH≤8.5 and pH≥8.5, respectively. Infrared spectrum analysis of adsorbent before and after adsorption showed that the N atoms of the amine functional groups played a major role in shrimp shell for adsorption of Cd.

Conclusion: Based on the results obtained for Cd removal by this sorbent, it may be concluded that shrimp shell is an effective adsorbent for Cd and may be considered for environmental remediation in future studies.

Keywords: Cadmium, Heavy metals, Biosorbent, Pollution, Remediation

* Corresponding Author; Email: m.hamidpour@vru.ac.ir

