

مطالعه مقایسه حذف فلز روی با استفاده از ریز جلبک اسپیرولینا خام و اصلاح شده با نانو جاذب مغناطیسی

حادثه معصومی، محدثه یوسفی نسب، حسین قنادزاده گیلانی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این پژوهش، جذب سطحی یون روی در سامانه‌های ناپیوسته توسط ریزجلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت. اثر عامل‌های مؤثر بر فرایند جذب مانند pH اولیه، مدت زمان تماس، غلظت اولیه یون روی، مقدار جاذب و دما بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون روی بررسی شد. همچنین، ویژگی‌های جاذب با استفاده از تصویرهای SEM و طیف FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت. در مطالعه اثر pH، بالاترین درصد جذب یون روی در pH=6 اتفاق افتاد. با بررسی تأثیر مقدار جاذب بر جذب روی، مقدار ۰٫۰۳ گرم برای جاذب‌های ریزجلبک اسپیرولینا و ریزجلبک مغناطیسی به عنوان جاذب بهینه به دست آمد، به طوری که در مقدار بهینه جاذب در غلظت اولیه ۱۵۰ mg/l درصد حذف برای ریزجلبک اسپیرولینا و ریزجلبک مغناطیسی به ترتیب ۸۴٫۴۳٪ و ۹۶٫۵۶٪ به دست آمد. با افزایش زمان تماس بین جاذب و محلول، درصد جذب افزایش یافته و پس از گذشت ۱۰ دقیقه برای ریزجلبک خام و مغناطیسی به تعادل رسید. با بررسی مدل‌های سینتیکی مشاهده شد که مدل سینتیک شبه درجه دوم برای هر دو جاذب از مطابقت خوبی برخوردار بود. در بررسی اثر غلظت اولیه یون روی در بازه ۵۰-۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش غلظت، درصد جذب کاهش یافت. همچنین، در بررسی اثر غلظت اولیه یون روی در محلول و برازش داده‌های تجربی هم‌دماهای سیسیس و لانگمویر به ترتیب با داده‌های تجربی مربوط به ریزجلبک خام و مغناطیسی بهترین تطابق را دارا بودند. با بررسی اثر دما دیده شد که با افزایش دما برای محلول دارای ریزجلبک خام و اصلاح شده، درصد جذب کاهش یافت. پارامترهای ترمودینامیکی در دماهای ۲۹۳، ۳۰۳، ۳۱۳ و ۳۲۳ کلوین مورد بررسی قرار گرفتند.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، ریزجلبک اسپیرولینا، سینتیک، ریزجلبک مغناطیسی، یون روی، هم‌دما.

KEYWORDS: Adsorption, Spirulina microalgae, Kinetics, Magnetic microalgae, Zinc ion, isotherm.

مقدمه

بنابراین حذف فلزهای سنگین از پساب‌ها به یک نگرانی رو به رشد تبدیل شده است [۱-۵]. مقدار مجاز تعیین شده برای فلز روی توسط سازمان جهانی بهداشت مقادیر کمی کمتر از ۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [۶،۷]. روش‌های گوناگون فیزیکی، شیمیایی و زیستی به منظور کاهش

در سال‌های اخیر، با افزایش روز افزون فعالیت‌های صنعتی و استخراج فلزها از معادن به دلایل اقتصادی، آلودگی‌های به علت فلزهای سنگین مانند: Zn، Cd، Pb و غیره افزایش یافته است. این فلزها در غلظت‌های بالا در سامانه‌های محیطی آبی انباشته می‌شوند.

* عهده‌دار مکاتبات

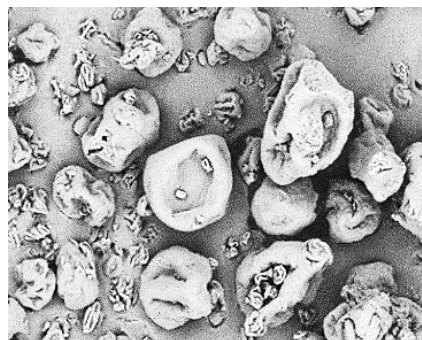
+E-mail: hggilani@gmail.com

جذب سطحی یون کادمیوم با استفاده از ریزجلبک اسپیرولینای مغناطیسی پرداختند. بیشترین درصد جذب ۹۲/۴٪ گزارش شد [۲۰]. جوادیان^۵ و همکاران در سال ۲۰۱۳ میلادی به بررسی جذب سطحی یون کروم با استفاده از ریزجلبک سارگاسوم بوانوم^۶ از پساب صنعتی و محلول آبی پرداختند. بیشترین درصد جذب ۸۶٪ تعیین شد [۲۱]. یکی از مشکل‌های استفاده از این جاذب‌ها، جداسازی دشوار آن‌ها، به دلیل میکروسکوپی بودن اندازه آن‌ها می‌باشد [۲۲]. در پژوهش حاضر، در گام نخست، از ریزجلبک اسپیرولینا به عنوان جاذب زیستی پایه در جذب فلز روی از محلول آبی استفاده شد و در گام بعدی به منظور افزایش ظرفیت جاذب و جداسازی آسان‌تر و بهتر جاذب، جاذب نام برده با نانوذره‌های Fe_3O_4 اصلاح و پوشش داده شد. اسپیرولینا نوعی جلبک سبز-آبی از شاخه سیانوباکترها است (شکل ۱). این جلبک در دریاچه‌های منطقه گرمسیری و منطقه‌های نیمه گرمسیری رشد می‌کند که آب‌های آن بازی بوده و سرشار از کربنات و بی‌کربنات است. اسپرولینا بیش‌تر در آفریقا، آسیا، آمریکای جنوبی و آمریکای مرکزی یافت شده و می‌تواند غذای جانوران یا انسان‌ها باشد [۲۳]. امروزه اسپیرولینا بیش‌تر به عنوان مکمل غذایی در صنعت داروسازی (به شکل قرص یا پودر) به کار می‌رود. همچنین، در صنایع آبیاری پروری، آکواریوم و ماکیان نیز از آن استفاده می‌شود [۲۴]. در این پژوهش، طی آزمایش‌های ناپیوسته، اثرهای pH، زمان تماس، دما، غلظت اولیه یون فلزی و مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب بررسی شد و همچنین با استفاده از مدل‌های همدمای جذب لانگمویر^۷، فروندلیچ^۸، تمکین^۹، دوینین-رادشکوویچ^{۱۰}، سیپس^{۱۱} و ردلیچ-پترسون^۶ و مدل‌های سینتیک شبه درجه اول^{۱۲}، شبه درجه دوم^{۱۳} و نفوذ درون ذره‌ای^{۱۴} مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین، پارامترهای ترمودینامیکی مربوطه شامل ΔG^0 (تغییرهای انرژی آزاد گیبس استاندارد)، ΔH^0 (تغییرهای آنتالپی استاندارد) و ΔS^0 (تغییرهای آنتروپی استاندارد)، برای بررسی سازوکار جذب محاسبه شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

برای تهیه کلیه محلول‌های مورد استفاده، مواد شیمیایی از شرکت



شکل ۱- ریزجلبک اسپیرولینا با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ میکرومتر

و حذف فلزهای سنگین از منابع آبی و پساب‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۸]، که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های هم‌رسوبی [۹]، الکتروشیمیایی [۱۰]، تبادل یونی [۱۱]، استخراج [۱۲]، واکنش فلزهای صفر ظرفیتی [۱۳]، جداسازی غشایی [۱۴] و جذب سطحی [۱۵-۱۷] اشاره نمود. در سال‌های اخیر، جذب زیستی به عنوان یک روش به صرفه و کارآمد برای حذف فلزهای سنگین مورد توجه قرار گرفته است. میکروارگانیسم‌ها از جمله جلبک‌ها، باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها، برگ و دورریزهای کشاورزی می‌توانند به عنوان جاذب زیستی به منظور حذف و کاهش فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرند. در واقع استفاده از جلبک‌ها برای جداسازی یون‌های فلزی به سال ۱۹۸۶ میلادی بازمی‌گردد، هنگامی که اسکورون/اسکی جداسازی یون کادمیوم توسط سلول‌های ریزجلبک سبز استیکوکوس باسیلاریس را گزارش نمود. مطالعه‌های دیگری نیز برای حذف فلزهای سنگین با استفاده از ریزجلبک انجام شد. شن^۱ و همکاران در سال ۲۰۲۰ میلادی از ریزجلبک سینکوسیستیس^۲ به منظور حذف فلزهای سنگین استفاده کردند. ظرفیت جذب به دست آمده برای کروم، سرب، کادمیوم و مس به ترتیب $62/63$ ، $42/12$ و $38/68$ برحسب میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد [۱۸]. شماس^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۹ میلادی به بررسی حذف فلزهای سنگین مس و منگنز به کمک کامپوزیت ریزجلبک اسپیرولینا-پلی‌استایرن پرداختند. بیشترین شدت جذب یون مس و منگنز به ترتیب $4/7$ و $5/7$ برحسب میلی‌گرم بر گرم در کامپوزیت دارای ۲۰٪ ریزجلبک اسپیرولینا-۲۰٪ پلی‌استایرن مشاهده شد [۱۹]. شاو^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۸ میلادی به بررسی

(۱) Shen et al
(۲) Synechocystis
(۳) Shamas et al
(۴) Shao et al
(۵) Javadian et al
(۶) Sargassum bevanom
(۷) Langmuir
(۸) Freundlich
(۹) Tempkin
(۱۰) Dubnin-Radushkevich
(۱۱) Sips
(۱۲) Pesudo-first order
(۱۳) Pesudo-Second order
(۱۴) Intra-particle diffusion

(۱) Shen et al
(۲) Synechocystis
(۳) Shamas et al
(۴) Shao et al
(۵) Javadian et al
(۶) Sargassum bevanom
(۷) Langmuir
(۸) Freundlich
(۹) Tempkin
(۱۰) Dubnin-Radushkevich
(۱۱) Sips
(۱۲) Pesudo-first order
(۱۳) Pesudo-Second order
(۱۴) Intra-particle diffusion

محلول آمونیاک (۳۰ میلی‌لیتر) به صورت قطره-قطره افزوده شد تا pH در گستره ۹ تا ۱۰ ثابت بماند. قطره-قطره افزودن آمونیاک سبب کاهش قطر و توزیع اندازه نانوذره‌ها می‌شود. سپس محلول به مدت ۶ ساعت به وسیله همزن مکانیکی همزده شد. رسوب ایجاد شده ۲ بار با آب مقطر شسته شد. به منظور عمل‌آوری نانوذره‌ها، به رسوب به‌دست‌آمده، سیتریک اسید (۵۰۰ میلی‌مول) اسید ۰/۲ مولار افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد تا پراکنش آن کامل شود. نانوذره‌های سنتز شده با استفاده از فیلتراسیون از اسید فزونی جدا شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در آن خشک شد. نانوذره‌های به‌دست‌آمده، رنگ مشکی داشتند و به وسیله مگنت جذب می‌شدند.

تعیین مشخصه‌های جاذب

تست SEM

ریخت‌شناسی سطح جاذب‌ها به منظور بررسی تغییرهای سطح جاذب‌ها در اثر اصلاح توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت پذیرفت. شکل‌های (۲-الف و ب) و (۳-الف و ب)، ریخت‌شناسی سطح ریزجلبک اسپیرولینا را با بزرگ‌نمایی ۲ میکرومتر و ۳۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل‌های ۲-الف و ۳-الف دیده می‌شود، ریزجلبک اسپیرولینا دارای سطح یکنواخت می‌باشد، در واقع این جلبک از خانواده پروکاریوت‌ها است و محتویات درون سلولی توسط یک کپسول چهار لایه در بر گرفته شده‌اند. پهنای آن‌ها ۶ تا ۱۲ میکرومتر و طول آن تا بیشینه ۵۰۰ میکرومتر می‌باشد. شکل‌های ۲-ب و ۳-ب ریزجلبک اسپیرولینا پوشش داده شده با نانوذره‌های مغناطیسی را نشان می‌دهد، که نانوذره‌ها منجر به تخلخل، فرورفتگی‌ها و خلل و فرج‌های ریز و درشت در سطح جاذب می‌شود، که این ساختار متخلخل باعث افزایش سطح تماس موردنیاز برای انتقال جرم جزء جذب شونده و نیز جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب و به دنبال آن، افزایش کارایی و ظرفیت جذب جاذب‌ها می‌شود.

آزمون FT-IR

طیف FT-IR در گستره طول موج $4000-400\text{cm}^{-1}$ انجام پذیرفته شده است، تا درک کلی نسبت به ساختار شیمیایی ریزجلبک اسپیرولینا پیش و پس از اصلاح و جذب مشخص شود. شکل ۴، تأثیر اصلاح جاذب ریزجلبک اسپیرولینا توسط نانوذره‌های آهن اکسید

جدول ۱ - مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها

وزن مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	مواد مورد استفاده
۲۴۶/۴۷	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	نمک روی سولفات ۷ آبه
۳۶/۴۶	HCl	اسید کلریدریک
۴۰	NaOH	سدیم هیدروکسید
۱۹۸/۸۱	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	نمک کلرید آهن ۴ آبه
۲۳۴/۸۷۱	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	نمک کلرید آهن ۶ آبه

مرکب^۱ آلمان تهیه شد. همچنین، در آماده‌سازی تک تک محلول‌ها، از آب مقطر یون‌زدایی‌شده^۲ استفاده شد. مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ ارایه شده است.

نمک روی سولفات ۷ آبه برای ساخت محلول روی، محلول سولفوریک اسید و محلول سدیم هیدروکسید، برای تنظیم pH محلول از pH متر دیجیتالی Genway مدل ۳۵۰۵ استفاده شد. همچنین، از نمک آهن کلرید ۴ آبه به منظور سنتز نانوذره‌ها آهن استفاده شد. همه مواد توسط ترازو دیجیتالی AND Electronic analytical balance مدل HR-200 با دقت ۴ رقم اعشار بر حسب گرم توزین شدند. شیکر مجهز به سامانه حمام آب ترموستات‌دار مدل GFL برای اختلاط محلول‌ها به کار گرفته شده است. به منظور تعیین غلظت روی در نمونه‌ها استاندارد و مجهول از دستگاه جذب اتمی مدل Yanglin 8020 ساخت کره جنوبی استفاده شده است.

تهیه، آماده‌سازی جاذب

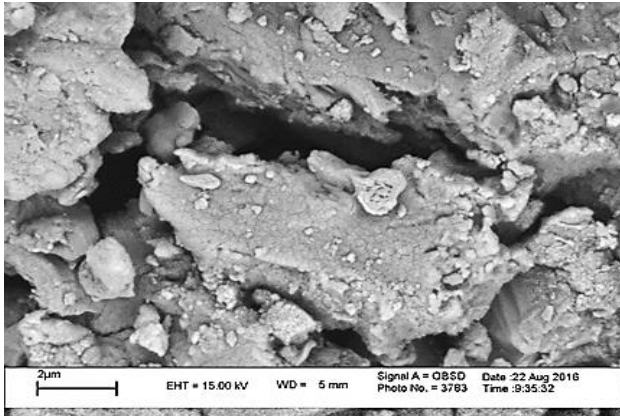
در این پژوهش، ظرفیت جذب جاذب اولیه در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر با استفاده از مقدار ۰/۰۳ گرم ریزجلبک اسپیرولینا بررسی شده است. ریزجلبک اسپیرولینا از شرکت ریزجلبکی پارسیان تهیه شد. به منظور بالا بردن ظرفیت جاذب و سادگی در جداسازی جاذب، سطح آن با نانو ذره‌های Fe_3O_4 پوشش داده شد.

سنتز نانوذره‌های Fe_3O_4

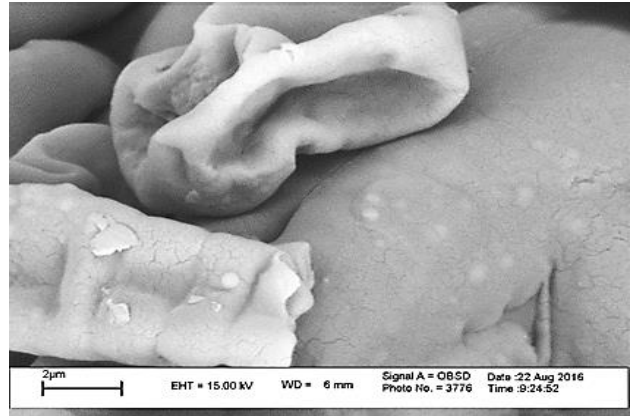
نانوذره‌های Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی و با پیش‌ماده‌های کلریدهای آهن II و III با نسبت مولی ۱ به ۲ سنتز شدند. نخست محلولی به حجم یک لیتر از نمک $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به مقدار ۱۵ میلی‌مول و نمک $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به مقدار ۷/۵ میلی‌مول در یک بشر تهیه شد. محلول تا دمای ۹۰ درجه سلسیوس و پس از آن گاز نیتروژن به منظور خارج کردن اکسیژن محلول و جلوگیری از فرایندهای اکسایش به مدت ۳۰ دقیقه در محلول دمیده شد. پس از آن

(۱) Merck

(۲) Deionized Water

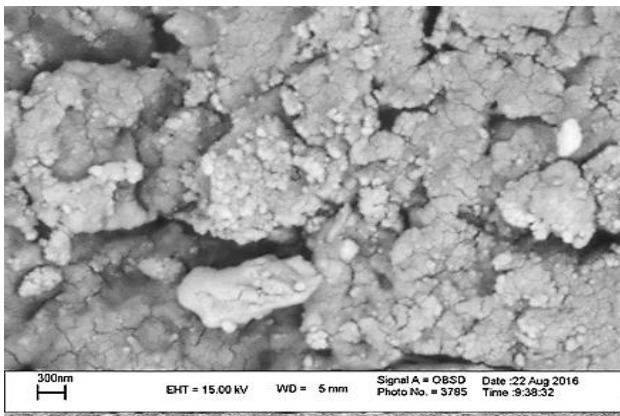


ب

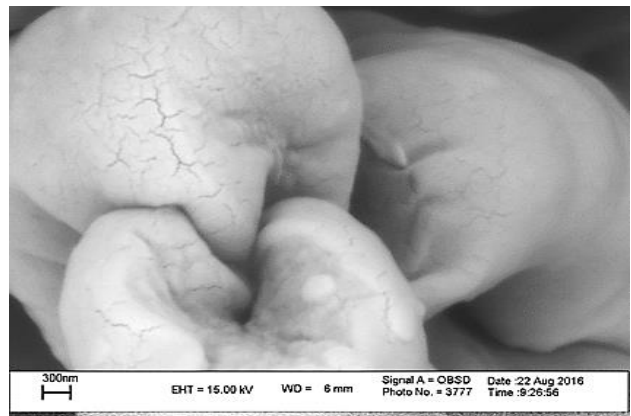


الف

شکل ۲- SEM ریز جلبک اسپیرولینا (الف) و ریز جلبک اسپیرولینا پوشش داده شده با نانوذره‌های مگنتیت (ب) با بزرگ‌نمایی ۲ میکرومتر



ب



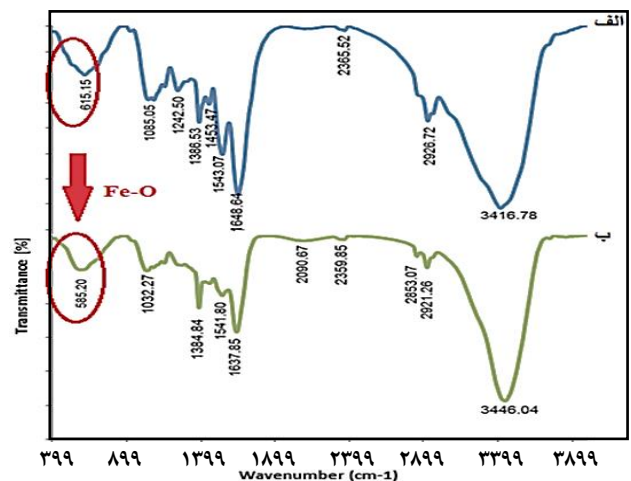
الف

شکل ۳- SEM ریز جلبک اسپیرولینا (الف) و ریز جلبک اسپیرولینا پوشش داده شده با نانوذره‌های مگنتیت (ب) با بزرگ‌نمایی ۳۰۰ نانومتر

می‌باشند. همان‌گونه که دیده می‌شود، در شکل ۳، پیک با فرکانس $585/2 \text{ cm}^{-1}$ تشکیل شده است، که مربوط به ارتعاش کششی $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ در ساختار Fe_3O_4 می‌باشد [۲۵،۲۶].

با تحلیل و مقایسه طیف تبدیل فوریه فرسوخ مربوط جاذب ریز جلبک اسپیرولینا، پیش و پس از جذب شکل ۵ مورد‌های زیر استنتاج می‌شود:

دیواره سلولی ریز جلبک اسپیرولینا از پپتیدوگلیکان، سلولز، ان- استیل گلوکز آمین، ان استیل مورامیک و زنجیره‌های پپتیدی تشکیل شده‌اند، که گروه هیدورکسیل به صورت گسترده در ساختار شیمیایی دیواره سلولی این سیانو باکتر حضور دارد. فرکانس $2926/72 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به همپوشانی ارتعاش کششی C-H موجود در پپتیدوگلیکان دیواره سلولی و NH_2 - گروه آمینی مربوط به آمینو اسیدهای سازنده پروتئین‌های دیواره سلولی می‌باشند. که پس از جذب یون‌های روی از طیف حذف شده‌اند. با توجه به طیف پیش از جذب فرکانس

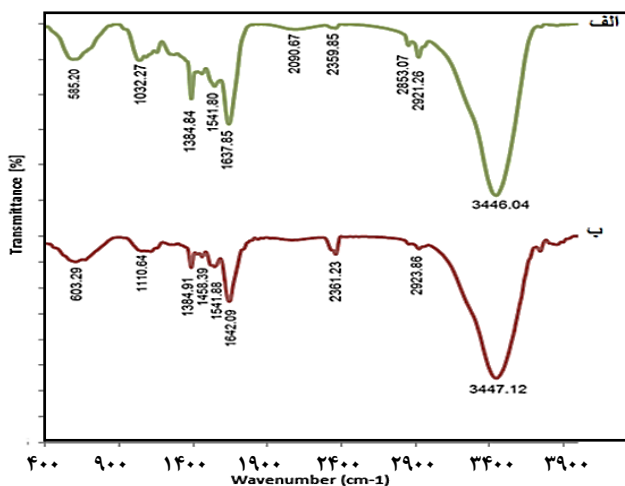


شکل ۴- طیف FT-IR (الف) ریز جلبک اسپیرولینا خام (ب) اصلاح شده

را نشان می‌دهد، که به طور کلی پیک‌ها در فاصله فرکانسی $400-600 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده گروه $\text{Fe}-\text{O}$ ارتعاشی در سطح ماده

جدول ۲ - نتیجه‌های آنالیز BET ریزجلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی

نوع جاذب	مساحت سطح (m ² /g)	اندازه حفره (nm)
ریزجلبک خام	۸۵	۵۰۰
ریزجلبک اصلاح شده با نانوذره‌های مغناطیسی	۲۵۷	۱۰



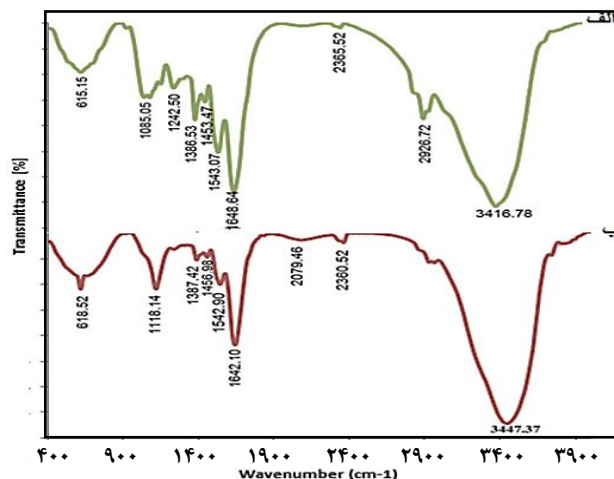
شکل ۶- طیف FT-IR ریزجلبک اسپیرولینا مغناطیسی (الف) پیش (ب) پس از جذب

آنالیز BET

به منظور اثبات ساختار نانو حفره‌ها در ریزجلبک اصلاح شده با نانوذره‌های مغناطیسی، و مقایسه مساحت سطح در ریزجلبک خام و مغناطیسی آنالیز BET انجام شده است. با توجه به جدول ۲، اندازه روزه جاذب ۱۰ nm تعیین شد، که دلیلی بر ساختار نانو جاذب است. مساحت سطح ریزجلبک خام و مغناطیسی به ترتیب ۸۵m²/g و ۲۵۷Cm³/g محاسبه شد. به عبارت دیگر، ریزجلبک اصلاح شده با نانوذره‌های مغناطیسی، مساحت سطح بیش تری نسبت به ریزجلبک خام دارد. بنابراین، ریزجلبک اصلاح شده با نانوذره‌های مغناطیسی جایگاه‌های فعال بیش تری بر سطح خود دارد و مقدار بیش تری از یون روی جذب می‌شود.

آنالیز XRD

برای اطمینان از ساختار نانو در ریزجلبک اسپیرولینای اصلاح شده با ذره‌های Fe₃O₄، تست XRD گرفته شد. شکل (۷)، نمودار XRD مربوط به ریزجلبک اسپیرولینای نانو مغناطیسی دارای تغییرهای محسوس نسبت به ریزجلبک اسپیرولینای خام می‌باشد. موقعیت قرارگیری (زاویه) پیک‌ها در حالت خام و مغناطیسی تغییر پیدا نکرده است، ولی شدت پیک‌ها در ریزجلبک اسپیرولینای نانو مغناطیسی

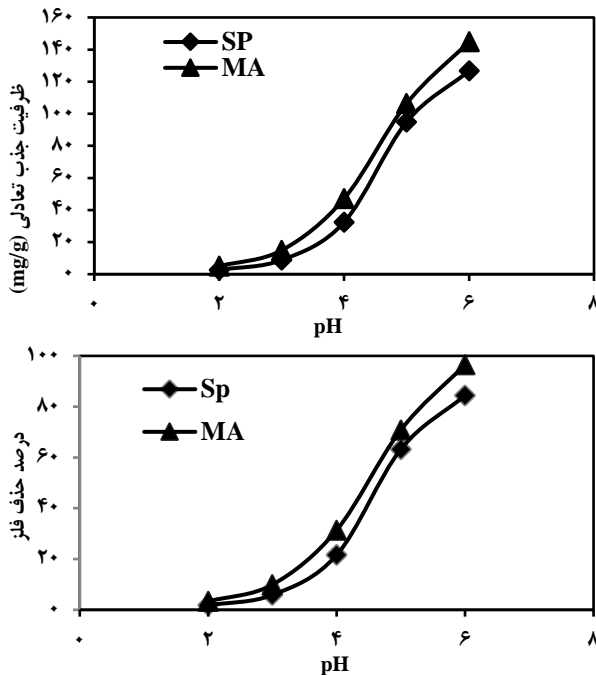


شکل ۵- طیف FT-IR ریزجلبک اسپیرولینا (الف) پیش (ب) پس از جذب

۱۵۴۳/۰۷ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی -NH گروه امید موجود در ساختار دیواره سلولی می‌باشد، که پس از جذب یون‌های روی شدت این پیک در طیف پس از جذب کاهش یافته است. همان‌گونه که از طیف‌های پس از جذب مشاهده می‌شود، پیک با فرکانس ۱۱۱۸/۱۴ cm⁻¹ به دست آمده از ارتعاش کششی S-O گروه سولفونات می‌باشد. همچنین، افزایش خفیف فرکانس ۱۴۵۳/۷۴ پیش از جذب به ۱۴۵۶/۹۸ cm⁻¹ پس از جذب می‌تواند به دلیل تشکیل ارتعاش کششی S=O گروه سولفانات باشد که نشان‌دهنده جذب شدن سولفات توسط جایگاه‌های فعال جاذب می‌باشد (زیرا برای تهیه محلول روی از نمک سولفات آبدار این یون استفاده شد).

با توجه به بررسی و مقایسه طیف‌ها، پیش و پس از جذب یون‌های روی توسط ریزجلبک اسپیرولینا مغناطیسی سنتز شده از شکل ۶ نتیجه‌های زیر به دست می‌آید:

فرکانس ۳۴۴۶/۰۴ cm⁻¹ در جاذب مغناطیسی پیش از جذب مربوط به علت ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل O-H موجود در پپتیدوگلاایکان، سلولز، ان- استیل گلوکزآمین، ان استیل مورامیک و زنجیره‌های پپتیدی دیواره سلولی ریزجلبک اسپیرولینا می‌باشد که پس از فرایند جذب به ۳۴۴۷/۱۲ cm⁻¹ افزایش یافته و شدت آن نیز تقویت شد که این امر بیانگر ایجاد پیوند هیدروژنی در سطح جاذب در اثر انحلال در محلول می‌باشد. پیک با فرکانس ۲۸۵۳/۰۷ cm⁻¹ جاذب خام نشان‌دهنده ارتعاش گروه -CH₂- موجود در ساختار سلولز و پپتیدوگلاایکان موجود در دیواره سلولی ریزجلبک اسپیرولینا می‌باشد، که پس از فرایند جذب سطحی حذف شده است. فرکانس ۱۵۴۱/۸۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی -NH گروه امید موجود در ساختار دیواره ریزجلبک اسپیرولینا می‌باشد.



شکل ۸- اثر pH بر ظرفیت جذب و درصد حذف یون روی ریزجلبک اسپیرولینا (Sp) و ریزجلبک مغناطیسی (MA)

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (3)$$

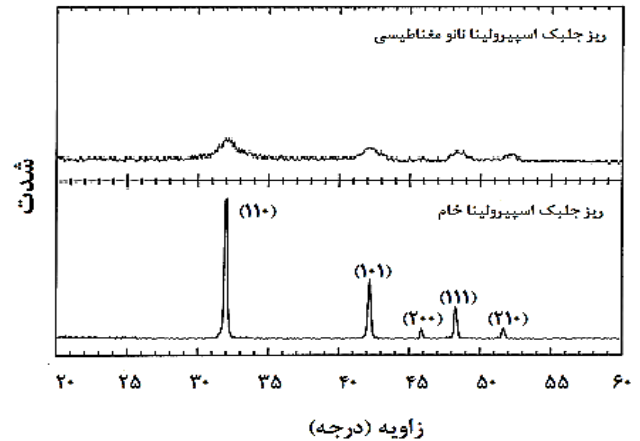
که در آن V حجم محلول بر حسب (L)، m مقدار جاذب بر حسب گرم، C_0 و C_t به ترتیب غلظت روی در حالت اولیه و در حالت تعادل بر حسب ($\frac{mg}{L}$) است.

نتیجه‌ها و بحث

اثر pH اولیه محلول

در بیش‌تر مطالعه‌ها نشان داده شده است که جذب یون‌های فلزی تحت تأثیر غلظت یون H^+ محیط است. بنابراین، تعیین pH بهینه برای بیش‌ترین میزان جذب یون فلزی توسط جاذب‌ها ضروری می‌باشد. در این پژوهش اثر pH بر جذب یون‌های روی از محلول آبی در بازه ۲ تا ۶ و در غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۰/۰۳ گرم ریزجلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفته است. محلول دارای جاذب به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی با شدت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۲۹۳ کلوین قرار گرفت، سپس ظرفیت و درصد جذب یون فلزی اندازه‌گیری شده است.

با توجه به شکل ۸، با افزایش pH به بیش از ۴ به تدریج درصد جذب و به تبع آن ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. به طوری‌که، از pH برابر ۴ شیب نمودارها به شدت افزایش یافت، که این روند به دلیل



شکل ۷- تست XRD ریزجلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی

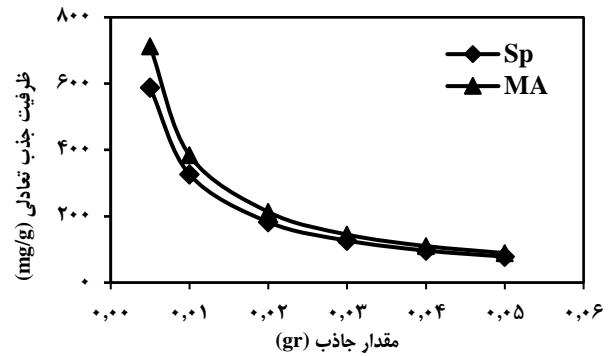
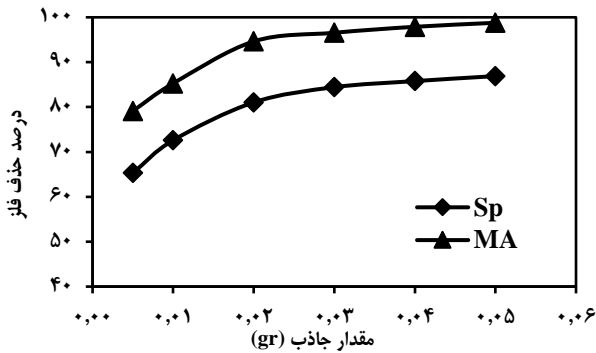
نسبت به ریزجلبک اسپیرولینای خام کاهش بسیاری یافته و پهن‌تر شده است. کاهش پیک در ریزجلبک اسپیرولینای، به دلیل کاهش اندازه ذره‌ها در طی فرایند اصلاح با Fe_3O_4 می‌باشد.

روش آزمایش

آزمایش‌های جذب سطحی به صورت ناپیوسته انجام شده و اثر عامل‌هایی مانند pH محلول، زمان تماس، دما، غلظت اولیه یون فلز، مقدار جاذب، در میزان جذب توسط ریزجلبک اسپیرولینا در حالت‌های خام و اصلاح شده مورد بحث قرار گرفته است. برای انجام هر آزمایش ۳۰ میلی‌لیتر از محلول روی با غلظت اولیه مشخص (در بازه ۵۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به بشر افزوده شده است. pH اولیه محلول نیز به وسیله HCl و NaOH در بازه ۲ تا ۸ تنظیم شده و در هر نمونه ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ گرم ریزجلبک و ریزجلبک اسپیرولینا مغناطیسی اضافه کرده و برای جلوگیری از تبخیر احتمالی، دهانه بشر مسدود شده و سپس بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و با دمای مشخص، تحت عملیات جذب سطحی قرار گرفته و نمونه‌ها در زمان‌های ۳ تا ۱۲۰ دقیقه برای جاذب اسپیرولینا خام و اصلاحی، به منظور تعیین زمان تماس تعادلی مورد آزمایش قرار گرفتند. سرانجام، محلول نهایی صاف شده و جاذب جدا شده و غلظت نهایی آن به کمک جذب اتمی تعیین شد. درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی و میزان جذب در زمان t توسط جاذب مورد استفاده از معادله‌های (۱)، (۲) و (۳) به دست می‌آیند [۲۷، ۲۸].

$$\text{درصد جذب تعادلی} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$



شکل ۹- اثر مقدار جاذب بر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی روی توسط ریزجلبک اسپیرولینا (Sp) و ریزجلبک مغناطیسی (MA)

سطح افزایش یافته و به تبع آن تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس برای برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده افزایش پیدا کرده است، اما با افزایش بیش‌تر جاذب، به علت تراکم جایگاه‌های جذب، افزایش طول مسیر نفوذ، کاهش کلی مساحت سطح در دسترس و در نتیجه سرعت پایین‌تر جذب، تغییر چندانی در بازده جذب رخ نخواهد داد [۳۱]. با توجه به نتیجه‌ها، بیش‌ترین درصد جذب در مقدار بهینه ۰/۰۳ گرم برای جاذب‌های ریزجلبک اسپیرولینا خام و ریزجلبک اسپیرولینا مغناطیسی به ترتیب بیش‌ترین درصد جذب ۸۴/۴۳٪ و ۹۶/۵۶٪ به‌دست آمد. همان‌گونه که از شکل ۸ مربوط به ظرفیت جذب دیده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. در اثر افزودن مقدارهای زیاد جاذب، غلظت یون‌های فلزی بر سطح مؤثر جاذب با غلظت یون‌های فلزی موجود در محلول به تعادل رسیده و نیرو محرکه انتقال جرم و در نتیجه ظرفیت جذب جاذب کاهش یافته است [۳۱].

اثر زمان تماس

از جمله عامل‌های تاثیرگذار و مهم در فرایند جذب زمان تماس می‌باشد. برای بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب، آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر Zn^{2+} و ۰/۱ و مقدار ۰/۰۳ گرم ریزجلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی در pH بهینه و زمان تماس ۳ تا ۱۲۰ دقیقه در دمای ۲۹۳ کلوین صورت پذیرفت و نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

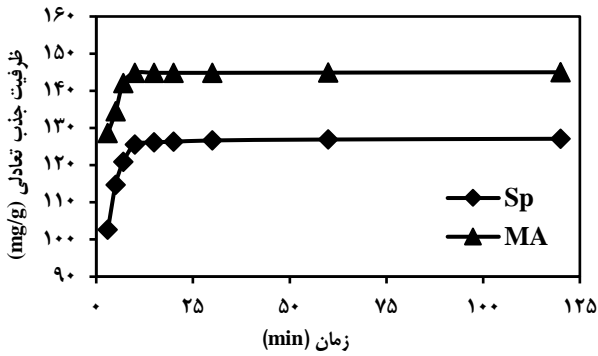
با بررسی نمودارهای شکل ۱۰، نرخ جذب در هر دو جاذب در آغاز تماس محلول با جاذب، زیاد بوده و با گذشت زمان به تدریج کاهش یافته است. با گذشت زمان به تدریج جایگاه‌های فعال سطح جاذب از یون‌های Zn^{2+} اشباع می‌شوند، در نتیجه نیرو محرکه انتقال جرم (اختلاف غلظت Zn^{2+}) کاهش یافته و سرعت جذب کاهش

کاهش غلظت یون H^+ حاضر در محیط و یونیزاسیون گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب‌ها در بازه $pH < 4$ ، و در نتیجه، برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین یون‌های Zn^{2+} و جایگاه‌های اتصال با بار منفی سطح جاذب صورت پذیرفته است. در واقع، با افزایش pH گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل به صورت $-COO^-$ و $-O^-$ حضور دارند، در نتیجه، در این بازه، لیگاندها آزاد بوده تا برهم‌کنش با یون‌های فلزی را افزایش دهند [۲۹،۳۰]. درصد و ظرفیت جذب در pH برابر ۶ با بیش‌ترین مقدار خود رسیده است، در نتیجه pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. بیش‌ترین درصد جذب در pH برابر ۶ برای جاذب‌های ریزجلبک اسپیرولینا و ریزجلبک اسپیرولینا مغناطیسی برابر با ۸۴/۴۳٪ و ۹۶/۵۶٪ درصد بوده است، همچنین، بیش‌ترین ظرفیت جذب برای ریزجلبک اسپیرولینا ۱۲۶/۶۵ mg/g و ریزجلبک اسپیرولینا مغناطیسی ۱۴۴/۸۴ mg/g بوده است.

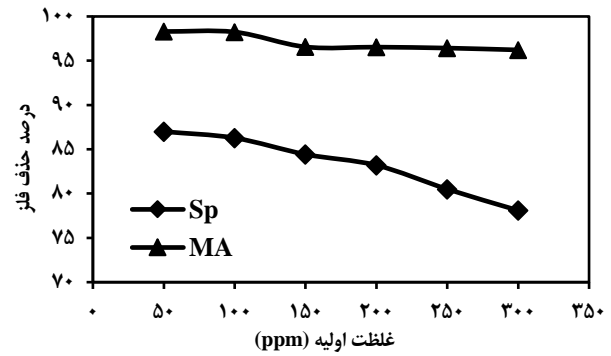
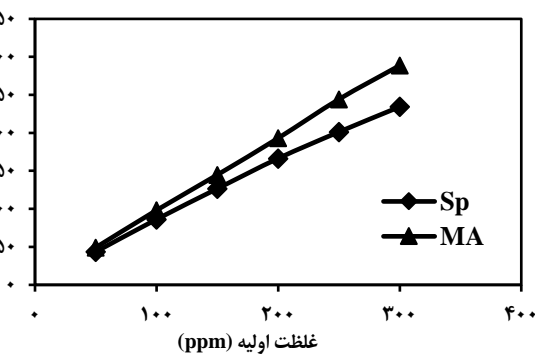
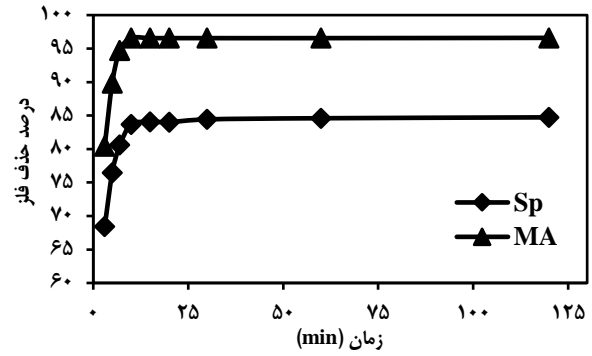
اثر مقدار جاذب

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب در حذف یون Zn^{2+} ، مقدارهای گوناگون جاذب در بازه ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۵ گرم (۰/۰۰۵، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۵ گرم) ریزجلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی در ۳۰ میلی‌لیتر محلول دارای یون روی با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر قرار داده شد. سایر شرایط آزمایش مانند pH، زمان تماس، دور همزن و دما ثابت در نظر گرفته شدند. نتیجه‌های به‌دست آمده از تغییرهای مقدار جاذب‌ها بر درصد و ظرفیت جذب یون روی در شکل (۹) آورده شد.

همان‌گونه که از شکل (۹) مشاهده می‌شود، برای جاذب‌های ریزجلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی از مقدار ۰/۰۳ گرم جاذب، نمودار درصد حذف به مقدار تقریباً ثابتی رسیده است. این پدیده را این‌گونه می‌توان توجیه کرد که، با افزایش مقدار جاذب مساحت



شکل ۱۰- اثر زمان تماس بر درصد حذف جذب تعادلی روی توسط ریزجلبک اسپیرولینا (Sp) و ریزجلبک مغناطیسی (MA)



شکل ۱۱- اثر غلظت اولیه بر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی روی توسط ریزجلبک اسپیرولینا (Sp) و ریزجلبک مغناطیسی (MA)

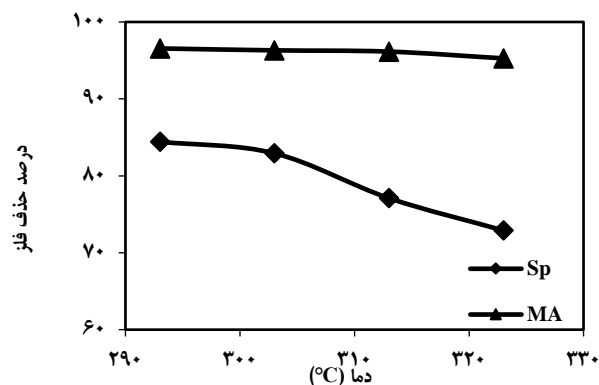
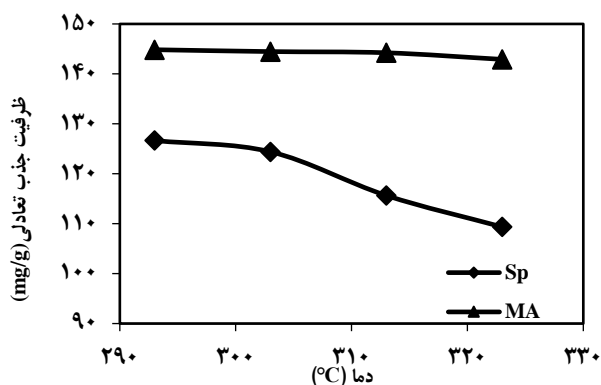
شکل ۱۱ آورده شده است.

با توجه به نمودارهای بررسی تأثیر غلظت اولیه بر درصد حذف، می‌توان دید که در ریزجلبک اسپیرولینا با افزایش غلظت اولیه محلول، به تدریج درصد حذف کاهش یافته است. با توجه به تعریف درصد حذف در واقع این کمیت وضعیت یون‌های Zn^{2+} حذف شده از محلول را بیان می‌کند. از طرفی در کلیه آزمایش‌های مربوط به بررسی اثر غلظت مقدار جذب مورد استفاده، ثابت بوده است، در نتیجه در غلظت‌های پایین هنوز جایگاه‌های فعال جذب اشباع نشده می‌باشند و مقدارهای بیش‌تری از یون‌های Zn^{2+} به واسطه جذب سطحی از محلول حذف می‌شوند. به این ترتیب در نمونه‌های با غلظت بالاتر، هر چند که ممکن است مقدارهای بیش‌تری یون توسط مقدار معین و ثابت جذب جذب شود، ولی به دلیل محدود بودن جایگاه‌های فعال جذب و اشباع شدن جایگاه‌های فعال و مؤثر، مقدارهای بیش‌تری یون در محلول باقی می‌ماند، این امر منجر به کاهش درصد حذف نسبت به غلظت‌های پایین‌تر می‌شود. با توجه به نمودار مربوط به درصد حذف شکل ۱۰، افزایش غلظت اولیه یون‌های Zn^{2+} تأثیر چندانی بر درصد حذف ریزجلبک مغناطیسی نداشته است، که علت آن اشباع نشدن سطح جذب حتی در غلظت‌های بالا می‌باشد.

می‌یابد. سرانجام، با ایجاد تعادل میان یون‌های Zn^{2+} جذب شده توسط جایگاه‌های فعال جذب و یون‌های Zn^{2+} موجود در محلول فرایند جذب پایان می‌یابد، که به این زمان صرف شده از آغاز تا رسیدن به حالت تعادلی، زمان تعادل می‌گویند. زمان تعادل برای ریزجلبک اسپیرولینا حدود ۱۰ دقیقه به دست آمد. کوتاه بودن زمان تعادل می‌تواند به دلیل ساختار دیواره سلولی سیانوباکترها باشد، که همواره دارای لیگاندهای فراوان و تأثیر گذار در ساختار خود می‌باشند. از طرفی جذب توسط سیانوباکترها در دو مرحله جذب سطحی و نفوذ به داخل سلول صورت می‌گیرد، در نتیجه سطح به سرعت اشباع نمی‌شود. سنتز نانوذره‌های مگنتیت بر سطح ریزجلبک اسپیرولینا، باعث افزایش ظرفیت جذب یون‌ها Zn^{2+} توسط ریزجلبک مغناطیسی شده است، به طوری که با گذشت زمان تعادل ۱۰ دقیقه، میزان ظرفیت جذب ریزجلبک اسپیرولینا از $125/5 \text{ mg/g}$ به $144/84 \text{ mg/g}$ افزایش یافت [۳۲].

اثر غلظت اولیه

یکی از عامل‌های مهم و تأثیرگذار در فرایند جذب سطحی، غلظت اولیه یون‌های فلزی موجود در محلول می‌باشد. اثر غلظت اولیه یون Zn^{2+} بر ظرفیت و درصد حذف در دمای 293 کلوین



شکل ۱۲- اثر دما بر درصد جذب روی توسط ریز جلبک اسپیرولینا (Sp) و ریز جلبک مغناطیسی (MA)

اثر دما

غلظت در دماهای گوناگون به دست آمده است. مقدار ثابت تعادل ترمودینامیکی (K_0) با رسم نمودار $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ بر حسب q_e به دست می‌آید. ثابت تعادل برای جاذب (عرض از مبدأ) در جدول ۱ آورده شده است. پس از به دست آوردن ثابت تعادل ترمودینامیکی، تغییرهای انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) طبق معادله (۴) به دست می‌آید. در این معادله R ثابت جهانی گازها $\left(\frac{1}{\text{mol.K}}\right)$ ، T دمای مطلق بر حسب

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_0) \quad (4)$$

تغییرهای آنتروپی (ΔS°) و آنتالپی (ΔH°)، به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار ΔG° بر حسب T مطابق معادله (۵) محاسبه می‌شود. نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده شده است [۳۳].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - (T \times \Delta S^\circ) \quad (5)$$

پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرهای آنتالپی استاندارد (ΔH°)، تغییرهای انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°) و تغییرهای آنتروپی استاندارد (ΔS°) برای جذب یون روی در جدول ۱ گزارش شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود، مقدارهای منفی (ΔG°) برای هر دو جاذب نشان می‌دهد که جذب یون‌های Zn^{2+} بر روی جاذب‌ها یک فرایند امکان‌پذیر و در همان حال خودبه‌خودی است. در جاذب‌های ریز جلبک اسپیرولینا و ریز جلبک اسپیرولینا مغناطیسی همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزایش دما مقدارهای منفی تغییرهای انرژی گیبس کاهش یافته است. این امر نشان‌دهنده نامطلوب بودن افزایش دما برای فرایند جذب یون‌های Zn^{2+} توسط این دو جاذب می‌باشد، در واقع، با افزایش دما پایداری سامانه کاهش یافته است و تمایل برای خودبه‌خودی بودن کاهش پیدا کرده است. همچنین، مقدارهای منفی تغییرهای آنتالپی استاندارد برای ریز جلبک اسپیرولینا و ریز جلبک اسپیرولینا

بررسی اثر دما بر فرایند جذب سطحی از نظر کاربرد عملی این فرایند در شرایط دمایی متفاوت دارای اهمیت می‌باشد. تأثیر دما بر ظرفیت جذب و درصد حذف در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر برای جاذب‌های ریز جلبک اسپیرولینا خام و اصلاح شده با نانو ذره‌های مغناطیسی مگنتیت در شکل ۱۲ آورده شده است.

با توجه به شکل ۱۲ با افزایش دما از ۲۹۳ تا ۳۲۳ کلین درصد حذف و ظرفیت جذب تعادلی یون‌های Zn^{2+} توسط ریز جلبک اسپیرولینا به ترتیب از ۸۴/۴۳٪ به ۷۲/۹٪ و از ۱۲۶/۶۵ mg/g به ۱۰۵/۳۵ mg/g کاهش پیدا کرده است. ممکن است این کاهش به دلیل تأثیر مخرب دما بر دیواره سلولی و ساختار آن بوده باشد. از آنجایی بخش مهمی از دیواره ریز جلبک اسپیرولینا از ترکیب‌های پروتئین ساخته شده است، در اثر افزایش دما، شکست پیوندهای پپتیدی ساختار پروتئین‌ها و دناتوره شدن پروتئین‌ها ساختار سطح جاذب تحت تأثیر قرار گرفته است. در نتیجه کارایی جاذب کاهش یافته است. همان‌گونه که دیده می‌شود، روند کاهشی درصد حذف و ظرفیت جذب در ریز جلبک مغناطیسی بسیار کم‌تر از ریز جلبک خام می‌باشد، به طوری که با افزایش دما از ۲۹۳ تا ۳۲۳ کلین درصد حذف از ۹۶/۵۶٪ به ۹۵/۲۷٪ و ظرفیت جذب از ۱۴۴/۸۴ mg/g به ۱۴۲/۹۰۵ mg/g کاهش پیدا کرده است که این مقدار تغییر محسوسی را در اثر افزایش دما ایجاد نمی‌نماید. علت این امر می‌تواند به دلیل نانو ذره‌های مگنتیت سنتز شده بر روی سطح ریز جلبک و افزایش مقاومت آن در برابر افزایش دما بوده باشد.

بررسی ترمودینامیک جذب سطحی

مطالعه‌های ترمودینامیکی به منظور درک ماهیت فرایند جذب اهمیت دارد. داده‌های ترمودینامیکی از داده‌های مربوط به اثر

جدول ۳- ثوابت تعادل ترمودینامیکی توسط ریزجلیک اسپیرولینا و ریزجلیک مغناطیسی

ریزجلیک مغناطیسی				ریزجلیک اسپیرولینا				نوع جاذب
۳۲۳	۳۱۳	۳۰۳	۲۹۳	۳۲۳	۳۱۳	۳۰۳	۲۹۳	دما (K)
۳/۴۷	۳/۷	۳/۹۷	۴/۱۷	۱/۷۳	۱/۷۸	۱/۹۸	۲/۰۹۷	K_o
-۳۳۴۷/۹۶	-۳۴۱۱/۵۳	-۳۴۷۶/۳۵	-۳۴۸۰/۷۴	-۱۴۸۶/۰۲	-۱۵۱۳/۷۸	-۱۷۲۶/۴۰	-۱۷۹۷/۷۱	ΔG^o (J/mol)
-۴۸۵۵/۷				-۵۲۱۰/۲				ΔH^o (J/mol)
-۴/۶۳				-۱۱/۶۱				ΔS^o (J/mol.k)

جدول ۴- پارامترهای مدل‌های هم‌دماهای جذب روی توسط ریزجلیک اسپیرولینا

هم‌دما تمکین			هم‌دما فروندلیچ			هم‌دما لانگمویر			
b_T	A_T	R^2	$1/n$	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۸۳/۱۷۴	۰/۲۲۶۵	۰/۹۸۳۰	۰/۷۳۰۹	۱۱/۶۳۳۲	۰/۹۸۳۹	۲۵۰۰	۰/۰۲۱۶	۰/۴۸۰۷	۰/۹۸۲۳

جدول ۵- پارامترهای مدل‌های هم‌دماهای جذب روی توسط ریزجلیک مغناطیسی

هم‌دما تمکین			هم‌دما فروندلیچ			هم‌دما لانگمویر			
b_T	A_T	R^2	$1/n$	k_f	R^2	q_{max}	b_L	R_L	R^2
۷۵/۶۱۸	۰/۴۵۷۷	۰/۸۷۸۵	۶۹/۹۲	۵۱/۵۷	۰/۹۵۱۴	۳۵۷/۱۴۲۸	۰/۱۱۰۸	۰/۱۵۲۹	۰/۹۸۴۲

مغناطیسی با ضریب همبستگی ۰/۹۸۴۲ بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی دارا بودند. با توجه به نتیجه‌های موجود در جدول‌های ۲ و ۳، بازه R_L برای هر دو جاذب مقدارهای کم‌تر از یک می‌باشد، که این نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب در بازه غلظتی مورد مطالعه است. مقدارهای k_f و n در مدل فروندلیچ بیانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند. همان‌گونه که دیده می‌شود، مقدارهای این پارامترها پس از اصلاح برای جاذب ریزجلیک اسپیرولینا مغناطیسی بیش‌تر از حالت خام آن است، که این امر نشان‌دهنده تأثیر مثبت سنتز ذره‌های مگنتیت بر توانایی جذب جاذب است. بیشینه ظرفیت جذب برای ریزجلیک اسپیرولینا مطابق با مدل فروندلیچ است، که فرض بر این اساس است که جذب چند لایه‌ای روی سطوح ناهمگن یا سطوحی با جایگاه‌های فعال متفاوت از نظر انرژی و میل ترکیبی با جذب شونده صورت می‌گیرد.

بررسی سینتیک جذب سطحی

مطالعه سینتیک جذب سطحی، اطلاعاتی را در مورد سازوکار کنترل‌کننده فرایند جذب و عملکرد جاذب مورد استفاده در اختیار ما قرار می‌دهد [۳۶]. مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و سینتیک نفوذ درون‌ذره‌ای برای جذب یون روی توسط ریزجلیک اسپیرولینا خام و مغناطیسی، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده از این بررسی در جدول‌های ۶ تا ۹ گزارش شده است.

مغناطیسی نشان‌دهنده گرماده بودن فرایند جذب توسط این دو جاذب می‌باشد. همان‌گونه که در بررسی روند تغییرهای انرژی گیس استاندارد این دو سامانه گفته شد، افزایش دما اثر ناخواسته در فرایند جذب این دو جاذب داشته است که تصدیق بر گرماده بودن فرایند جذب در این دو سامانه می‌باشد. یاو و همکاران گزارش نموده‌اند که آنتالپی جذب فیزیکی، کم‌تر از 40 kJ/mol می‌باشد [۳۴]. بنابراین مقدارهای به‌دست آمده برای تغییرهای آنتالپی جذب یون‌های Zn^{2+} نشان‌دهنده چیره بودن فرایند جذب فیزیکی می‌باشد.

بررسی هم‌دماهای جذب سطحی

هم‌دماهای جذب سطحی اطلاعاتی در مورد ظرفیت جذب جاذب، چگونگی توزیع مولکول‌های جذب‌شده، مطلوب بودن فرایند جذب، فیزیکی یا شیمیایی بودن فرایند جذب را فراهم می‌آورند [۳۵]. در این پژوهش دو مدل هم‌دما جذب لانگمویر و فروندلیچ برای تحلیل جذب یون روی، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتیجه‌های این مطالعه در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شده است.

نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز هم‌دماها در جدول‌های ۴ و ۵ آورده شده است. با مقایسه ضریب‌های همبستگی برای جاذب‌ها، بین مدل‌های مورد بررسی هم‌دمای مناسب انتخاب شد، با توجه به نتیجه‌ها، هم‌دمای فروندلیچ برای ریزجلیک خام با ضریب همبستگی ۰/۹۸۳۹ و لانگمویر برای ریزجلیک اسپیرولینا

جدول ۶- ثابت‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم جذب روی توسط ریز جلبک خام

سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول		
q_e	k_p	R^2	q_e	k_1	R^2
۱۲۸/۲۰۵۱	۰/۰۲۱۷	۱	۷/۹۳۶	۰/۰۷۴۶	۰/۷۰۲۴

جدول ۷- ثابت‌های سینتیک مدل نفوذ درون ذره‌ای جذب روی توسط ریز جلبک خام

مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله سوم (تعادل)			مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله دوم (نفوذ درون ذره‌ای)			مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله اول (نفوذ فیلمی)		
C	k_p	R^2	C	k_p	R^2	C	k_p	R^2
۱۲۶/۲۳	۰/۰۸۰۸	۰/۹۷۳۷	۱۲۳/۶	۰/۶۱۷۹	۰/۹۴۷۲	۶۸/۲۴۷	۲۰/۱۷۹	۰/۹۸۴۶

جدول ۸- ثابت‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم جذب روی توسط ریز جلبک مغناطیسی

سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول		
q_e	k_p	R^2	q_e	k_1	R^2
۱۴۴/۹۲۷۵	۰/۰۳۱۷	۱	۲/۸۸۲۹	۰/۰۷۴۶	۰/۴۲۰۲

جدول ۹- ثابت‌های سینتیک مدل نفوذ درون ذره‌ای جذب روی توسط ریز جلبک مغناطیسی

مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله سوم (تعادل)			مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله دوم (نفوذ درون ذره‌ای)			مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله اول (نفوذ فیلمی)		
C	k_p	R^2	C	k_p	R^2	C	k_p	R^2
۱۴۴/۷۵	۰/۰۲۱۳	۰/۹۱۴۴	۸۰/۱۸۶	۲۳/۶۸۷	۰/۹۸۸۴	-	-	-

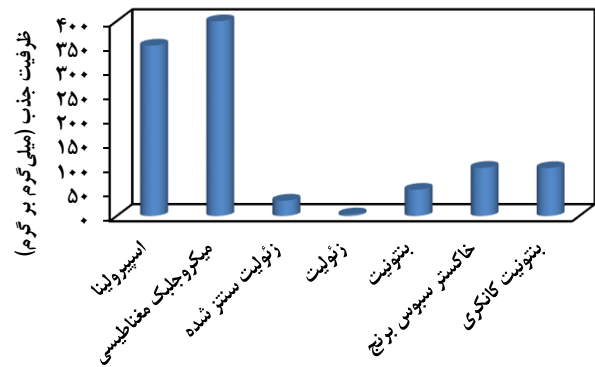
نمودار نفوذ درون ذره‌ای به دو قسمت تبدیل شده است. که این امر می‌تواند به دلیل افزایش فعالیت سطح و جایگاه‌های فعال سطحی بوده باشد، که در نتیجه جاذب، به سرعت به تعادل رسیده است.

نتیجه‌گیری

با بررسی عامل‌های تأثیرگذار، دیده شد که عامل pH تأثیر مهمی بر درصد حذف و ظرفیت جاذب دارد. pH بهینه برای جذب یون‌های روی، pH برابر با ۶ است. نتیجه‌های بررسی مقدار جاذب نشان داد، که مقدار جاذب بهینه برای ریز جلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی ۰/۰۳ گرم (در ۳۰ میلی لیتر) می‌باشد. همچنین، با بررسی مدل‌های سینتیک دیده شد که سینتیک حاکم بر فرایند جذب، مدل شبه درجه دوم می‌باشد. با بررسی مدل‌های هم‌دمای تعادلی مربوط به سامانه جذب و با توجه به ضریب‌های همبستگی، دیده شد که فرایند جذب یون‌های روی توسط ریز جلبک اسپیرولینا و ریز جلبک اسپیرولینا مغناطیسی از مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر پیروی نمودند. از جمله پارامترهای تأثیرگذار دیگر در فرایند جذب یون‌های روی توسط این دو جاذب، عامل دما بوده است. البته این تأثیر منفی بر روی ریز جلبک اسپیرولینا مغناطیسی کم‌تر بوده است، که نشان‌دهنده کارایی بهتر جاذب سنتز شده در دماهای

با مقایسه ضریب‌های همبستگی مدل‌های سینتیک نام برده شده مربوط به جاذب‌های ریز جلبک اسپیرولینا خام و مغناطیسی، مدل سینتیک شبه درجه دوم با بالاترین مقدار برازش برای همه جاذب‌ها بهترین مطابقت را با داده‌های آزمایشگاهی داشته است. در مدل شبه درجه دوم، مرحله محدودکننده سرعت جذب سطحی، جذب شیمیایی می‌باشد، که در آن حذف یون از محلول به علت فعالیت‌های فیزیکی شیمیایی بین دو فاز بوده است [۳۷]. با بررسی نتیجه‌های مدل نفوذ درون ذره‌ای برای جاذب‌های ریز جلبک اسپیرولینا، مشاهده می‌شود که نمودار نفوذ درون ذره‌ای قابل تقسیم به سه بخش بوده است، که به معنای سه مرحله‌ای بودن فرایند جذب یون‌های Zn^{2+} توسط این دو جاذب است. همان‌گونه که از جدول (۵) مشاهده می‌شود، در ریز جلبک اسپیرولینا سرعت مرحله نفوذ فیلمی بسیار بالاتر از مرحله نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد، در نتیجه سرعت فرایند جذب توسط این جاذب بیش‌تر تحت تأثیر مرحله‌ی نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد. با سنتز ذره‌های مگنتیت بر روی سطح ریز جلبک اسپیرولینا و افزایش فعالیت سطحی جاذب، مرحله نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل‌کننده‌ی سرعت فرایند جذب یون‌های روی شده است. همچنین، پس از سنتز ذره‌های مگنتیت بر روی ریز جلبک اسپیرولینا و جذب با استفاده از این جاذب،

بالا می‌باشد. همان‌گونه که از شکل ۱۳ دیده می‌شود، با مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌هایی که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفتند و نتیجه‌های به‌دست آمده از مطالعه‌های پیشین، می‌توان نتیجه گرفت، جاذب‌های مورد مطالعه در پژوهش حاضر، از توانایی بالایی در حذف یون‌های روی از محلول آبی برخوردار بوده‌اند.



شکل ۱۳ - مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد مطالعه در پژوهش حاضر و مطالعه‌های پیشین

تاریخ دریافت: ۱۴/۰۵/۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۲/۰۸/۱۳۹۹

مراجع

- [1] Malamis S., Katsou E., Haralambous K.J., *Study of Ni (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) Removal Using Sludge and Minerals Followed by MF/UF, Water, Air, & Soil Pollution*, **218(1-4)**: 81-92, (2011).
- [2] Dimirkou A., *Uptake of Zn²⁺ Ions by a Fully Iron-Exchanged Clinoptilolite. Case Study of Heavily Contaminated Drinking Water Samples*, *Water Research*, **41(12)**: 2763-2773, (2007).
- [3] Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M., *Biosorption of Heavy Metal Ions Using Wheat based Biosorbents—A Review of the Recent Literature*, *Bioresource Technology*, **101(14)**: 5043-5053, (2010).
- [۴] قنادزاده گیلانی ح.، معصومی ح.، حقیقی پور ث.، بررسی جذب سطحی فسفریک اسید از محیط آبی توسط جاذب‌های طبیعی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۱)**: ۱۷۵ تا ۱۹۲ (۱۴۰۱).
- [۵] معصومی ح.، ردایی س.، قنادزاده گیلانی ح.، بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی در حذف منیزیم از محلول‌های آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۰(۴)**: ۵۵ تا ۷۳ (۱۴۰۰).
- [6] Saravanane R., Sundararajan T., Reddy S.S., *Chemically Modified Low Cost Treatment for Heavy Metal Effluent Management*, *Environmental Management and Health*, **12(2)**: 215-224 (2001).
- [7] Erdem E., Karapinar N., Donat R., *The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280(2)**: 309-314 (2004).
- [۸] معصومی ح.، قنادزاده گیلانی ح.، اثر نمک‌های فسفات در استخراج اسید مالیک توسط سامانه دو فاز آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۴)**: ۱۶۷ تا ۱۷۵ (۱۳۹۹).
- [9] Matlock M.M., Howerton B.S., Atwood D.A., *Chemical Precipitation of Heavy Metals from Acid Mine Drainage*, *Water Research*, **36(19)**: 4757-4764 (2002).
- [10] Hunsom M., Pruksathorn K., Damronglerd S., Vergnes H., Duverneuil P., *Electrochemical Treatment of Heavy Metals (Cu²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺) from Industrial Effluent and Modeling of Copper Reduction*, *Water Research*, **39(4)**: 610-616 (2005).

- [11] Maturana H.A., Perič I.M., Rivas B.L., Pooley S.A., [Interaction of Heavy Metal Ions with an Ion Exchange Resin Obtained from a Natural Polyelectrolyte](#), *Polymer Bulletin*, **67(4)**: 669-676 (2011).
- [12] Juang R.-S., Huang H.-L., [Mechanistic Analysis of Solvent Extraction of Heavy Metals in Membrane Contactors](#), *Journal of Membrane Science*, **213(1-2)**: 125-135 (2003).
- [13] Chen S., Chen W., Shih C., [Heavy Metal Removal from Wastewater using Zero-Valent Iron Nanoparticles](#), *Water Science and Technology*, **58(10)**: 1947-1954 (2008).
- [14] Muthukrishnan M., Guha B., [Heavy Metal Separation by using Surface Modified Nanofiltration Membrane](#), *Desalination*, **200(1-3)**: 351-353 (2006).
- [15] Ma X., et al., [Adsorption of Heavy Metal Ions using Hierarchical CaCO₃-Maltose Meso/Macroporous Hybrid Materials: Adsorption Isotherms and Kinetic Studies](#), *Journal of Hazardous Materials*, **209**: 467-477 (2012).
- [16] Sepehrian H., Ahmadi S., Waqif-Husain S., Faghihian H., Alighanbari H., [Adsorption Studies of Heavy Metal Ions on Mesoporous Aluminosilicate, Novel Cation Exchanger](#), *Journal of Hazardous Materials*, **176(1-3)**: 252-256 (2010).
- [17] Shin K.-Y., Hong J.-Y., Jang J., [Heavy Metal Ion Adsorption Behavior in Nitrogen-Doped Magnetic Carbon Nanoparticles: Isotherms and Kinetic Study](#), *Journal of Hazardous Materials*, **190(1-3)**: 36-44 (2011).
- [18] Shen L., et al., [A high-Efficiency Fe₂O₃@ Microalgae Composite for Heavy Metal Removal from Aqueous Solution](#), *Journal of Water Process Engineering*, **33**: 101026 (2020).
- [19] Shammam M., et al., [Bioinspired Electrospun Hybrid Nanofibers based on Biomass Templated within Polymeric Matrix for Metal Removal from Wastewater](#), *Polymer Bulletin*, **77**: 3207-3222 (2019).
- [20] Shao W., Ebaid R., Abomohra A. E.-F., Shahen M., [Enhancement of Spirulina Biomass Production and Cadmium Biosorption using Combined Static Magnetic Field](#), *Bioresource Technology*, **265**: 163-169 (2018).
- [21] Javadian H., Ahmadi M., Ghiasvand M., Kahrizi S., Katal R., [Removal of Cr \(VI\) by Modified Brown Algae Sargassum Bevanom from Aqueous Solution and Industrial Wastewater](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44(6)**: 977-989 (2013).
- [22] Kumar P., Mahato D.K., Kamle M., Mohanta T.K., Kang S.G., [Aflatoxins: A Global Concern for Food Safety, Human Health and their Management](#), *Frontiers in Microbiology*, **7**: 02170 (2017).
- [23] Wolters K., "Agent Facts", St. Louis MO: Health INC, California, (2012).
- [24] Vonshak A., [Spirulina Platensis Arthrospira: Physiology, Cell-Biology and Biotechnology](#), CRC Press, 295-296 (1997).
- [25] Huang S.-H., Chen D.-H., [Rapid Removal of Heavy Metal Cations and Anions from Aqueous Solutions by an Amino-Functionalized Magnetic Nano-Adsorbent](#), *Journal of Hazardous Materials*, **163(1)**: 174-179 (2009).

- [26] Faghihian H., Moayed M., Firooz A., Iravani M., [Synthesis of a Novel Magnetic Zeolite Nanocomposite for Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **393**: 445-451 (2013).
- [27] Huang Y., Ma X., Liang G., Yan H., [Adsorption of Phenol with Modified Rectorite from Aqueous Solution](#), *Chemical Engineering Journal*, **141(1-3)**: 1-8 (2008).
- [28] Chaouati N., Soualah A., Chater M., [Adsorption of PHenol from Aqueous Solution onto Zeolites Y Modified by Silylation](#), *Comptes Rendus Chimie*, **16(3)**: 222-228 (2013).
- [29] Kaşgöz H., Durmuş A., Kaşgöz A., [Enhanced Swelling and Adsorption Properties of AAm-AMPSNa/clay Hydrogel Nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal](#), *Polymers for Advanced Technologies*, **19(3)**: 213-220 (2008).
- [30] Wang L., Zhang J., Wang A., [Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Chitosan-g-Poly \(Acrylic Acid\)/Attapulgit Composite](#), *Desalination*, **266(1-3)**: 33-39 (2011).
- [۳۱] سلیمی بنی س.، کوهی دهکردی م.، "کاربرد ریزجلبک‌ها در بیوتکنولوژی"، دومین همایش بین‌المللی و پنجمین همایش ملی پژوهش‌های محیط زیست و کشاورزی ایران، (۱۳۹۴).
- [32] Bates S.S., Tessier A., Campbell P.G., Buffle J., [Zinc Adsorption and Transport by Chlamydomonas Varuiabilis and Scenedesmus Subspicatus \(Chlorophyceae\) Grown in Semicontinuous Culture 1](#), *Journal of Phycology*, **18(4)**: 521-529 (1982).
- [33] Liu Q.-S., Zheng T., Wang P., Jiang J.-P., Li N., [Adsorption Isotherm, Kinetic and Mechanism Studies of some Substituted PHenols on Activated Carbon Fibers](#), *Chemical Engineering Journal*, **157(2-3)**: 348-356 (2010).
- [34] Yao Y., Xu F., Chen M., Xu Z., Zhu Z., [Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes](#), *Bioresource Technology*, **101(9)**: 3040-3046 (2010).
- [35] Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot P.-M., Crini G., [Cationized Starch-based Material as a New Ion-Exchanger Adsorbent for the Removal of CI Acid Blue 25 from Aqueous Solutions](#), *Bioresource Technology*, **99(16)**: 7573-7586 (2008).
- [36] Yuh-Shan H., [Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions](#), *Scientometrics*, **599(1)**: 171-177 (2004).
- [37] Wu F.-C., Tseng R.-L., Huang S.-C., Juang R.-S., [Characteristics of Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Liquid-PHase Adsorption: a Mini-Review](#), *Chemical Engineering Journal*, **151(1-3)**: 1-9 (2009).