

ظرفیت جلبک قرمز *Gracilaria* برای جذب زیستی کادمیوم: مطالعه هم‌دمایی و روش سطح پاسخ

محمود نیاد^{۱*}، زینت عبداللهی^۲

۱- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران، پست الکترونیکی: maniad@pgu.ac.ir
۲- دانش آموزخته کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران، پست الکترونیکی: chemistry.life@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۷/۵/۳

* نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۱۸

چکیده

هدف از این مطالعه، حذف فلز کادمیوم توسط جلبک قرمز گراسیلاریا به عنوان زیست توده است. تاثیر متغیرهای مستقل بر جذب زیستی یون کادمیوم توسط زیست توده جلبک قرمز گراسیلاریا ارزیابی شدند. همچنین داده‌های آزمایشگاهی نیز در دو الگوی هم‌دمایی متداول، یعنی الگوی لانگمویر و فروندلیچ، ارزیابی شدند. طراحی آزمایش برای ارزیابی اثرات متقابل شاخص‌های pH، زمان تماس، دما، مقدار زیست توده و غلظت اولیه فلز انجام شد. الگوی باکس-بهینکن (Box-Behnken) در روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی داده‌های آزمایشگاهی در نرم افزار Minitab، نسخه ۱۸ مورد استفاده قرار گرفت. پنج شاخص مورد نظر در یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم انطباق داده شدند و یک معادله ریاضی بدست آمد. اهمیت ضرایب در معادله چند جمله‌ای درجه دوم، به وسیله آزمایش t- و مقدار p- ارزیابی آماری شدند. شرایط بهینه در pH برابر با ۸، غلظت اولیه کادمیوم برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۳۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار زیست توده برابر با ۵ میلی‌گرم و زمان تماس ۴۰ دقیقه بودند. در این شرایط مقدار جذب محاسبه شده (۶۸/۸۷۸ میلی‌گرم بر گرم) با مقدار تجربی بدست آمده (۶۸/۲۵۶ میلی‌گرم بر گرم) مطابقت خوبی داشت. در نهایت معادله تصحیح شده برای پیشگویی جذب در هر حالت قابل استفاده است.

کلمات کلیدی: جذب زیستی، جلبک قرمز گراسیلاریا، روش سطح پاسخ، الگوی هم‌دمایی.

۱. مقدمه

صنعتی، کادمیوم کاربردهای گسترده‌ای به عنوان پوشش مقاوم، در معدن کاری و در تهیه سرامیک دارد و از نظر پزشکی، سمیت بالای کادمیوم، خسارت‌های جدی به مغز، جگر سفید، جگر سیاه، کلیه، سلول‌های قرمز خون و پلاکت‌ها می‌آورد (Barka et al., 2010; Chang et al., 2012).

برای حذف فلزات سنگین، روش‌های مختلفی وجود دارد که برخی از روش‌های حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی عبارتند از: تشکیل رسوب، به ویژه تشکیل رسوب‌های نامحلول هیدروکسیدی و سولفیدی با فلزات سنگین (Fu and Wang,

موضوع محیط‌زیست یکی از ضرورت‌های اساسی در مباحث ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی است که منبع اصلی آلودگی محیط‌زیست فلزات سنگین و رنگ‌ها هستند. از بین بردن منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست یکی از اولویت‌های پژوهشی قلمداد می‌گردد. هدف از این پژوهش حذف کادمیوم به عنوان یکی از فلزات سنگین و منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست است. جذب کادمیوم از دو دیدگاه صنعتی و پزشکی حایز اهمیت است. از نظر

لیتر در زمان تماس ۲۴۰ دقیقه بین جذب و کادمیوم به عنوان بهترین شرایط جذب زیستی بدست آمد.

Patrón-Prado و همکاران (۲۰۱۰)، مقدار جذب زیستی کادمیوم و مس را توسط جلبک قهوه‌ای سارگاسوم سینیکولا^۶ مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمایش نشان داد که با وجود این که توانایی حذف مس همچنان بالا بود (از ۸۹٪ به ۸۰٪)، اما توانایی حذف کادمیوم به طور قابل توجهی (از ۸۱٪ تا ۵٪) کاهش یافت.

Montazer-Rahmati و همکاران (۲۰۱۱) به بررسی حذف زیستی کادمیوم (II)، نیکل (II) و سرب (II) توسط جنیدین جلبک دریایی پرداختند. اثر pH، زمان تماس، غلظت توده، مقدار زیست توده و غلظت عناصر اولیه در روند حذف بررسی شدند و شرایط مطلوب جذب هر فلز سنگین معرفی شدند. داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از برخی هم‌دمای متداول دو شاخصی و سه شاخصی برآزش شدند. سینتیک جذب با استفاده از الگوهای شبه درجه اول و شبه درجه دوم مطالعه شد.

Niad و همکاران (۲۰۱۴)، جذب زیستی مس (II) را توسط جلبک قهوه‌ای سارگاسوم آنگاستیفولیوم سی آگارد^۷ بررسی نمودند و همچنین اثر شاخص‌هایی مانند غلظت اولیه یون مس، دما، pH، مقدار زیست توده جذب زیستی مس (II) مورد بررسی قرار گرفتند. از طرف دیگر داده‌های آزمایشگاهی با الگوهای هم‌دمایی لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند. سینتیک جذب از نوع شبه درجه دوم بود. روش سطح پاسخ برای بدست آوردن شرایط مطلوب استفاده شد و شرایط بیشینه جذب در pH برابر با ۶، درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت زیست توده ۰٫۴ گرم بر لیتر و غلظت یون مس ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد.

هدف از این پژوهش، بررسی جذب زیستی یون کادمیوم از محلول‌های آبی توسط جلبک گراسیلاریا به عنوان گونه بومی سواحل خلیج فارس است.

۲. مواد و روش‌ها

در این کار پژوهشی مواد شیمیایی مورد نیاز که شامل سدیم هیدروکسید، کادمیوم استات دو آب، پتاسیم برمید و هیدروژن کلرید بودند، از شرکت مرک تهیه شدند. در این کار از دستگاه

(2011). تبادل یون، که در آن دو یون مختلف، جایگزین یکدیگر می‌شوند. فن‌آوری غشایی، که به کمک فرآیندهای شبیه اسمز معکوس، جداسازی محلول‌های شامل فلزات سنگین صورت می‌گیرد (Wagner, 2000). جذب سطحی، که فلز سنگین به کمک برهم کنش فیزیکی از نوع نیروهای واندروالس که برخی اوقات برگشت پذیر نیز است، حذف می‌شود (Fu and Wang, 2011). تصفیه الکتروشیمیایی که در آن، یون‌های فلزی روی سطح کاتد قرار گرفته و به صورت عنصری بازیابی می‌شوند (Fu and Wang, 2011).

استفاده از مواد زیستی موضوع حائز اهمیتی است. زیرا این روش مزایایی را ارائه می‌دهد که شامل مواردی از جمله کاهش حجم مواد شیمیایی، بهره‌وری بالا در پساب‌های بسیار رقیق، امکان استفاده مجدد از زیست توده، هزینه کم، امکان بازیابی فلز، عملکرد گزینشی جذب، قابلیت جدا کردن مقادیر قابل توجهی از فلز، سرعت رشد بالای برخی جاذب‌ها نظیر جلبک‌ها هستند (Çabuk et al., 2006; Öztürk, 2007). از عوامل مؤثر بر جذب زیستی، مقدار pH، غلظت زیست توده و دما را می‌توان نام برد.

مطالعات گسترده‌ای در زمینه جذب زیستی صورت گرفته است که در این زمینه می‌توان به کارهای پژوهشی زیر اشاره نمود. Sari و Tuzen (۲۰۰۸) به مطالعه ویژگی جذب زیستی کادمیوم توسط جلبک قرمز سرامیوم ویرگاتوم^۱ پرداختند و شاخص‌های تجربی مؤثر بر فرآیند جذب زیستی مانند pH، زمان تماس مقدار زیست توده و درجه حرارت را مورد مطالعه قرار دادند. برای توصیف هم‌دمایی، از الگوهای لانگمویر^۲، فروندلیچ^۳ و دابینین-راداشکویچ^۴ استفاده نمودند و شاخص‌های ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد را محاسبه کردند و سینتیک جذب را از نوع درجه دو گزارش نمودند.

Ghorbani و همکاران (۲۰۰۸) بهینه‌سازی فرآیند جذب زیستی کادمیوم را توسط مخمر ساکارویس سرویسیه^۵ بر اساس سه شاخص مستقل (pH، غلظت اولیه کادمیم، مقدار ساکارومیس سرویسیه) مطالعه نمودند. pH اولیه برابر با ۵، غلظت یون کادمیوم برابر با ۱۹ میلی‌گرم در لیتر و مقدار جاذب ۳/۸ گرم در

¹ *Ceramium virgatum*

² Langmuir

³ Freundlich

⁴ Dubinin-Radushkevich

⁵ *Saccharomyces cerevisiae*

⁶ *Sargassum sinicola*

⁷ *Sargassum angustifolium* C. Agardh phaeophyceae

و بررسی مقادیر ضریب همبستگی انجام گرفت. از نرم‌افزار Minitab، نسخه ۱۸ در جعبه ابزار Statistical برای طراحی آزمایش تحقیق در مورد شرایط بهینه برای حذف کادمیوم بر اساس پنج شاخص pH، زمان تماس، دما، غلظت اولیه فلز و مقدار جذب استفاده شد و شرایط بهینه در روش پاسخ‌گویی سطحی (RSM) بدست آمد.

۳. نتایج و بحث

ابتدا جذب زیستی یون کادمیوم توسط زیست‌توده جلبک قرمز گراسیلاریا برای بررسی تاثیر تک شاخص‌های pH، مقدار زیست توده و دمای محلول بر مقدار جذب با ثابت نگهداشتن بقیه شاخص‌های دیگر در نظر گرفته شد. سپس هم‌دمایی جذب زیستی یون کادمیوم توسط زیست‌توده جلبک قرمز گراسیلاریا مطالعه شد. به کمک طراحی آزمایش برای ارزیابی اثرات متقابل شاخص‌های pH، زمان تماس، دما، مقدار زیست‌توده و غلظت اولیه یک معادله چند جمله‌ای درجه دو بدست آمد که برای پیشگویی جذب در هر حالت قابل استفاده است.

میزان جذب: میزان جذب، q_e ، برحسب میلی‌گرم بر گرم از معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{1000w} \quad \text{معادله ۱}$$

که در این معادله C_i (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت اولیه یون فلز در محلول، C_e (میلی‌گرم بر لیتر) غلظت نهایی یون فلز در محلول، V (میلی‌لیتر) حجم محلول و W (گرم) جرم جلبک است (Reddad et al., 2002).

۳-۱- تاثیر عامل‌های مختلف بر جذب زیستی فلز کادمیوم

۳-۱-۱- تاثیر pH

برای بررسی تاثیر pH، میزان جذب یون فلزی کادمیوم توسط جلبک قرمز گراسیلاریا در چندین pH اندازه‌گیری شد که تغییرات آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش pH، مقدار جذب کاهش می‌یابد. جذب در جلبک‌ها از طریق گروه‌های عاملی موجود در سطح دیواره سلولی آن‌ها یعنی گروه‌های نظیر

جذب اتمی contraAA300 برای اندازه‌گیری جذب استفاده گردید.

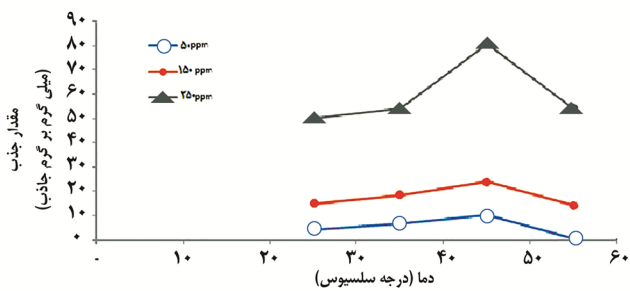
برای تهیه جذب، از جلبک قرمز گراسیلاریا استفاده شد. این جلبک، در فروردین‌ماه و اردیبهشت‌ماه سال ۱۳۹۲ از سواحل بوشهر جمع‌آوری گردید. جلبک‌های جمع‌آوری شده، با آب دو بار تقطیر شسته شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردیدند. سپس به دلیل نمک فراوان روی جلبک، بار دیگر با آب دو بار تقطیر شسته شدند و بعد از کمی خشک شدن در دمای اتاق، در آن دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک گردیدند. پس از آن توسط خردکن، پودر شدند و از کاغذ صافی عبور داده شدند تا به صورت ذرات یکنواخت درآیند. در نهایت در ظروف شیشه‌ای، دور از نور خورشید، نگهداری شدند (Bahadir et al., 2007).

ابتدا با توزین مقدار مشخصی از نمک کادمیوم استات در آب دو بار تقطیر محلول‌های استاندارد با غلظت‌های ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm در بالن حجم‌سنجی ۱۰۰۰ میلی‌لیتری تهیه شدند و سپس به کمک این محلول‌های استاندارد در ظروف ۲۵ میلی‌لیتری محلول‌هایی با غلظت ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵، ۲/۰ و ۳/۰ ppm تهیه شدند و سپس محلول‌های مورد نظر به روش شعله و به کمک دستگاه Varian, Spectra AA200 اندازه‌گیری شدند. تاثیر مجزای مقدار pH بر جذب زیستی با اندازه‌گیری جذب کادمیوم در pH های مختلف (۲/۵، ۳/۵، ۴/۵، ۵/۵، ۶/۵، ۷/۲ و ۸) بررسی شد و تغییر pHها با اضافه کردن محلول‌های اسید هیدروکلریک و سود سوزآور به محلول اصلی انجام شدند (Özer and Özer, ۲۰۰۳). تاثیر مجزای مقدار غلظت زیست‌توده بر جذب زیستی با اندازه‌گیری جذب کادمیوم در مقادیر مختلف برحسب میلی‌گرم از زیست‌توده (۰/۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴) انجام شد. همچنین تاثیر مجزای مقدار دما بر جذب زیستی با اندازه‌گیری جذب کادمیوم در دماهای مختلف (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد) بررسی شد. قابلیت انطباق دو الگوی هم‌دمایی لانگمیر و فروندلیچ بر جذب زیستی با مقایسه‌ی ضریب همبستگی برای نمودارهای مربوطه بررسی شدند و به روش اندازه‌گیری سطح پاسخ، تاثیر هم‌زمان دما، pH، غلظت اولیه یون فلز، زمان و غلظت جذب بررسی شد و معادله چندجمله‌ای برای پیشگویی مقدار جذب از بین تمام حالت‌های تاثیر هم‌زمان عوامل گوناگون بر جذب به کمک ۳۲ آزمایش بر اساس نمودار گوسی بدست آمد. تجزیه و تحلیل داده‌ها در نرم‌افزار اکسل، نسخه ۲۰۱۶

تداخل میان مکان‌های پیوند می‌شود (Gadd and White, 1989). همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در ابتدا با افزایش مقدار جذب در غلظت‌های یون فلزی مورد مطالعه، میزان جذب افزایش می‌یابد اما بعد از غلظت ۰/۲ میلی‌گرم از جذب، میزان جذب کاهش می‌یابد و این را می‌توان به عنوان تجمع جزئی زیست‌توده در غلظت‌های بالا و کاهش محل‌های فعال دانست.

۳-۱-۳ تاثیر دما

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تأثیر دما برای سه غلظت اولیه مختلف ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون فلزی و pH برابر با ۲/۵ و مقدار جذب ۰/۲ میلی‌گرم بررسی شد. همچنین در این تأثیر دما، چهار دمای مختلف ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس بررسی شدند که بیشترین جذب در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد.



شکل ۳: اثر دما بر جذب یون فلزی کادمیوم توسط جلبک قرمز گراسیلاریا

دما از عوامل تأثیرگذار بر جذب است که باعث تغییر تحرک فلز می‌شود و در نتیجه تعداد برخوردها با سطح جذب را تغییر می‌دهد. ولی از آنجایی که نوع پیوند به وجود آمده و اندروالسی است، این تغییرات جذب تا دمای خاصی ادامه می‌یابد، زیرا این پیوندها در دمای بالا می‌شکنند. همچنین در دمای بالا جلبک خاصیت زیستی خود را برای جذب از دست می‌دهد (Keskinkan et al., 2003).

۳-۱-۴ الگوهای هم‌دمایی

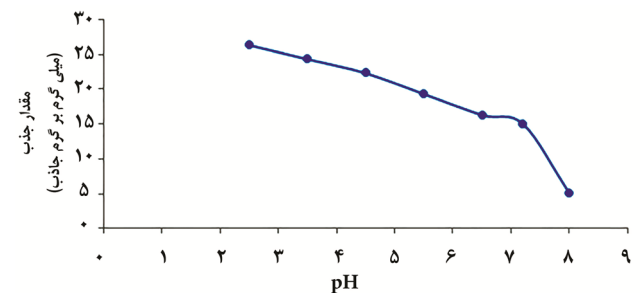
داده‌های جذب زیستی با دو الگوی فروندلیچ و لانگمویر برازش می‌شوند. هم‌دمایی فروندلیچ به صورت معادله ۲ توصیف می‌شود (Freundlich, 1906).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{معادله ۲}$$

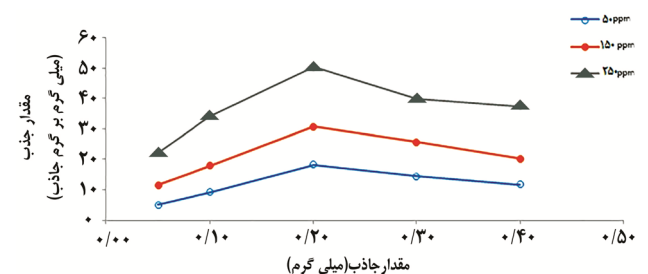
کربوکسیل و سولفونات انجام می‌شود. بر اساس نتایج مطالعات محققین ذکر شده که توسط طیف سنجی FTIR بدست آمده‌اند، دو گروه عاملی کربوکسیل و سولفونات گروه‌های اصلی موجود در سطح دیواره سلولی جلبک هستند. حداکثر جذب فلز، به قدرت اسیدی گروه‌های روی سطح جلبک مربوط است که مقدار pKa اسیدی برای کربوکسیل در بازه ۵/۵-۲/۵ و برای سولفونات ۱/۵-۲/۵ است که چون در شکل ۱، در قبل از pH برابر با ۲/۵ مقدار جذب زیاد است و بعد از آن مقدار جذب شروع به کاهش می‌کند، در نتیجه این تغییرات، نشان‌دهنده نقش بارزتر گروه سولفونات است (Cheng et al., 1975; Girardi et al., 2014).

۳-۱-۲ تاثیر غلظت زیست‌توده

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، برای سه غلظت اولیه یون فلزی ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه و pH برابر با ۲/۵، تأثیر مقدار جذب بر جذب یون کادمیوم توسط جلبک گراسیلاریا بررسی شد و بهترین مقدار جذب، ۰/۲ میلی‌گرم بدست آمد.



شکل ۱: تاثیر pH بر جذب یون کادمیوم توسط جلبک قرمز گراسیلاریا



شکل ۲: تاثیر مقدار جذب بر جذب یون کادمیوم توسط جلبک گراسیلاریا

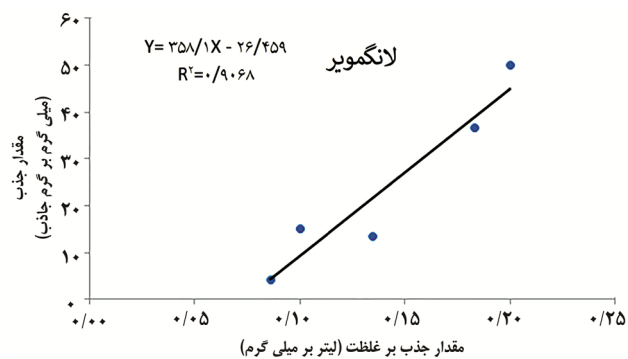
در غلظت‌های پایین زیست‌توده، یک افزایش در جذب مخصوص وجود دارد و افزایش غلظت زیست‌توده منجر به

شدن ماده جاذب پیش‌بینی نمی‌کند. همچنین الگوی فروندلیچ نمایانگر جذب چندلایه‌ای روی سطوح تبادل است. هم‌دمایی لانگمویر به صورت معادله ۳ توصیف می‌شود.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{معادله ۳}$$

که C_e غلظت فلز در حالت تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e مقدار فلز جذب شده در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، q_{max} بیشینه جذب (میلی‌گرم بر گرم) و K_L ثابت لانگمویر است (لیتر بر میلی‌گرم) که به دما بستگی دارد و همچنین به میزان قدرت پیوند بین فلز و جاذب نسبت داده می‌شود. منحنی هم‌دمایی لانگمویر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH برابر با ۲/۵ و مقدار جاذب ۰/۲ میلی‌گرم، برای غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون فلزی برای جذب یون کادمیوم به وسیله جلبک گراسیلاریا در شکل ۵ نشان داده شده است.

مقدار q_{max} برابر با ۳۴۴/۸۲۸ mg/g و مقدار K_L برابر با L/mg ۰/۰۳۹ است که به ترتیب از عرض از مبدا و شیب معادله ۳ بدست می‌آیند و مقدار ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۷۵۴ بدست آمد. پس از مقایسه‌ی ضریب همبستگی (R^2) بین دو الگوی هم‌دمایی لانگمویر و فروندلیچ می‌توان نتیجه گرفت که الگوی هم‌دمایی فروندلیچ با داده‌های این مطالعه مطابقت بهتری داشت که نمودار آن در شکل‌های ۴ و ۵ آمده است.



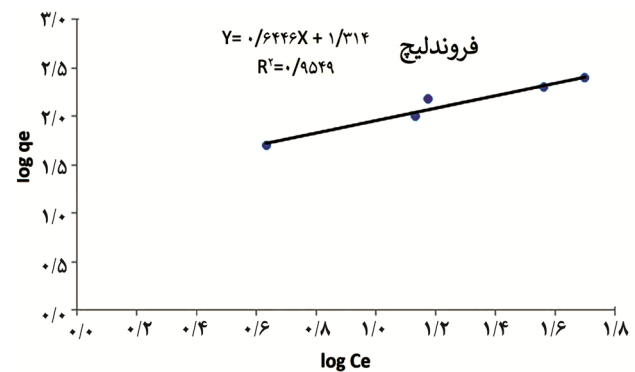
شکل ۵: نمودار الگوی هم‌دمایی لانگمویر

۳-۱-۵- تاثیر زمان تماس

زمان تماس یکی از عوامل مهم در فرآیند جذب است. زمان تماس برای رسیدن به تعادل برای شرایط دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH برابر با ۲/۵ و مقدار جاذب ۰/۲ میلی‌گرم، برای

که در آن، C_e ، غلظت فلز در حالت تعادل (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e ، مقدار فلز جذب شده در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم)، K_F یکی از ثابت‌های فروندلیچ (میلی‌گرم بر گرم) است که به ظرفیت جذب یون فلز بر جاذب نسبت داده می‌شود. n دومین ثابت فروندلیچ است که به غلظت یون فلز و تأثیر آن بر ظرفیت جذب بستگی دارد.

منحنی هم‌دمایی فروندلیچ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH برابر با ۲/۵ و مقدار جاذب ۰/۲ میلی‌گرم، برای غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون فلزی در شکل ۴ نشان داده شده است. مقدار K_F برابر با ۲۰/۶۸ mg/g و n برابر با ۱/۵۵ است که به ترتیب از عرض از مبدا و شیب معادله ۲ بدست می‌آیند. مقدار ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۵۴۹ بدست آمد.



شکل ۴: نمودار الگوی هم‌دمایی فروندلیچ

الگوی هم‌دمایی فروندلیچ به صورت تجربی بدست آمده است و بر اساس جذب به صورت ناهمگن بر سطوحی که دارای میل ترکیبی مختلف هستند، توصیف می‌شود (Freundlich, 1906). از طرفی مقادیر pKa مشاهده شده برای گروه‌های عاملی روی سطح جلبک دریایی نشان می‌دهد که سطح جلبک دریایی شامل مکان‌هایی با میل ترکیبی مختلفی برای یون‌های فلزی است. بنابراین این هم‌دمایی می‌تواند برای توصیف اتصال فلزات سنگین به جلبک دریایی به کار برده شود. الگوی فروندلیچ سطح اشباع‌شده را پیش‌بینی نمی‌کند ولی در عوض وجود یک ساختار چندلایه را در نظر می‌گیرد (Cossich et al., 2002).

از دیدگاه Donat و همکاران (۲۰۰۵)، الگوی فروندلیچ، توصیف کننده ناهمگنی سطوح جذب و نحوه توزیع محل‌های تبادل فعال و انرژی آن‌ها است. از آنجایی که در معادله فروندلیچ q_{max} حضور ندارد بنابراین این معادله نقطه‌ای را برای اشباع

در این مطالعه بر اساس بازه‌های معمول انتخاب شدند (جدول ۲). برای شروع الگوسازی، معادله کلی مرتبه دو (معادله ۴) انتخاب شد.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{معادله ۴}$$

در این معادله، Y مقدار پاسخ پیش‌بینی شده، X_1, X_2, \dots, X_k عبارت‌های مرتبه اول متغیرهای ورودی، $X_1^2, X_2^2, \dots, X_k^2$ عبارت‌های مرتبه دو متغیرهای ورودی، $X_i X_j, X_i X_k, X_j X_k$ عبارت‌های ناشی از برهمکنش‌های دوتایی متغیرها و $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ ضرایب تخمین زده شده از رگرسیون هستند. ضریب β_0 عرض از مبدأ و ضرایب β_i ($i=1, 2, \dots, k$) مربوط به تأثیرات مرتبه اول متغیرها، ضرایب β_{ii} ($i=1, 2, \dots, k$) مربوط به تأثیرات مرتبه دو متغیرها و ضرایب β_{ij} ($i=1, 2, \dots, k; j=1, 2, \dots, k$) مربوط به تأثیرات متقابل متغیرها هستند. با پردازش داده‌ها در نرم‌افزار Minitab ضرایب مورد نظر بدست آمد که در ستون آخر جدول ۲ آمده است (Rajeshkannan et al., 2010).

سپس تمامی ضرایب بدست‌آمده از رگرسیون را در معادله خطی زیر جایگذاری نموده که در آن Y مقدار پیش‌بینی شده برای حذف کادمیوم است. مقادیر بهینه متغیرهای آزمون انتخاب شده با حل معادله ۶ بدست آمدند.

معادله ۵

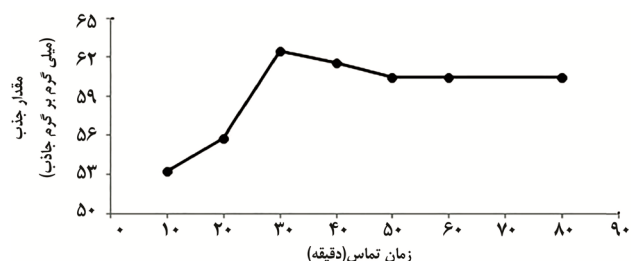
$$Y = 58.49 - 1.29A + 1.36B - 1.05C + 0.20D + 0.1E + 0.92A^2 + 0.29B^2 + 0.29C^2 - 1.58AD^2 - 4.08E^2 + 1.26AB + 0.49AC + 0.49AD + 5.28AE - 4.33BC + 1.17BD + 2.32BE - 0.11CD + 0.29CE - 2.96DE$$

برای بررسی اهمیت آماری متغیرها و اثرات متقابل آن‌ها در سطوح مختلف در جدول ۲ از دو روش آماری یعنی p -values و t -test برای ارزیابی ضرایب در معادله ۵ انتخاب شدند. بدین منظور، مقادیر کوچک‌تر از P و مقادیر بزرگ‌تر از مقدار t حذف می‌شوند. و با این ارزیابی معادله ۶ بدست می‌آید (Elibol, 2002).

معادله ۶

$$Y = 58.49 - 1.29A - 1.05C + 0.1E - 1.58AD^2 - 4.08E^2 - 4.33BC - 0.11CD - 2.96DE$$

غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون فلزی برای جذب یون کادمیوم توسط جلبک گراسیلاریا بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در زمان ۳۰ دقیقه بیشترین مقدار جذب مشاهده شد و بعد از ۵۰ دقیقه تغییرات جذب ثابت ماند.



شکل ۶: اثر زمان تماس بر جذب یون فلزی کادمیوم توسط جلبک قرمز گراسیلاریا

در جدول ۱ مقدار جذب تجربی در زمان تعادل ۵۰ دقیقه بدست آمده با مقادیر بدست آمده توسط زیست‌توده‌های دیگر مقایسه شده است (Xin Sheng et al., 2004; Hashim and Chu, 2004).

جدول ۱: مقایسه ظرفیت جذب زیستی کادمیوم برای جلبک گراسیلاریا با جلبک‌های دیگر

مرجع	qm (mg/g)	زیست توده
(Xin Sheng et al., 2004)	۶۵/۲	جلبک سبز گونه آوا ^۱
(Hashim and Chu, 2004)	۵۳/۶	جلبک قهوه‌ای پادینا تتراستروماتیکا ^۲
(Sari and Tuzen, 2008)	۳۹/۷	جلبک قرمز سرامیوم، ویرگاتوم ^۳
(Xin Sheng et al., 2004)	۳۳/۷	جلبک قرمز گونه گراسیلاریا ^۴
(Hashim and Chu, 2004)	۲۷/۰	جلبک قرمز گراسیلاریا ادولیس ^۵
(Hashim and Chu, 2004)	۲۵/۹	جلبک قرمز گراسیلاریا چانگی ^۶
مطالعه حاضر	۶۰/۴۵	جلبک گراسیلاریا ^۷

۳-۱-۶ روش سطح پاسخ

بهترین شرایط برای حذف کادمیوم بر اساس پنج شاخص pH، زمان تماس، دما، غلظت اولیه فلز و مقدار جاذب به کمک یک الگوی ریاضی به دست می‌آید (Korbahti, 2007). در این مطالعه روش سطح پاسخ از بین کل احتمالات موجود که مربوط به تأثیر هم‌زمان عوامل گوناگون بر جذب است، ۳۲ آزمایش را بر اساس نمودار گوسی برای ما انتخاب می‌کند. البته مقادیر عوامل تأثیرگذار

¹ *Ulva* sp.

² *Padina tetrastrum*

³ *Ceramium virgatum*

⁴ *Sargassum* sp.

⁵ *Gracilaria edulis*

⁶ *Gracilaria changii*

⁷ *Gracilaria*

جدول ۲: نتایج بدست آمده از طراحی آزمایش به روش پاسخ سطحی بر اساس الگوی Box-Behnken

شماره آزمایش	مقدار جاذب	غلظت اولیه فلز (میلی گرم بر لیتر)	دما (درجه سلسیوس)	زمان تماس (دقیقه)	pH	مقدار جذب تجربی (میلی گرم بر گرم جاذب)	مقدار جذب محاسبه شده (میلی گرم بر گرم جاذب)
۱	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۱۰	۶۳/۸۴۰	۶۳/۱۴۹
۲	۳	۷۵	۲۰	۳۰	۶	۶۳/۰۰۷	۶۴/۶۵۶
۳	۲	۱۰۰	۳۰	۴۰	۸	۵۸/۱۲۱	۵۸/۱۰۹
۴	۱	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۴۴/۰۰۷	۴۴/۶۱۵
۵	۵	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۴۴/۶۷۴	۴۱/۰۲۳
۶	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۵۶/۸۸۶	۵۶/۷۲۶
۷	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۵۶/۸۸۶	۵۶/۷۲۶
۸	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۵۶/۸۸۶	۵۶/۷۲۶
۹	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۲	۶۰/۸۴۰	۶۲/۴۸۹
۱۰	۴	۱۰۰	۵۰	۴۰	۸	۵۸/۷۸۷	۵۲/۴۲۶
۱۱	۴	۵۰	۵۰	۴۰	۴	۵۱/۸۷۱	۵۱/۳۳۹
۱۲	۳	۱۵۰	۴۰	۳۰	۶	۵۱/۰۰۷	۵۱/۷۵۹
۱۳	۲	۱۰۰	۳۰	۲۰	۴	۶۱/۵۳۷	۶۳/۱۴۹
۱۴	۳	۷۵	۴۰	۱۰	۶	۵۹/۰۰۷	۵۹/۳۵۷
۱۵	۲	۵۰	۳۰	۲۰	۸	۶۶/۱۲۱	۶۵/۵۸۹
۱۶	۵	۵۰	۳۰	۴۰	۸	۶۸/۸۷۸	۵۸/۲۵۶
۱۷	۳	۷۵	۴۰	۵۰	۶	۶۰/۶۷۴	۶۱/۲۸۲
۱۸	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۵۶/۸۸۶	۵۶/۷۲۶
۱۹	۴	۱۰۰	۵۰	۲۰	۴	۴۷/۲۰۴	۴۷/۳۲۲
۲۰	۲	۱۰۰	۵۰	۴۰	۴	۵۲/۲۰۴	۵۲/۱۹۳
۲۱	۴	۲۵	۲۰	۲۰	۴	۴۸/۴۵۰	۴۷/۳۹۷
۲۲	۳	۲۵	۴۰	۳۰	۶	۵۳/۶۷۴	۵۵/۳۳۳
۲۳	۳	۷۵	۶۱	۳۰	۶	۵۶/۶۷۴	۵۳/۹۸۲
۲۴	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۵۶/۸۸۶	۵۶/۷۲۶
۲۵	۴	۱۰۰	۳۰	۲۰	۸	۴۴/۱۲۱	۴۴/۳۳۹
۲۶	۲	۵۰	۳۰	۴۰	۴	۶۲/۰۰۰	۶۰/۸۱۸
۲۷	۲	۵۰	۵۰	۴۰	۸	۳۷/۷۸۷	۳۷/۷۲۶
۲۸	۲	۱۰۰	۵۰	۲۰	۸	۵۱/۱۲۱	۵۰/۷۵۹
۲۹	۲	۵۰	۵۰	۲۰	۴	۶۳/۲۰۴	۶۲/۶۷۲
۳۰	۴	۵۰	۵۰	۲۰	۸	۵۸/۷۸۷	۵۸/۹۰۵
۳۱	۴	۱۰۰	۳۰	۴۰	۴	۵۹/۲۰۴	۵۸/۶۷۲
۳۲	۳	۷۵	۴۰	۳۰	۶	۵۶/۸۸۶	۵۶/۷۲۶

همچنین در غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون فلز، بهترین مقدار جاذب، ۰/۲ میلی‌گرم بدست آمد و بیشترین جذب در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده گردید. الگوی هم‌دمایی فروندلیچ برای این جذب زیستی مناسب‌تر عمل نمود. به کمک روش سطح پاسخ برای داده‌های آزمایشگاهی معادله چندجمله‌ای برای پیشگویی مقدار جذب بدست آمد.

۵. سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری دانشگاه خلیج فارس بوشهر در پیشبرد این تحقیق، تشکر و قدردانی به عمل آورند.

به کمک معادله ریاضی ۶ در شرایط مختلف از نظر شاخص‌های pH، زمان تماس، دما، غلظت اولیه فلز و مقدار جاذب می‌توان به پیشگویی مقدار جذب پرداخت. برطبق الگوی چند جمله‌ای درجه دوم، شرایط بهینه در غلظت اولیه کادمیوم ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۳۰ درجه سلسیوس، pH برابر با ۸، مقدار زیست‌توده ۵ میلی‌گرم و زمان تماس ۴۰ دقیقه بدست آمد. در این شرایط مقدار جذب محاسبه شده ۶۸/۸۷۸ میلی‌گرم بر گرم جاذب بود که با مقدار تجربی بدست آمده (۶۸/۲۵۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب) مطابقت خوبی داشت.

۴. نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج بدست آمده، مقدار جذب زیستی یون کادمیوم توسط جلبک گراسیلاریا، با افزایش pH کاهش می‌یابد.

- 385-470.
- Fu, F.; Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, Elsevier Ltd, 92(3): 407-418.
- Gadd, G.M.; White, C., 1989. Heavy metal and radionuclide accumulation and toxicity in fungi and yeasts. in: *In Metal-Microbe Interactions*, IRL Press, Oxford, UK. 19-38PP.
- Ghorbani, F.; Younesi, H.; Ghasempouri, S.M.; Zinatizadeh, A.A.; Amini, M.; Daneshi, A., 2008. Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal*, 145(2): 267-275.
- Girardi, F.; Hackbarth, F.V.; de Souza, S.M.A.G.U.; de Souza, A.A.U.; Boaventura, R.A.R.; Vilar, V.J.P., 2014. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 247: 320-329.
- Hashim, M.A.; Chu, K.H., 2004. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, 97(2-3): 249-255.
- Keskinkan, O.; Goksu, M.Z.L.; Yuceer, A.; Basibuyuk, M.; Forster, C.F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39(2): 179-183.
- Korbahti, B.K., 2007. Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2): 277-286.
- Montazer-Rahmati, M.M.; Rabbani, P.; Abdolali, A.; Keshtkar, A.R., 2011. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier B.V., 185(1): 401-407.
- Bahadir, T.; Bakan, G.; Altas, L.; Buyukgungor, H., 2007. The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*, 41(1-2): 98-102.
- Barka, N.; Abdennouri, M.; Boussaoud, A.; EL Makhfouk, M., 2010. Biosorption characteristics of Cadmium (II) onto *Scolymus hispanicus* L. as low-cost natural biosorbent. *Desalination*, Elsevier BV, 258(1-3): 66-71.
- Çabuk, A.; Akar, T.; Tunalı, S.; Tabak, Ö., 2006. Biosorption characteristics of *Bacillus* sp. ATS-2 immobilized in silica gel for removal of Pb (II). *Journal of Hazardous Materials*, 136(2): 317-323.
- Chang, Y.; Wen, J.; Cai, J.; Xiao-Ying, W.; Yang, L.; Guo, Y., 2012. An investigation and pathological analysis of two fatal cases of cadmium poisoning. *Forensic science international*. Elsevier, 220(1-3): e5-e8.
- Cheng, M.H.; Patterson, J.W.; Minear, R.A., 1975. Heavy metals uptake by activated sludge. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 47(2): 362-376.
- Cossich, E.S.; Tavares, C.R.G.; Ravagnani, T.M.K., 2002. Biosorption of chromium(III) by *Sargassum* sp. biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 5(2): 133-140.
- Donat, R.; Akdogan, A.; Erdem, E.; Cetisli, H., 2005. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1): 43-52.
- Elibol, M., 2002. Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium. *Process Biochemistry*, 38(5): 667-673.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die absorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57:

- and kinetic studies. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 3(2): 222-229.
- Reddad, Z.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Ralet, M.C.; Thibault, J.F.; Le Cloirec, P., 2002. Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 49: 23-31.
- Sari, A.; Tuzen, M., 2008. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3): 448-454.
- Wagner, J., 2000. *Membrane filtration handbook*. Osmonics, Inc. Second Edition, Revision 2. 127P
- Xin Sheng, P.; Ting, Y.P.; Chen, J.P.; Hong, L., 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1): 131-41.
- Niad, M.; Rasoolzadeh, L.; Zarei, F., 2014. Biosorption of copper (II) on *Sargassum angostifolium* C.Agardh Phaeophyceae biomass. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 26(3): 176-183.
- Özer, A.; Özer, D., 2003. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats, *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3): 219-229.
- Öztürk, A., 2007. Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): 518-523.
- Patrón-Prado, M.; Acosta-Vargas, B.; Serviere-Zaragoza, E.; Méndez-Rodríguez, L.C., 2010. Copper and cadmium biosorption by dried seaweed *Sargassum sinicola* in saline wastewater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 210(1-4): 197-202.
- Rajeshkannan, R.; Rajasimman, M.; Rajamohan, N., 2010. Removal of malachite green from aqueous Solution using *Hydrilla verticillata* - optimization, equilibrium

Potential of Red Algae *Gracilaria* for Biosorption of Cadmium: Isotherm, Kinetic and Response Surface Methodology Study

Niad, Mahmood^{1*}; Abdollahi, Zinat²

1- Assistant Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Persian Gulf University, Bushehr, Iran.
Email: chemistry.life@yahoo.com

2- MSc. Student, Chemistry Department, Faculty of Science, Persian Gulf University, Bushehr, Iran.
Email: maniad@pgu.ac.ir

Received Date: April 7, 2018

*Corresponding Author

Accepted Date: July 25, 2018

Abstract

The objective of the present work was to investigate the removal of cadmium by red algae *Gracilaria* as biomass. The effect of independent variables on biosorption of cadmium ion by the red algae *Gracilaria* as biomass was evaluated. The experimental data were analyzed via two custom isotherm models, i.e., Langmuir and Freundlich. The experimental design was developed for evaluating the interactions of pH, contact time, temperature, biomass dosage and initial metal concentration. The Box-Behnken model in response surface modeling was used for the optimization of the experimental data in Minitab 18 software. The five parameters were fitted into second order polynomial equation and a mathematical function was developed. Statistical significance of coefficients in the second order polynomial equation was evaluated by t-test and p-value. The optimum conditions were determined at pH of 8, initial cadmium concentration of 50 mg/L, temperature of 30 °C, the biomass dosage of 5 mg, and of contact time of 40 minutes. In these conditions, the calculated value (68.878 mg/g) was matched very well to the experimental value (68.256 mg/g). The modified equation can be used for the prediction of biosorption in any conditions.

Keywords: *Biosorption, Red algae Gracilaria, Response surface methodology, Isotherm model.*
