

Production of Cyanobacterial Microscale Adsorbent by Hydrothermal Method for Pre-concentration of Cadmium from Water

Tahereh Mohammadi Arian, Ghasem Rahimi* and Reza Khavari Farid¹

(Received: December 4-2024 ; Revised: January 9-2025 ; Accepted: February 17-2025)

1. Department of Soil Sciences and Engineering, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

*: Corresponding author Email: g.rahimi@basu.ac.ir

Abstract

Heavy metal pollution is considered a serious risk to the environment and human health due to its toxicity and indestructibility. Measuring and monitoring little concentration (even lower than the detection limit of the device) in the case of dangerous and biostable pollutants such as cadmium in natural water samples is a necessity. Solid-phase extraction using carbon adsorbents is the most efficient and common method of pre-concentration of heavy metals from environmental samples. The carbon adsorbent used in solid phase extraction must have favorable physical and chemical characteristics, along with low cost and biocompatibility. In this research, *Aphanocapsa* cyanobacterial cells were used as a cheap precursor to make a microscale adsorbent using the hydrothermal method. The qualitative and absorption characteristics of this adsorbent were evaluated using instrumental analysis tests and chemical tests based on cadmium. The adsorbent is made in the form of relatively spherical particles (with a size of less than 10 micrometers) with a rough surface and a specific surface area of 382.02 square meters per gram. The efficiency of cadmium absorption of adsorbent was in a wide range of pH (3 to 8) and more than 90% due to the buffering effect. The adsorbent surface was rich in oxygen and nitrogen functional groups, such as hydroxyl, isothiocyanate, and carbonyl. The cadmium absorption isotherm was the best fit with the Freundlich nonlinear model, and the cadmium absorption rate was the best fit with the pseudo-second-order nonlinear model. The calculation variables related to the Freundlich model, including the inverse of the absorption intensity, showed that the adsorbent has a great tendency to absorb low concentrations of cadmium. Cadmium had the most and least competition for absorption on the adsorbent with alkali metal cations and heavy metal cations, respectively. The resistance of the adsorbent against the increase of ionic strength and the concentration of competing cations was equal to 4 and 20 mg/liter, respectively. The washing efficiency of the adsorbent loaded in the adsorbent-to-solution ratio (1:1000), at a normal concentration of 0.3 and a volume of 160 microliters of detergent (nitric acid), reached its maximum value. According to the findings of this research, the carbon adsorbent originating from the cyanobacterium *Aphanocapsa* can be an efficient adsorbent to use in the solid phase extraction of cadmium to reduce environmental pollution due to its unique properties.

Keywords: Solid phase extraction, Carbon adsorbent, *Aphanocapsa*, Heavy metals

How to cite this article: Mohammadi Arian, T., Rahimi, G. and Khavari Farid, R. 2025. Production of Cyanobacterial Microscale Adsorbent by Hydrothermal Method for Pre-concentration of Cadmium from Water. *J. Water and Soil Sci.* 29(1): 165-182. DOI: [10.47176/jwss.29.1.42283](https://doi.org/10.47176/jwss.29.1.42283)

Copyright © 2025 Mohammadi Arian et al. Published by Isfahan University of Technology.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

ساخت جاذب میکرومقیاس با منشأ سیانوباکتری به روش هیدروترمال برای پیش تغلیظی کادمیم از آب

طاهره محمدی آرین، قاسم رحیمی*  و رضا خاوری فرید^۱

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۹/۱۳؛ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۰/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۲۹)

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: g.rahimi@basu.ac.ir

چکیده

آلودگی ناشی از فلزات سنگین به دلیل سمیت و تجزیه ناپذیری آن‌ها یک خطر بسیار جدی برای محیط زیست و همچنین سلامتی بشر محسوب می‌شود. اندازه‌گیری و پایش غلظت‌های ناچیز (حتی کمتر از حد تشخیص دستگاه) در مورد آلاینده‌های خطرناک و زیست پایداری همچون فلز سنگین کادمیم در نمونه‌های آب طبیعی یک ضرورت است. استخراج فاز جامد با استفاده از جاذب‌های کربنی کارآمدترین و رایج‌ترین روش پیش تغلیظی فلزات سنگین از نمونه‌های محیطی است. جاذب کربنی مورد استفاده در استخراج فاز جامد باید علاوه بر هزینه کم و زیست‌سازگاری، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مطلوبی داشته باشد. در این پژوهش از یاخته‌های سیانوباکتری *آفانوکاپسا* به عنوان یک پیش ماده ارزان قیمت برای ساخت یک جاذب میکرومقیاس با استفاده از روش هیدروترمال بهره‌گیری شد. ویژگی‌های کیفی و جذبی این جاذب با استفاده از آزمون‌های تجزیه دستگاهی و آزمایش‌های شیمیایی مبتنی بر کادمیم ارزیابی شد. جاذب ساخته شده به صورت ذرات به نسبت کروی (با اندازه کمتر از ۱۰ میکرومتر) با سطحی ناهموار و ویژه $382/02$ مترمربع بر گرم بود. این جاذب به نوعی خاصیت بافری داشت که کارایی جذب کادمیم توسط آن در محدوده وسیعی از pH (۳ تا ۸) بیش از ۹۰ درصد بود. سطح جاذب به لحاظ گروه‌های عامل اکسیژن دار و نیتروژن داری همچون هیدروکسیل، ایزوتیوسیانات و کربونیل غنی بود. هم‌دمای جذب کادمیم بهترین برازش را با مدل غیرخطی شبه مرتبه دوم داشت. متغیرهای محاسباتی مرتبط با مدل فروندلیچ از جمله شدت جذب نشان داد که جاذب تمایل زیادی به جذب غلظت‌های کم کادمیم دارد. کادمیم بیشترین و کمترین رقابت را برای جذب روی جاذب، به ترتیب با کاتیون‌های فلزات قلیایی و کاتیون‌های فلزات سنگین داشت. مقاومت جاذب در برابر افزایش قدرت یونی و غلظت کاتیون‌های رقیب به ترتیب برابر با ۴ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر بود. کارایی شست و شوی جاذب بارگذاری شده در نسبت جاذب به محلول (۱ به ۱۰۰۰)، در غلظت $0/3$ نرمال و حجم ۱۶۰ میکرولیتر شوینده (اسید نیتریک) به بیشترین مقدار خود رسید. با توجه به یافته‌های این پژوهش می‌توان گفت جاذب کربنی با منشأ سیانوباکتری *آفانوکاپسا* به دلیل خواص منحصر به فرد خود می‌تواند جاذب کارآمدی برای استفاده در استخراج فاز جامد کادمیم به منظور کاهش آلودگی زیست محیطی باشد.

واژه‌های کلیدی: استخراج فاز جامد، جاذب کربنی، *آفانوکاپسا*، فلزات سنگین

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. © ۱۴۰۴

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط به استناد صحیح به مقاله و با رعایت

شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است: (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)



مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های پایدار و بادوام در محیط‌زیست به شمار می‌آیند؛ زیرا نمی‌توانند مانند آلاینده‌های آلی از طریق فرایندهای زیستی در طبیعت تجزیه شوند. آلودگی ناشی از این فلزات به دلیل سمیت و تجزیه‌ناپذیری آن‌ها خطر بسیار جدی برای محیط‌زیست و همچنین سلامتی بشر ایجاد می‌کند. بیشتر فلزات سنگین با اختلال در فعالیت‌های متابولیکی اثرهای نامطلوبی را در واکنش‌های بیولوژیک سلول‌های موجودات زنده می‌گذارند. کادمیم فلز سنگینی است که عملکرد زیستی ندارد و به‌عنوان یکی از سمی‌ترین فلزات اکوسیستم در نظر گرفته شده است (۷). سمیت زیاد این فلز حتی در غلظت‌های کم سبب نگرانی‌های جهانی در زمینه زیست‌محیطی شده است (۱۶). اندازه‌گیری این فلز سنگین در نمونه‌های طبیعی حتی در غلظت‌های ناچیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است؛ زیرا این فلز به‌واسطه نیمه‌عمر زیستی زیاد در درازمدت امکان تجمع زیستی دارد (۱۱). اندازه‌گیری فلزات سنگین در مقادیر کم در نمونه‌های طبیعی به‌دلیل فاکتورهایی از جمله غلظت کم این فلزات در نمونه‌ها و اثرهای مزاحمت ماتریسی مشکل است. با توجه به اینکه دستگاه‌های قابل اندازه‌گیری فلزات سنگین از جمله اسپکترومتری جذب اتمی و اسپکترومتری پلاسما جفت‌شده القایی دارای دقت زیادی هستند، اما این دستگاه‌ها زمانی که غلظت مد نظر کمتر از حد تشخیص دستگاه اندازه‌گیری باشد، نمی‌توانند این فلزات را به‌درستی در نمونه‌های طبیعی اندازه‌گیری کنند. به همین علت به یک روش پیش‌تغلیظی نیاز است تا نمونه تغلیظ و قابل اندازه‌گیری باشد. در روش پیش‌تغلیظی علاوه بر جداسازی آنالیت از بافت مد نظر، غلظت آنالیت افزایش و قابل اندازه‌گیری با دستگاه می‌شود. از طرفی از آنجایی که در نمونه آنالیت‌های مورد بررسی همیشه غلظت زیادی از یون‌های مزاحم وجود دارد و سبب خطا در اندازه‌گیری می‌شوند، به همین علت لازم است که آنالیت قبل از اندازه‌گیری با استفاده از این روش از یون‌های مزاحم جداسازی شود. به همین منظور نمونه حقیقی باید به یک

نمونه آزمایشگاهی تهیه شود که قابل اندازه‌گیری با روش دستگاهی باشد؛ بنابراین می‌توان بیان کرد که اندازه‌گیری کادمیم در غلظت‌های کمتر از حد تشخیص دستگاه، نیازمند یک مرحله پیش‌تغلیظی (Preconcentration) روی نمونه آبی است (۱۱ و ۱۷). از جمله روش‌های پیش‌تغلیظی رایج می‌توان به استخراج فاز جامد (Solid-phase extraction (SPE)، استخراج مایع-مایع (Liquid-liquid extraction) و استخراج نقطه ابری (Cloud point extraction) اشاره کرد (۱۱ و ۱۷). هر کدام از این روش‌ها محدودیت‌های خاص خود را دارد. از جمله این محدودیت‌ها می‌توان به غیرمؤثر بودن در غلظت‌های کم، نیاز به انرژی بیشتر، راندمان کم، نیاز به مواد شیمیایی و مقرون‌به‌صرفه نبودن آن‌ها اشاره کرد (۱۳). با توجه به اینکه روش استخراج فاز جامد قادر به مصرف کم حلال و مقرون‌به‌صرفه است و همچنین توانایی جداسازی ایمنی بیشتری را دارد، در این پژوهش از این روش استفاده شد (۱۰ و ۱۷). در روش استخراج فاز جامد، ویژگی‌های جذبی مناسب، باید از لحاظ دمایی و شیمیایی پایدار باشد و موقعیت‌های فعال آن در دسترس باشد. علاوه بر آن ویژگی‌هایی از قبیل تخلخل زیاد، جذب سطحی برگشت‌پذیر، درصد خلوص مناسب و بازیابی با درصد بیشتر، در انتخاب جاذب مؤثر هستند. برای استخراج فاز جامد از مواد مختلف مانند مواد کربن پایه، مواد مغناطیسی، مواد با تخلخل متوسط به‌طور گسترده استفاده شده است (۳۰). در این میان، مواد کربن پایه به‌دلیل سطح ویژه بیشتر، فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی آسان، ظرفیت زیاد برای تصفیه میکروبی و حذف آلودگی‌های زیستی و شیمیایی از محیط آب، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۲۷). جاذب‌های کربنی به‌دلیل سطح ویژه زیاد و ساختار متخلخل خود می‌توانند جاذب‌های مناسبی برای حذف آلاینده‌ها باشند (۲۸). پژوهشگران در پژوهش‌های اخیر به این نتیجه رسیده‌اند که می‌توانند از منابع تجدیدپذیر برای کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی به‌عنوان یک روش اقتصادی و زیست‌محیطی مقرون‌به‌صرفه استفاده کنند. یکی از

مواد و روش‌ها

مواد و واکنشگرها

به منظور فراوان‌سازی سیانوباکتری *آفانوکاپسا* از محیط کشت بی‌جی ۱۱ (BG11) (بی‌جی ۱۱ آربسکوی ایران) استفاده شد. برای ساخت محلول استاندارد کادمیم، از نمک کلرید کادمیم (مرک آلمان) استفاده شد. از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار (ساخته شده از اسید کلریدریک ۳۷٪ و هیدروکسید سدیم مرک آلمان) برای تنظیم pH محلول‌های کادمیم استفاده شد. از اسید نیتریک (۶۵٪ مرک آلمان) برای ساخت محلول شوینده کادمیم از جاذب استفاده شد. برای ساخت محلول‌های زمینه‌ای کاتیون‌های رقیب پتاسیم، کلسیم، منیزیم، روی، مس، سرب و جیوه از نمک‌های کلریدی آن‌ها (مرک آلمان) استفاده شد (۸).

دستگاه‌های مورد استفاده

به منظور اندازه‌گیری تراکم نوری (Optical density) سوسپانسیون سلولی سیانوباکتری از دستگاه طیف‌سنج فراابنفش - مرئیی (جی‌بی‌سی سسینترا ۱۰۱ GBC Scientific Equipment Ltd. - Cintra 101 - UV-Visible Spectrometer استرالیا) استفاده شد. pH محلول‌های کادمیم توسط دستگاه pH متر (مترام ۷۴۴ آلمان Metrohm) اندازه‌گیری شد. برای هم‌زدن سوسپانسیون جاذب - محلول کادمیم از همزن گردابی (ایکا ورتکس ۳ آلمان IKA VORTEX 3) استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت کادمیم محلول از دستگاه طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (آی‌سی‌پی مَس اِجیلنت ۷۹۰۰ آمریکا Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS)) با حد تشخیص ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر استفاده شد. برای بررسی ساختار ظاهری جاذب از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی رویشی (تی اسکن میرا ۳ جمهوری چک MIRA3 TESCAN) بهره‌گیری شد. ترکیب ساختاری و وضعیت گروه‌های عامل جاذب نیز توسط دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (ترموفیشر ساینتیفیک نیکولت ۳۸۰ آمریکا Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer)

این منابع تجدیدپذیر که غیرسمی بوده و باعث کاهش زیستی دی‌اکسیدکربن خنثی و بی‌رنگ می‌شود، یاخته‌های ریزجانداران تک‌یاخته از جمله سیانوباکتری‌ها، ریزجلبک‌ها و باکتری‌های گوگردی است. این یاخته‌ها فتواتوتروف هستند و بی‌نیازترین موجودات کره زمین هستند و ساده‌ترین نیازهای زیستی را دارند. سیانوباکتری‌ها پیشینه کهنی دارند و پدید آمدن اکسیژن در اتمسفر زمین برای نخستین بار، به فرایند فتوسنتز اکسیژنی سیانوباکتری‌ها نسبت داده شده است (۲۸). سیانوباکتری‌ها به دلیل نیازهای رشدی ساده‌ای که دارند می‌توانند برای ساخت فرآورده‌های گران‌قیمت از نظر پزشکی و تجاری ارزشمند باشند (۲۸). سیانوباکتری‌ها تک‌یاخته‌های اتوتروف کاملی هستند؛ زیرا توانایی بی‌جنبش کردن کربن و همچنین نیتروژن را دارند. از این رو می‌توانند در فقیرترین زیستگاه‌ها رشد کنند و با کمترین هزینه در برابر دیگر تک‌یاخته‌ها فراوان‌سازی شوند (۲۸)؛ بنابراین فراوان‌سازی این سیانوباکتری‌ها هزینه کمتری نسبت به سایر جانداران تک‌یاخته دارد (۱۷). در پژوهش خاوری فرید و رحیمی (۱۷) از یاخته سیانوباکتری گونه *آفانوکاپسا* (*Aphanocapsa sp*) به عنوان پیش‌ماده‌ای ارزان برای ساخت حامل‌های ذرات کربن دات به روش گرم‌اروغن بهره‌گیری شده است. احد و همکاران (۱) از یاخته سیانوباکتری گونه *نوستوک موسکورم* مگ ۱ و میتی و پراساد (۲۰) از زیست‌توده *اسپیرودلا پولی‌رهیزا* در جذب زیستی کادمیم استفاده کردند. همچنین حذف کادمیم از آب‌های آلوده توسط پژوهشگرانی همچون بوون و همکاران (۵) با استفاده از سیانوباکتری *اوسیلاتوریا* و محمد (۱۹) با استفاده از سیانوباکتری *گلوتئوز مگنا* بررسی شده است. به طور کلی این پژوهش با اهداف: (۱) بهره‌گیری از یاخته‌های سیانوباکتری *آفانوکاپسا* به عنوان پیش‌ماده‌ای ارزان برای ساخت یک جاذب میکرومقیاس به روش هیدروترمال و (۲) ارزیابی توانایی جاذب میکرومقیاس ساخته شده برای پیش‌تغلیظی کادمیم از نمونه‌های آبی به روش استخراج فاز جامد انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی روشی برای ارزیابی شکل ظاهری، آزمون طیفسنجی تبدیل فوری مادون قرمز برای ارزیابی وضعیت گروههای عامل و همچنین از آزمون برونوئر - امت - تیلر برای ارزیابی سطح ویژه جاذب استفاده شد (۳۰).

آزمونهای ارزیابی شیمیایی جاذب

در این پژوهش تأثیر آنالیزهای پی‌اچ، هم‌دمای جذب، سینتیک، اثر قدرت یونی کاتیون‌های همراه و اثر غلظت و حجم شوینده اسید نیتریک بر جذب فلز کادمیم توسط جاذب سیانوباکتری ساخته‌شده به‌طور کاملاً تصادفی در دو تکرار بررسی شد که روش کار آن به تفصیل با استفاده از منبع مقاله (لی و همکاران، ۲۰۱۸) شرح داده شده است. به‌منظور بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب، با استفاده از نرم‌افزار Origin Pro (Origin Pro، ۲۰۲۲؛ Origin Lab، آمریکا)، داده‌های جذب با مدل‌های غیرخطی لانگمویر و فروندلیچ و برای بررسی سینتیک جذب از معادلات شبه‌مرتبه اول و دوم، استفاده شد (۱۸).

جذب وابسته به pH کادمیم

برای بررسی اثر pH محلول کادمیم بر کارایی جذب، ابتدا ۱۰ محلول کادمیم با غلظت ۲ میکروگرم بر لیتر (ساخته شده از کلرید کادمیم) به‌طور جداگانه با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم روی pH های ۱ تا ۱۰ تنظیم شدند. سپس در ۱۰ میکروتیوب ۱ میلی گرم از جاذب افزوده شد (از طریق افزودن ۱ میلی لیتر سوسپانسیون جاذب با غلظت ۱ میلی گرم بر میلی لیتر و سپس سانتریفیوژ کردن برای ۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و درنهایت دور ریختن آب رویین) و به هر کدام ۱ میلی لیتر از محلول‌های کادمیم تنظیم pH شده افزوده شد (بنابراین نسبت جاذب به محلول ۱ به ۱۰۰۰ بود). سپس نمونه‌ها پس از همزدن با همزن گردابی در سرعت ۷ دور بر ثانیه، برای ۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. درنهایت عصاره‌های به‌دست آمده از نمونه‌ها جمع‌آوری شد و غلظت کادمیم آن‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی با حد تشخیص ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر

ارزیابی شد. سطح ویژه جاذب نیز توسط دستگاه آزمون برونوئر-امت-تیلر Brunauer-Emmett-Teller (بلسورپ مینی ۲ ژاپن BELSORP Mini II) بررسی شد.

فراوان‌سازی سیانوباکتری

ابتدا کشت خالص و فعال سیانوباکتری گونه *آفانوکاپسا* از مرکز ملی ذخایر ژنتیکی و زیستی ایران تهیه شد. به‌منظور پیش‌فراوان‌سازی، سیانوباکتری *آفانوکاپسا* داخل ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی محیط کشت مایع بی‌جی ۱۱ استریل‌شده به‌طور جداگانه مایه‌زنی شد. سپس در شرایط استریل مقداری از کشت خالص سیانوباکتری داخل راکتور زیستی (شکل ۱) حاوی محیط کشت مایع بی‌جی ۱۱ تزریق شد. راکتور زیستی به مدت یک ماه درون انکوباتور (شکل ۱) با دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد و روشنایی ۵۰۰ لوکس قرار گرفت و هر روز با هوای تصفیه شده هوادهی شد (شکل ۱) (۱۷ و ۲۴).

انجام تیمار هیدروترمال روی یاخته‌های سیانوباکتری

سوسپانسیون سلول‌های سیانوباکتری *آفانوکاپسا* از راکتور زیستی خارج شد و از یک الک پلاستیکی با اندازه منافذ ۴۵ میکرومتری عبور داده شد. سپس برای اطمینان از مناسب بودن تراکم یاخته‌ای درون سوسپانسیون، تراکم نوری آن در طول موج ۷۳۰ نانومتر توسط دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی اندازه‌گیری شد (بر اساس تست‌های انجام‌شده، به‌منظور جلوگیری از چسبندگی یاخته‌ها هنگام تیمار هیدروترمال، تراکم نوری باید زیر ۰/۳۲ باشد). سپس سوسپانسیون سلولی به مدت ۱۲ ساعت درون راکتور هیدروترمال در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس محصول نهایی که شامل سوسپانسیون سلول‌های *آفانوکاپسا* کربنه شده (یا همان جاذب میکرومقیاس) بود، برای ارزیابی جمع‌آوری شد (شکل ۲). سوسپانسیون سلولی توسط طیف‌سنج UV-Visible آنالیز شد.

مشخصه‌نمایی کیفی جاذب

به‌منظور مشخصه‌نمایی کیفی جاذب ساخته شده، از تصویربرداری



شکل ۱. فراوان سازی سیانوباکتری آفانوکاپسا درون راکتور زیستی قرار گرفته داخل انکوباتور



شکل ۲. نمایی از راکتور هیدروترمال و محصول نهایی (سوسپانسیون جاذب میکرومقیاس)

همدمای جذب کادمیم

برای انجام همدمای جذب ابتدا محلول های استاندارد کادمیم با غلظت های اولیه ۲، ۵، ۱۰، ۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰، ۵۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۷۰۰۰ میکروگرم بر لیتر

دستگاه اندازه گیری شد. گفتنی است که پیش از افزودن محلول های کادمیم تنظیم pH شده به نمونه جاذب ها، به منظور هموژن سازی pH میکروتیوب ها و نمونه جاذب های داخل آن، تمام مراحل بالا با آب مقطر تنظیم pH شده نیز انجام شد.

جذب‌کننده صورت می‌گیرد. بر این اساس فرض شد که یک یون یک مکان جذب را اشغال می‌کند و جذب بعدی در آن محل صورت نمی‌گیرد (۲۳).

مدل غیرخطی لانگمویر در معادله ۲ نمایش داده شده است (۱۴).

$$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

k_1 ضریب انرژی پیوند لانگمویر و q_{max} بیشینه ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم است.

سرعت جذب کادمیم

برای تعیین سرعت جذب، ابتدا به ۱۰ میکروتیوب محتوی ۱ میلی‌گرم جاذب، به اندازه ۱ میلی‌لیتر محلول کادمیم ۱۱ میکروگرم بر لیتر (تنظیم شده بر روی pH ۶) افزوده شد (بنابراین نسبت جاذب به محلول ۱ به ۱۰۰۰ بود). سپس هر یک از میکروتیوب‌ها به ترتیب به مدت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۱۰ ثانیه با همزن گردابی با سرعت ۷ دور بر ثانیه همزده شدند. سپس برای عصاره‌گیری، تمام نمونه‌ها با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳ دقیقه سانتریفیوژ شدند. در آخر غلظت کادمیم عصاره‌ها اندازه‌گیری شد. سرعت جذب، میزان انتقال ذرات ماده جذب‌شونده در واحد زمان را بررسی و سرعت واکنش را تعیین می‌کند. معادلات متعددی به منظور توصیف فرایند سرعت جذب در مقالات دیده شده است که این معادلات شامل مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، الووچ، انتشار پارابولیک و تابع توانی است. در این پژوهش داده‌ها با مدل غیرخطی مرتبه اول و دوم برازش شدند (۲). در اینجا فرض بر این است که میزان جذب توسط تعداد مکان‌های جذب اشغال‌نشده بر سطوح جاذب تعیین می‌شود. مدل غیرخطی شبه‌مرتبه اول و دوم به ترتیب در معادلات ۳ و ۴ نمایش داده شده است.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

در اینجا q_t : مقدار جذب تعادلی با زمان (میلی‌گرم بر گرم)، q_e : ظرفیت جذب تعادلی زمان (دقیقه)، k_1 : ضریب ثابت سرعت

(ساخته شده از کلرید کادمیم و تنظیم شده روی pH برابر ۶) ساخته شد. سپس یک میلی‌لیتر از هر محلول استاندارد به ۱۴ میکروتیوب محتوی ۱ میلی‌گرم از جاذب افزوده شد (نسبت جاذب به محلول ۱ به ۱۰۰۰ بود). نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه با همزن گردابی با سرعت ۷ دور بر ثانیه هم زده شدند و سپس به منظور عصاره‌گیری به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. در نهایت غلظت کادمیم عصاره‌ها اندازه‌گیری شد. برای برازش داده‌های هم‌دمای جذب، از معادلات غیرخطی فروندلیچ و لانگمویر استفاده شد. معادله فروندلیچ یک معادله تجربی است و یک مدل جذب سطحی تجربی است و در شیمی خاک محیطی به صورت گسترده‌ای استفاده شده است (۲۱ و ۲۳). مدل فروندلیچ برای توصیف جذب چند لایه‌ای و جذب روی سطوح ناهمگن مناسب است (۱۲ و ۱۵).

معادله فروندلیچ بیان می‌کند که انرژی جذب سطحی با افزایش پوشش سطحی به‌طور لگاریتمی کاهش می‌یابد. K_f در معادله فروندلیچ نشان می‌دهد که انرژی جذب سطحی یک سطح همگن مستقل از پوشش سطحی است. مدل غیرخطی فروندلیچ در معادله ۱ نمایش داده شده است. هو و همکاران (۱۲) گزارش کرد که این مدل در توصیف مکانیسم جذب چندلایه و جذب روی سطوح ناهمگن مناسب دیده شده است.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

در اینجا q_e : ظرفیت جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم)، K_f : ثابت فروندلیچ و یا ظرفیت جذب (میلی‌گرم $^{(1-1/n)}$ در لیتر $^{1/n}$ بر گرم) و n : شدت جذب است (۱۷). پژوهشگران بیشتر پارامترهای K_f و $1/n$ را به منظور نتیجه‌گیری درباره مکانیسم‌های جذب سطحی استفاده می‌کنند (۲۳). در معادله فروندلیچ زمانی که K_f افزایش می‌یابد، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب‌شونده مد نظر افزایش می‌یابد. معادله لانگمویر برای ارزیابی جذب یون توسط جاذب و فرایندهای جذب آلوده‌کننده‌ها به‌طور وسیع و موفقیت‌آمیزی استفاده شده است. فرض اصلی تئوری لانگمویر این است که جذب بر سطوح کاملاً یکنواخت در داخل

محلول کادمیم ۲ میکروگرم بر لیتر به ۱ میلی گرم جاذب) اضافه شد و پس از ۲ دقیقه همزدن با همزن گردابی، درنهایت عصاره گیری به مدت ۳ دقیقه با سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه انجام و غلظت کادمیم آن‌ها اندازه گیری شد. به منظور بررسی اثر حجم شوینده بر میزان کارایی واجذب کادمیم از جاذب، با توجه به نتیجه آزمون اثر غلظت شوینده بر کارایی واجذب، غلظت مناسب انتخاب و در حجم‌های ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰ میکرولیتر به ۷ میکروتیوب محتوی ۱ میلی گرم از جاذب بارگذاری شده با کادمیم افزوده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه با همزن گردابی با سرعت ۷ دور بر ثانیه همزده شد و عصاره آن‌ها با سانتریفیوژ استخراج شد. در آخر نیز غلظت کادمیم عصاره‌ها اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

مشخصه‌نمایی کیفی

تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی روشی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روشی از جاذب میکرومقیاس در دو بزرگنمایی ۵ هزار و ۵۰ هزار برابر به ترتیب در شکل ۳ الف و ب آورده شده است. جاذب میکرومقیاس در زیر میکروسکوپ روشی به صورت دانه‌های به نسبت گرد و با سطحی ناهموار دیده شدند. اندازه میکرومتری و سطح ناهموار ذرات جاذب می‌تواند سطح ویژه خوبی را برای جذب کادمیم فراهم کند (۲۵). این ذرات به علت اندازه میکرومتری و بار الکتریکی منفی به آسانی می‌توانند در محیط‌های طبیعی مانند خاک‌های قلیایی تحرک داشته باشند. سطوح ناهموار جاذب این امکان را می‌دهد که در سطوح مختلف بتواند فلز کادمیم را جذب کند (۲۶).

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

نمودار طیف‌سنجی مادون قرمز جاذب میکرومقیاس در شکل ۴ نشان شده است. در این نمودار طیف گسترده‌ای از پیک‌های مختلف در شماره موج‌های ۳۴۵۲-۵۷۴/۷۳ بر سانتی متر در جاذب دیده شد که نشان‌دهنده وجود گروه‌های عامل متفاوت

جذب معادله مرتبه اول (یک بر دقیقه) و k_2 : نشان‌دهنده ثابت سرعت جذب معادله مرتبه دوم (گرم در میلی گرم) و a ضریب معادله جذب و عرض از مبدأ معادله (گرم بر میلی گرم در دقیقه) را نشان می‌دهد (۹).

اثر قدرت یونی و کاتیون رقیب

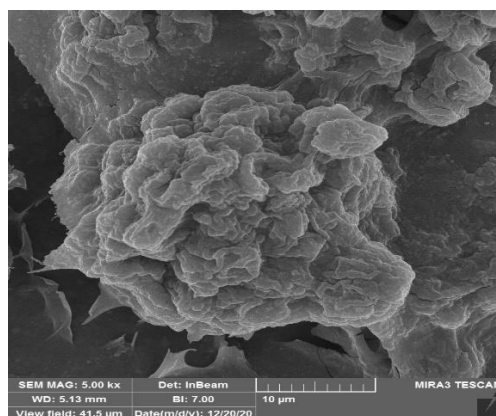
به منظور بررسی اثر قدرت یونی بر کارایی جذب کادمیم توسط جاذب، از غلظت زمینه سدیم به عنوان معیاری برای این کار بهره گیری شد. معادله قدرت یونی در معادله ۵ آورده شده است.

$$I = 1.2 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (5)$$

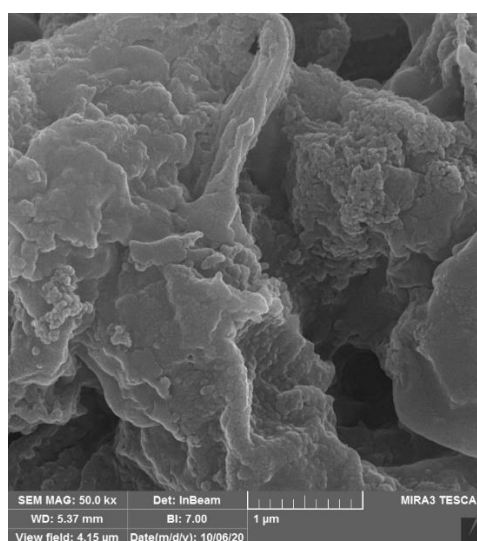
در اینجا I : قدرت یونی (واحد غلظت) C_i : غلظت یون (واحد غلظت)، Z_i : بار الکتریکی یون و n : تعداد است. محلول‌هایی از کادمیم ۲ میکروگرم بر لیتر (تنظیم شده روی pH ۶) با غلظت زمینه‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۹، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر سدیم (تهیه شده از کلرید سدیم) ساخته شد و به ۱۰ میکروتیوب دارای ۱ میلی گرم از جاذب افزوده شد (بنابراین نسبت جاذب به محلول ۱ به ۱۰۰۰ بود). سپس نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۷ دور بر ثانیه توسط همزن گردابی همزده شدند و عصاره آن‌ها از طریق سانتریفیوژ (با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه برای سه دقیقه) استخراج شد. در آخر نیز غلظت کادمیم عصاره‌ها اندازه گیری شد. برای بررسی اثر کاتیون رقیب بر کارایی جذب کادمیم نیز تمام مراحل یادشده با محلول کادمیم ۲ میکروگرم بر لیتر با غلظت زمینه‌های پتاسیم، کلسیم، منیزیم، روی، مس، سرب و جیوه (تهیه شده از نمک‌های کلریدی آن‌ها) تکرار شد.

اثر غلظت و حجم شوینده بر کارایی واجذب کادمیم از جاذب

برای ارزیابی اثر غلظت شوینده بر کارایی واجذب کادمیم از جاذب، ابتدا محلول‌های شوینده (اسید نیتریک) با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ نرمال تهیه شد. سپس ۵۰ میکرولیتر از هر محلول شوینده به داخل ۵ میکروتیوب دارای ۱ میلی گرم جاذب بارگذاری شده با کادمیم (به دست آمده از افزودن ۱ میلی لیتر

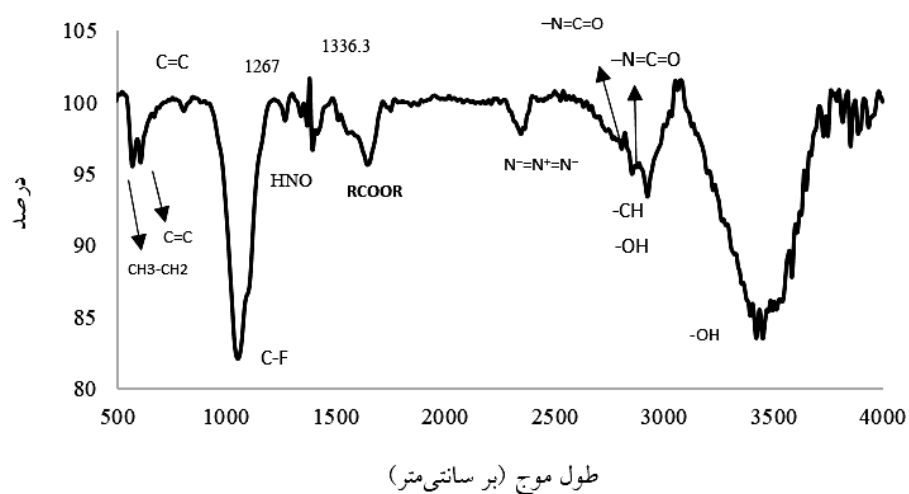


(الف)



(ب)

شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از جاذب میکرومقیاس به دست آمده از تیمار هیدروترمال یاخته های آفانوکاپسا (الف) بزرگنمایی ۵ هزار برابر (ب) بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر



شکل ۴. نمودار طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز جاذب میکرومقیاس به دست آمده از تیمار هیدروترمال یاخته های آفانوکاپس

ارزیابی شیمیایی جاذب

جذب وابسته به pH

نمودار جذب وابسته به pH کادمیم روی جاذب میکرومقیاس در شکل ۵ آورده شده است. بیشترین میزان جذب کادمیم توسط این جاذب در محدوده وسیع ۳-۸ برابر ۱۳/۱۵-۰/۰ میکروگرم بر لیتر با کارایی جذب بیشتر از ۹۲٪ دیده شد. میتی و پراساد (۲۰) با بررسی جذب زیستی فلز کادمیم بر زیست توده اسپروولا پولیریز/ نشان دادند که بیشترین راندمان حذف این فلز در pH برابر ۴ گزارش داده‌اند. جذب کادمیم توسط این جاذب در محیط بسیار اسیدی با pH کمتر از ۳ و در محیط بسیار بازی با pH بیشتر از ۸ به سرعت و با شیب تندی کاهش یافت. اشغال مکان‌های بار سطحی این جاذب در pH کمتر از ۳ با یون‌های هیدروژن و رسوب فلز کادمیم در pH بیشتر از ۸، احتمالاً منجر به کاهش کارایی میزان جذب کادمیم توسط جاذب شده است (۱۹). با توجه به نمودار شکل ۵ می‌توان دریافت که کارایی جذب بیشتر این جاذب در این محدوده بسیار گسترده، نشان از خاصیت بافری این جاذب است. این خاصیت بافری را شاید بتوان به تنوع بیشتر گروه‌های عامل در سطح این جاذب نسبت داد که پیش از این در بخش بررسی کیفی جاذب از آن‌ها نام برده شد.

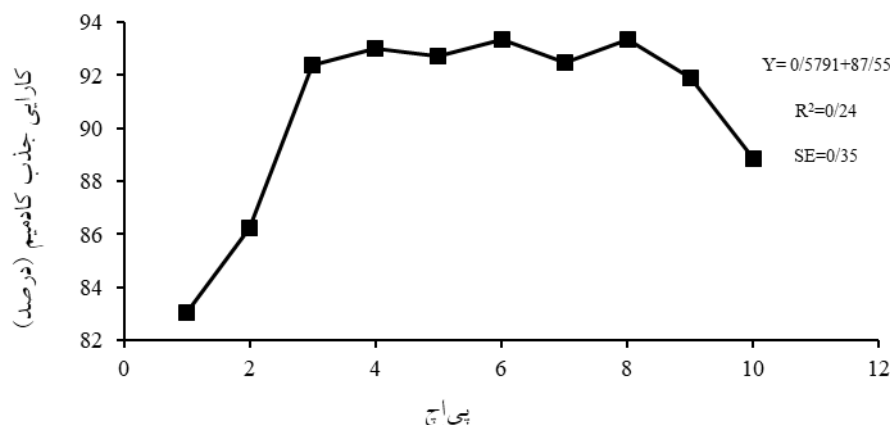
همدمای جذب

نتایج همدمای جذب کادمیم در شکل ۶ و جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار کادمیم جذب شده با افزایش غلظت اولیه آن روند افزایشی را نشان داد. بیشترین میزان جذب در غلظت ۷۰۰۰ میکروگرم بر لیتر با مقدار ۷۶۹۷/۲ میلی گرم بر کیلوگرم دیده شد. این نشان دهنده جذب بیشتر فلز کادمیم توسط این جاذب در این پژوهش است. همچنین باید گفت که جاذب کربنی میکرومقیاس سنتز شده از سیانوباکتری آفانوکاپسا در این پژوهش، جذب بیشتری را نسبت به گونه گلسوتس مگنا (که برابر ۴ میلی گرم بر کیلوگرم جذب کادمیم داشته است) نشان داده است (۲۵).

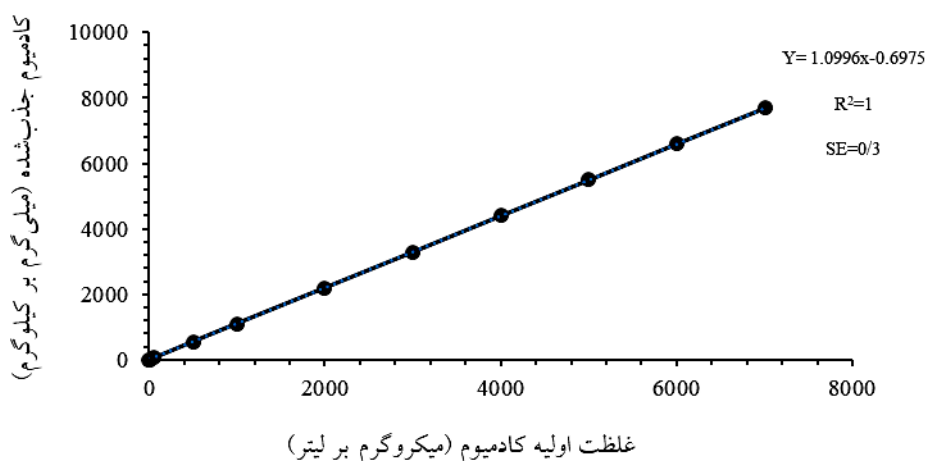
روی سطح آن هستند. این پیک‌ها تقریباً در شماره موج‌های ۲۳۴۱/۳۴۵۲، ۲۰۶-۲/۱۶۳۹، ۶۰۷/۷ و ۵۷۴/۷۳ بر سانتی متر نشان دهنده گروه‌های هیدروکسیل، ایزوتیوسیانات، کربونیل، اتر، متیلیدین و کتون هستند (۱۱). گروه‌های کربوکسیلیک، فراوان‌ترین گروه عاملی در فوکویدان بوده و ظرفیت جذب به‌طور مستقیم وابسته به حضور این گروه‌هاست (۱۸). پیک ۳۴۵۲ و ۲۹۲۸/۶ بر سانتی متر معرف گروه عاملی هیدروکسیل مرتبط با الکل است. پیک ۲۸۰۹/۹ بر سانتی متر نشان دهنده گروه عاملی ایزوسیانات و پیک ضعیف ۲۳۴۱/۸ بر سانتی متر نشان دهنده آنیون چند اتمی آزید است. پیک دیده شده در ناحیه ۲۸۰۰ تا ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H و OH است. پیک‌های ۱۶۳۹/۶ بر سانتی متر نشان دهنده گروه‌های کربونیل مرتبط با استر بودند (۱۸). پیک ۱۳۹۹ بر سانتی متر مربوط به نیترو و پیک ۱۰۵۰ بر سانتی متر مربوط به کربن - فلورین بود. پیک ۸۰۲/۲ و ۶۰۷/۷ بر سانتی متر مربوط به آلکن‌ها و پیک ۵۷۴/۷۳ بر سانتی متر نشان دهنده ترکیبات هالیدی مانند آکیل کلرید است. پژوهشگرانی همچون احد و همکاران (۱) روی سیانوباکتری نوستوک موسکورم مگ ۱، گروه‌های عامل هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل و فسفات‌ها را نشان دادند.

سطح ویژه

بر اساس نتیجه آزمون برونوئر-مت-تِلر، سطح ویژه جاذب در حالت پودر کاملاً خشک و روان برابر با ۳۸۲/۰۲ مترمربع بر گرم به دست آمد. این مقدار سطح ویژه در حالی است که هیچ گونه فعال سازی شیمیایی و یا فیزیکی روی جاذب انجام نشده است. مطالعات مختلف روی مواد کربنی با ساختار نزدیک به جاذب ساخته شده در این پژوهش (ساختارهای مبتنی بر کره‌های کربنی) نشان داده است که فعال سازی و ایجاد تخلخل می‌تواند منجر به سطح ویژه بیشتر از ۸۰۰ تا بیش از ۱۲۰۰ مترمربع بر گرم شود (۴ و ۱۳).



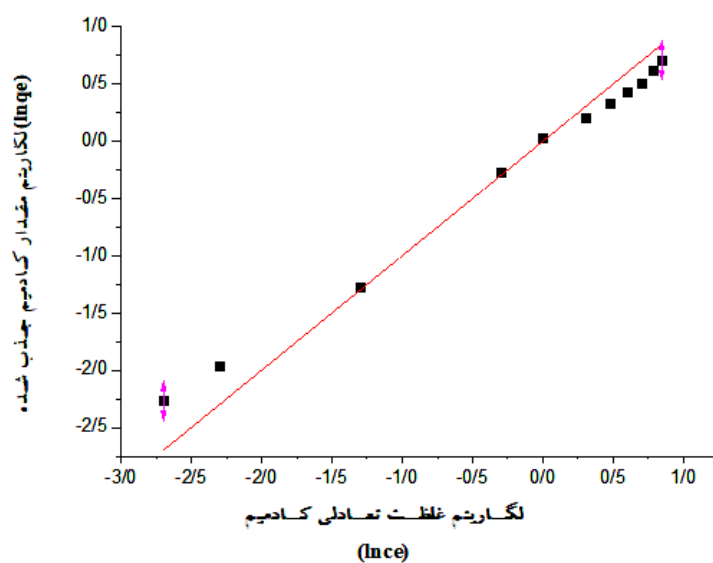
شکل ۵. نمودار جذب وابسته به پی‌اچ کادمیم روی جاذب میکرومقیاس



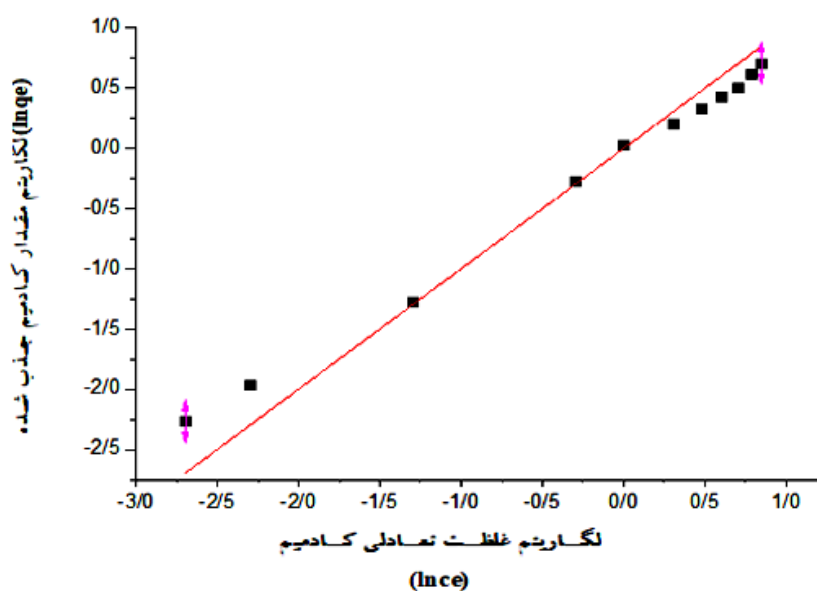
شکل ۶. نتایج هم‌دمای جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس

فرایند جذب مطلوب، چنانچه کمتر از صفر باشد، فرایند جذب غیر قابل برگشت و چنانچه بزرگ‌تر از ۱ باشد، فرایند جذب نامطلوب است (۷)؛ بنابراین فرایند جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس مطلوب بوده است. هر چه مقدار معکوس شدت جذب از ۱ کوچک‌تر باشد، نشان دهنده تمایل منحنی جذب به منحنی نوع ال است (۱۱، ۲۴ و ۲۶). تمایل منحنی جذب به منحنی نوع ال به معنی تمایل بیشتر جاذب به جذب در غلظت‌های کم است (۲۶). این ویژگی می‌تواند یک مزیت برای جاذب میکرومقیاس در امر پیش‌تغلیظی کادمیم باشد. مکانیسم جذب مدل فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمویر بر اساس جذب سطحی چندلایه است (۳)؛ بنابراین بیان‌کننده جذب آلاینده در

برازش داده‌های هم‌دمای جذب کادمیم با معادلات فروندلیچ و لانگمویر در شکل ۷ نشان داده شده است. ضریب همبستگی برای معادلات فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب برابر $R^2 = 0.96$ و $R^2 = 0.74$ دیده شد. هم‌دمای جذب کادمیم با مدل غیرخطی فروندلیچ برازش بهتری را نسبت به مدل لانگمویر نشان داد (شکل ۷ الف، ب و جدول ۱). ثابت جذب کادمیم برای جاذب میکرومقیاس مطابق با مدل فروندلیچ برابر با ۱ (میلی گرم بر گرم در لیتر بر میلی گرم $^{1/n}$) به دست آمد (جدول ۱). مقدار معکوس شدت جذب (که نشان‌دهنده ی شیب منحنی جذب نیز است) برابر با ۱ به دست آمد (جدول ۱). طبق تعریف مدل فروندلیچ، چنانچه معکوس شدت جذب بین صفر و ۱ قرار داشته باشد،



(الف)



(ب)

شکل ۷. برازش داده‌های ایزوترم جذب کادمیم با (الف) معادله فروندلیچ (ب) معادله لانگمویر

جدول ۱. متغیرهای مدل هم‌دمای جذب برازش داده شده با هم‌دمای جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس

متغیرهای محاسباتی مدل فروندلیچ و لانگمویر				
معکوس شدت جذب (n)	ثابت جذب (K_f)	ضریب همبستگی (R^2)	معیار خطا (SE)	مدل فروندلیچ
۱	۱	۰/۹۶	۰/۱۴	
بیشترین مقدار جذب (qm)	ثابت جذب (K_L)	ضریب همبستگی (R^2)	معیار خطا (SE)	مدل لانگمویر
۱/۲۸	۱۰۱/۳۴	۰/۷۴	۰/۰۷۸۴۳	

دیگر کار درستی نیست مگر آنکه شرایط آزمایشگاهی کاملاً یکسان باشد (۶). بر این اساس پژوهشی که بتوان نتایج آن را با نتایج نرخ جذب در این پژوهش مقایسه کرد، در منابع یافت نشد. اما نتایج برازش داده‌های پژوهشگران مختلفی در شرایط متفاوت نیز با نتایج این پژوهش مطابقت داشته است (۱۱).

اثر قدرت یونی و کاتیون رقیب بر کارایی جذب کادمیم

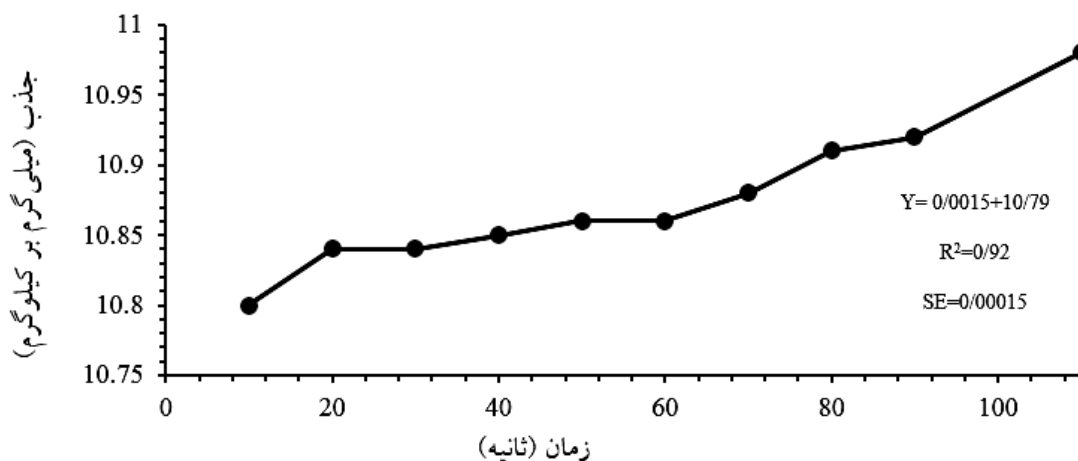
نتایج اثر قدرت یونی و کاتیون رقیب بر کارایی جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس به ترتیب در شکل ۱۰ الف و ب نشان داد شده است. طبق شکل ۱۰ الف، با افزایش غلظت سدیم کارایی جذب کادمیم کاهش می‌یابد. کارایی جذب کادمیم در غلظت‌های زیر ۵۰ میکروگرم بر لیتر سدیم بیشتر از ۷۰٪ دیده شد. چنانچه کارایی جذب $\leq 90\%$ را مطلوب بدانیم، می‌توان دید که کارایی جذب کادمیم در غلظت زمینه ≥ 4 میکروگرم بر لیتر سدیم مطلوب است؛ بنابراین می‌توان گفت که مقاومت جاذب در برابر افزایش قدرت یونی محلول معادل ۴ میلی‌گرم بر لیتر سدیم است.

میزان کارایی جذب در حضور کاتیون‌های رقیب با افزایش غلظت کاتیون‌ها تقریباً روندی کاهشی را نشان داد (شکل ۱۰ ب). تقریباً برای تمام کاتیون‌های رقیب، در غلظت‌های زمینه ≥ 20 میکروگرم بر لیتر کارایی جذب کادمیم $\leq 90\%$ است؛ بنابراین چنانچه این جاذب میکرومقیاس قرار است برای پیش‌تغلیظی نمونه‌های آب طبیعی استفاده شود، باید غلظت زمینه کاتیون‌های یادشده ≥ 20 میکروگرم بر لیتر باشد. در یک نگاه کلی می‌توان دید که میزان رقابت کاتیون‌های قلیایی (به استثنای سدیم) با کادمیم برای جذب روی جاذب میکرومقیاس نسبت به فلزات سنگین کمتر است (۲۹). قدرت جذب کمتر فلزات قلیایی (به استثنای سدیم) نسبت به فلزات واسطه، می‌تواند ناشی از تفاوت در ویژگی‌های عناصر از جمله شعاع هیدراته کمتر، تمایل زیاد فلزات سنگین به پیوند با گروه‌های عاملی مواد آلی از جمله گروه‌های کربوکسیلیک و فنولی و سایر عوامل مختلف باشد.

سطوح ناهموار جاذب کربنی سیانوباکتری است. در مدل فروندلیچ فرض بر این قضیه استوار است که مکان‌های جذب درون ساختار جاذب به صورت ناهمگون بوده و دارای قدرت جذب متفاوت هستند (۲۹). احد و همکاران (۱) با بررسی مدل‌سازی هم‌دمای جذب سیانوباکتری نوستوک موسکورم مگ^۱ نیز پیروی کردن از مدل فروندلیچ را تأیید کردند.

نتایج سرعت جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس در شکل ۸ و جدول ۲ آورده شده است. میزان جذب کادمیم در بازه زمانی کوتاه ۱۰ تا ۱۱۰ ثانیه با افزایش زمان، روند افزایشی را نشان داد؛ بنابراین می‌توان گفت که این یک فرایند سریع محسوب می‌شود. بیشینه جذب در بیشترین زمان تماس (۱۱۰ ثانیه) رخ داد؛ بنابراین می‌توان آن را به عنوان زمان بهینه جذب در نظر گرفت. هیلور و همکارانش (۱۱) میزان حذف کادمیم دوزظرفیتی را از محلول‌های آبی، توسط میکروجلبک سرویسیا در pH برابر با ۶ و مدت زمان ۱۶۶۰ دقیقه، ۸۶٪ گزارش کردند. افزایش جذب فلز کادمیم توسط این جاذب سنتز شده می‌تواند ناشی از سطح ویژه زیاد این جاذب و وجود مکان‌های پیوندی غیراشباع شده این جاذب‌ها باشد.

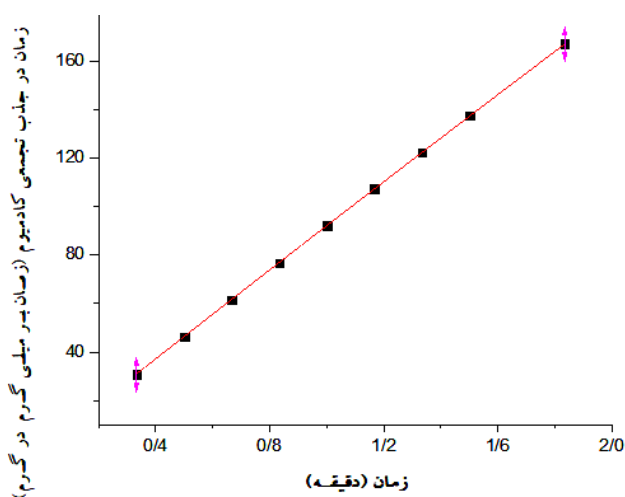
سرعت جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس بهترین همبستگی را با مدل غیرخطی شبه مرتبه دوم ($R^2=0/99$) نسبت به مدل شبه مرتبه اول ($R^2=0/26$) نشان داد (شکل ۹ الف، ب و جدول ۲). در اینجا فرض بر این است که میزان جذب توسط تعداد مکان‌های جذب اشغال نشده بر سطوح جاذب تعیین می‌شود. ثابت سرعت جذب و ظرفیت جذب تعادلی کادمیم مطابق با مدل سرعت جذب شبه مرتبه دوم به ترتیب برابر با $0/000022$ گرم بر میلی‌گرم در دقیقه و $6523/88$ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد (جدول ۲). همچنین ظرفیت تعادلی جذب بیشتر کادمیم توسط این جاذب می‌تواند ناشی از سطح ویژه زیاد این جاذب و وجود مکان‌های پیوندی غیراشباع شده آن باشد. مقادیر متغیرهای مدل سرعت جذب وابسته به شرایط آزمایشگاهی است که آزمون سرعت جذب در آن انجام شده است و بنابراین مقایسه آن با نتایج پژوهش‌های



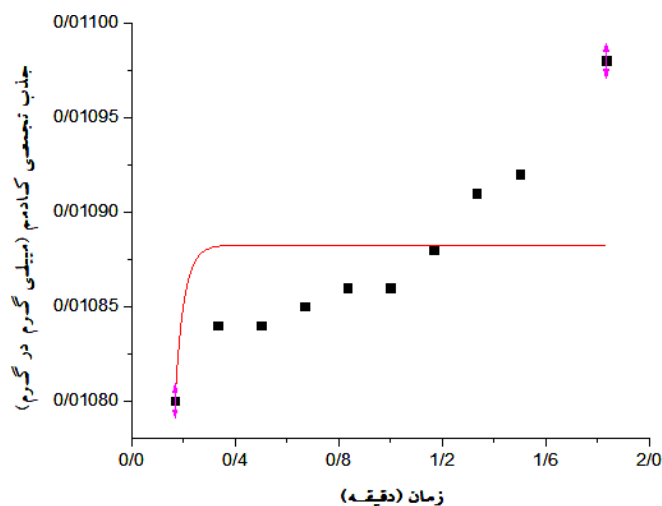
شکل ۸. نتایج سرعت جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس

جدول ۲. متغیرهای مدل سرعت جذب برازش داده شده با نرخ جذب کادمیم روی جاذب میکرومقیاس

ظرفیت جذب تعادلی (q_e)	ثابت سرعت جذب (K_1)	ضریب همبستگی (R^2)	معیار خطا (SE)
۰/۰۱۰۸۸	۲۹/۲۳۷	۰/۲۶	۳/۵۸۷۷
مدل شبه مرتبه اول			
ظرفیت جذب تعادلی (q_e)	ثابت سرعت جذب (K_2)	ضریب همبستگی (R^2)	معیار خطا (SE)
۶۵۲۳/۸۸	۰/۰۰۰۰۰۲۲	۰/۹۹	۰/۰۰۰۰۰۰۵۱۶
مدل شبه مرتبه دوم			

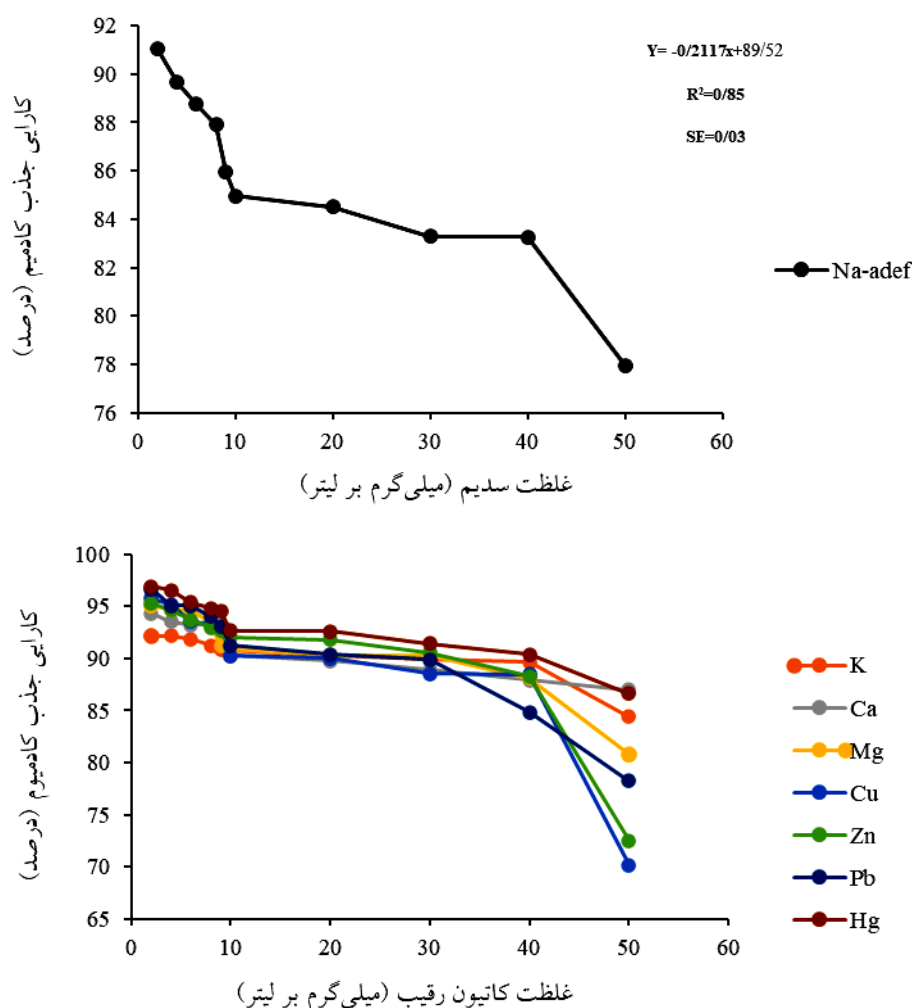


(ب)



(الف)

شکل ۹. برازش داده های سرعت جذب کادمیم با مدل خطی (الف) شبه مرتبه اول و (ب) دوم



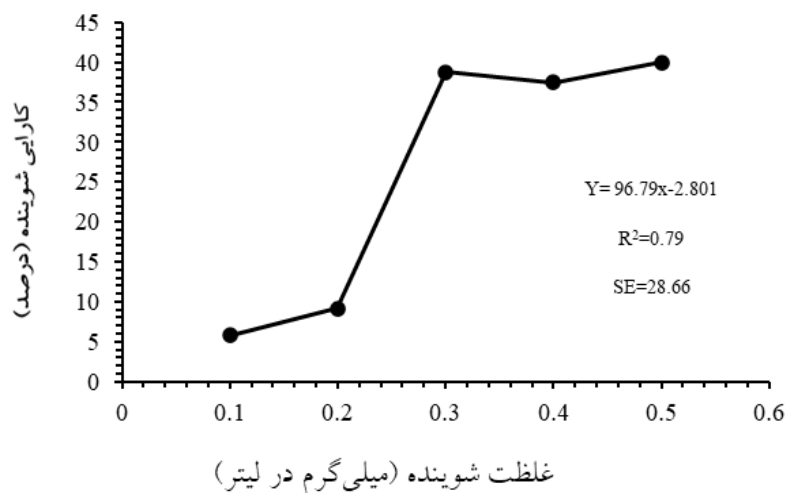
شکل ۱۰. اثر قدرت یونی و کاتیون رقیب بر کارایی جذب کادمیم: الف) کارایی جذب کادمیم در برابر غلظت سدیم ب) کارایی جذب کادمیم در برابر کاتیون رقیب

اثر غلظت و حجم شوینده بر کارایی بازیابی کادمیم از جاذب

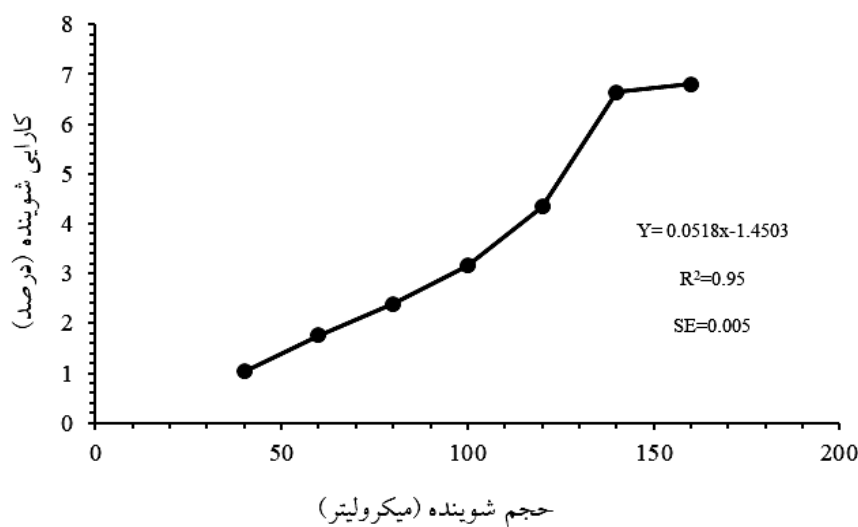
نتایج اثر غلظت و حجم شوینده بر کارایی بازیابی کادمیم از جاذب میکرومقیاس بارگذاری شده به ترتیب در شکل ۱۱ الف و ب آورده شده است. کارایی بازیابی کادمیم با افزایش غلظت شوینده افزایش یافت و در بازه غلظتی ۰/۳ تا ۰/۵ نرمال به ثبات نسبی رسید. این نتایج نشان دهنده توانایی تمایل به جذب بیشتر کادمیم توسط این جاذب کربنی است. از آنجایی که کارایی واجذب از غلظت ≤ 0.3 نرمال به بیشترین مقدار خود رسید؛ بنابراین به منظور کاهش مقدار شوینده مصرفی، غلظت ۰/۳ نرمال به عنوان غلظت معیار شوینده انتخاب و برای انجام آزمون

حجم شوینده از آن بهره گیری شد.

بر اساس شکل ۱۱ (ب)، با افزایش حجم شوینده مصرفی، کارایی واجذب کادمیم نیز افزایش یافت و در حجم ۱۶۰ میکرولیتر به بیشترین خود (۶۸ درصد) رسید؛ بنابراین حجم شوینده ۱۶۰ میکرولیتر به عنوان مناسب ترین حجم برای بازیابی جاذب تشخیص داده شد. از آنجایی که ۳۲ درصد از کادمیم به صورت بازیابی نشده باقی ماند؛ بنابراین باید در حین استفاده از این جاذب برای پیش تغلیظی کادمیم نمونه های طبیعی، ضریب اصلاح مد نظر بر غلظت نهایی کادمیم واجذب شده اعمال شود تا نتیجه نهایی به واقعیت نزدیک باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۱۱. اثر غلظت و حجم شوینده بر کارایی واجذب کادمیم: (الف) کارایی واجذب در برابر غلظت شوینده (ب) کارایی واجذب در برابر حجم شوینده

نتیجه گیری

در یک نگاه کلی می توان گفت که پژوهش حاضر یک جاذب جدید میکرومقیاس با منشأ سبز و ارزان را بر پایه یاخته های سیانوباکتری *آفانوکاپسا* برای استخراج فاز جامد کادمیم ناچیز از محلول های آبی ارائه کرد. بررسی کیفی نشان داد که جاذب دارای ذرات به نسبت کروی میکرومتری با سطحی ناهموار و سطح ویژه ۳۸۲/۰۲ مترمربع بر گرم، غنی از گروه های عاملی

هرچند طبق تست های انجام شده مشخص شد که با افزایش غلظت شوینده به مقادیر $< ۰/۵$ نرمال می توان به کارایی شست و شوی نزدیک به ۱۰۰ درصد دست یافت، اما در این غلظت ها امکان هضم شدن خود جاذب نیز وجود دارد. در شرایط اسیدی پروتون یون های H^+ از طریق جانشینی با فلزات جذب شده بر سطح جاذب منجر به واجذب فلزاتی با بار مثبت از سطح جاذب می شوند (۱۷).

افزایش قدرت یونی و غلظت کاتیون‌های رقیب امکان بهره‌گیری از آن را برای پیش‌تغلیظی طیف گسترده‌ای از نمونه‌های آبی می‌دهد. همچنین تمایل زیاد جاذب به جذب در غلظت‌های کم، آن را به یک جاذب کارآمد و اختصاصی برای اهداف پیش‌تغلیظی تبدیل می‌کند. با توجه به کارایی زیاد این جاذب می‌توان در پژوهش‌های آتی مبتنی بر این جاذب به بررسی امکان افزایش کارایی و اجذب جاذب بارگذاری‌شده با کادمیم، از طریق سایر محلول‌های شوینده و همچنین به ارزیابی کارایی جاذب حاضر برای پیش‌تغلیظی سایر آلاینده‌ها مانند فلزات سنگین دیگر نیز پرداخت.

سپاسگزاری

این اثر تحت حمایت مادی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوریان کشور (INSF) برگرفته شده از طرح شماره ۹۹۰۲۶۸۷۳ انجام شده است.

اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار (هیدروکسیل، ایزوتیوسیانات و کربونیل) بود. عملکرد مطلوب جاذب در گستره وسیعی از pH (۳-۸)، امکان پیش‌تغلیظی کادمیم در انواع نمونه‌های آبی اسیدی و بازی را می‌دهد. هم‌دمای جذب کادمیم بهترین برآزش را با مدل غیرخطی فروندلیچ و سرعت جذب کادمیم بهترین برآزش را با مدل غیرخطی شبه‌مرتبه دوم نشان داد. متغیرهای محاسباتی مرتبط با مدل فروندلیچ از جمله ظرفیت تعادلی جذب بیشتر کادمیم نشان داد که جاذب تمایل زیادی به جذب غلظت‌های کم کادمیم دارد. مقاومت کارایی جذب فلز کادمیم با افزایش غلظت عناصر روند کاهشی را نشان داد. این فلز در حضور فلزات قلیایی بیشترین رقابت و در حضور فلزات سنگین کمترین رقابت را نشان داد. میزان واجذب کادمیم در نسبت جاذب به محلول (۱ به ۱۰۰۰)، در غلظت ۰/۳ نرمال و حجم ۱۶۰ میکرولیتر شوینده (اسید نیتریک) به بیشترین مقدار خود رسید.

مقاومت جاذب در برابر افزایش قدرت یونی و غلظت کاتیون‌های رقیب به ترتیب برابر با ۴ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بود؛ بنابراین می‌توان بیان کرد که مقاومت بیشتر جاذب در برابر

منابع مورد استفاده

References

- Ahad, R. I. A., S. Goswami and M. B. Syiem. 2017. Biosorption and equilibrium isotherms study of cadmium removal by *Nostoc muscorum* Meg 1: morphological, physiological and biochemical alterations. *Biotech* 7(2): 1-12.
- Aharoni, C., and D. L. Sparks. 1991. Kinetics of soil chemical reactions: A theoretical treatment. PP. 1-18. In: D.L. Sparks, D.L. Suarez (Eds.), Rates of soil chemical processes. Soil Science Society of America, Madison.
- Andersen, R.A., 2009. Algal Culturing Techniques. Elsevier Academic Press, New York.
- Bullen, J. C., S. Saleesongsom, K. Gallagher and D. J. Weiss. 2021. A revised pseudo-second-order kinetic model for adsorption, sensitive to changes in adsorbate and adsorbent concentrations. *Langmuir* 37(10): 3189-3201.
- Bon, I. C., L. M. Salvatierra, L. D. Lario, J. Morató and L. M. Pérez. 2021. Prospects in cadmium-contaminated water management using free-living cyanobacteria (*Oscillatoria* sp.). *Water* 13(4): 542.
- Cesano, F., S. Cravanzola, V. Brunella, A. Damin and D. Scarano. 2019. From polymer to magnetic porous carbon spheres: combined microscopy, spectroscopy, and porosity studies. *Frontiers in Materials* 6:84.
- Friberg, L.T., G. G. Elinder, T. Kjellstrom and G. F. Nordberg. 2019. Cadmium and Health: A Toxicological and Epidemiological Appraisal: Vol 2: Effects and Response. CRC Press, Boca Raton.
- Feng, N., X. Guo, and S. Liang. 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3): 1286-1292.
- Ghaedi, M. (Ed.). 2021. Adsorption: Fundamental processes and applications. Academic Press, New York.
- Huang, X., K. Qiao, L. Li, G. Liu, X. Xu, R. Lu, H. Gao and D. Xu. 2019. Preparation of a magnetic graphene/polydopamine nanocomposite for magnetic dispersive solid-phase extraction of benzoylurea insecticides in environmental water samples. *Scientific Reports* 9(1): 1-9.
- Hlihor, R.M., L. Bulgariu, D. L. Sobariu, M. Diaconu, T. Tavares and M. Gavrilescu. 2014. Recent advances in biosorption of heavy metals: Support tools for biosorption equilibrium. *Kinetics and Mechanism* 59: 527-538.
- Ho, Y. S., and C. C. Chiang. 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption* 7: 139-147.

13. Lacour, S., A. Hammann, A. Wotawa, L. Corcos, E. Solary and M. T. Dimanche-Boitrel. 2001. Anticancer agents sensitize tumor cells to tumor necrosis factor-related apoptosis-inducing ligand-mediated caspase-8 activation and apoptosis. *Cancer Research* 61(4): 1645-1651.
14. Langmuir, I. 1916. the constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society* 38(11): 2221-2295.
15. Ismail, M. G. B. H., C. N. Weng, H. A. Rahman and N. A. Zakaria. 2013. Freundlich isotherm equilibrium equations in determining effectiveness a low-cost absorbent to heavy metal removal in wastewater (leachate) at Teluk Kitang Landfill, Pengkalan Chepa, Kelantan, Malaysia. *Journal of Geophysical Research Earth Surface* 1(1): 1-8.
16. Kabata-Pendias, A. and W. Sadurski. 2004. Trace elements and compounds in soil. PP. 79-99. In: Elements and Their Compounds in the Environment, E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim.
17. Khavari Farid, R., and G. H. Rahimi. 2022. Oilothermal, a novel pyrolysis method for fabrication of carbon dots-loaded carriers from cyanobacteria for use in solid-phase extraction of cadmium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 132: 104210.
18. Li, Y., K. T. Yang, M. L. Chen and J. H. Wang. 2018. Supported carbon dots serve as high-performance adsorbent for the retention of trace cadmium. *Talanta* 180: 18–24. doi: 10.1016/j.talanta.2017.12.020.
19. Mohamed, Z. A. 2001. Removal of cadmium and manganese by a nontoxic strain of freshwater cyanobacterium *Gloeotheca magna*. *Water Research* 35(18): 4405–4409.
20. Meitei, M. D., and M. N. V. Prasad. 2013. Lead (II) and cadmium (II) biosorption on *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(3): 200-207.
21. Ostan, Sh. 2004. Soil Chemistry with Environmental Approach. University Tabriz Press, Tabriz.
22. Rippka, R. 1988. Isolation and purification of cyanobacteria. *Methods in Enzymology* 167: 3-27. doi:10.1016/0076-6879(88)67004-2.
23. Sarvanan, A., V. Brindha and S. Krishnan. 2011. Studies on the structural changes of the biomass *Sargassum* sp. on metal adsorption. *Journal of Advances in Bioinformatics* 2: 193–196.
24. Sparks, D. L. 2003. Environmental soil chemistry: An overview. *Environmental Soil Chemistry* 2: 1-42.
25. Smith, S.C., and D. F. Rodrigues. 2015. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon* 91: 122–143.
26. Singh, A. K. 2016. Nanoparticle ecotoxicology. PP. 343-450. *Engineered Nanoparticles: Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*, Academic Press, New York.
27. Song, F., L. Bai, A. Moysiadou, S. Lee, C. Hu, L. Liardet and X. Hu. 2018. Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: an application-inspired renaissance. *Journal of the American Chemical Society* 140(25): 7748-7759.
28. Singh, S., C. Kant, R. K. Yadav, Y. P. Reddy and G. Abraham. 2019. Cyanobacterial Exopolysaccharides: Composition, Biosynthesis, and Biotechnological Applications. PP. 347-358. In: A.K. Mishra, D.N. Tiwari and A.N. Rai (Eds.), *Cyanobacteria*, Academic Press, New York. doi: 10.1016/b978-0-12-814667-5.00017-9.
29. Shaheen, S. M., C. D. Tsadilas and J. Rinklebe. 2013 A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Colloid And Interface Science* 201-202: 43–56.
30. Yang, T., R. He, G. Nie, W. Wang, G. Zhang, Y. Hu and L. Wu. 2018. Creation of hollow calcite single crystals with CQDs: synthesis, characterization, and fast and efficient decontamination of Cd (II). *Scientific Reports* 8(1): 1-12.