Evaluation of ability of aspergillus terreus fungi in removal of Cadmium from Aquatic Solutions: isotherm and kinetic studies

ABSTRACT

Background & Objective: Cadmium is considered as one of the most hazardous heavy metals, a non-essential, non-beneficial and highly toxic element to people. In the current study, the ability of aspergillus terreus fungi biomass was surveyed in the removal of cadmium from aquatic solutions.

Materials & Methods: This cross-sectional study was carried out in 2015 using fungal biomass culture on a shake flask. The dead biomass of aspergillus terreus fungi was applied as an adsorbent for the treatment of aquatic solution under the conditions of cadmium concentrations: 20, 40, 60, 80, 100 and 120 mg/l, pH: 3, 5, 7 and 9, retention time: 15, 30, 45, 60, 90, and 120 min and adsorbent dose: 0.1, 0.2, 0.5, 1 and 2 g. The remained concentrations of cadmium after adsorption were determined by atomic absorption spectrophotometer.

Results: Results indicated that under condition of retention time: 90 min, pH: 7, initial cadmium concentration: 20mg/l and adsorbent dose: 1g, the biomass had a removal efficiency of 94%. Moreover, Adsorption process fitted to Freundlich isotherm with R^2=0.9463 and first order kinetic with R^2=0.9935.

Conclusion: In current study, it was observed that the factors of pH, retention time, dose of aspergillus terreus fungi and initial cadmium concentration had a noticeable effect on the adsorption amount. with regard to the high adsorption capacity of the biomass in comparison to other adsorbents in the removal of cadmium, this biomass can be used as a good adsorbent in wastewater treatment.

Document Type: Research article

Keywords: Aquatic solutions, Aspergillus Terreus, Cadmium, wastewater treatment

Reza Shokoohi
Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

Hossain Farji
Ph.D. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

Seyed Amir Ghiasian
Professor, Department of Medical Parasitology and Mycology, School of Medicine, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

Javad Faradmal
Associate Professor, Department of Biostatistics and Epidemiology, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

Salah Azizi
5-M.Sc. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan

Mehdi Salari
* Ph.D. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran (corresponding Author)
msalari_22@yahoo.com

Received: 15 May 2017
Accepted: 16 August 2017

▶ **Citation:** Shokoohi R, Farji H, Ghiasian A, Faradmal J, Azizi S, Salari M. Evaluation of ability of aspergillus terreus fungi in removal of cadmium from aquatic solutions: isotherm and kinetic studies. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*.Summer 2017;3 (2) : 126-135.

بررسی توانایی بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی: مطالعات ایزوترم و سینتیک (توانایی قارچ آسپرژیلوس ترئوس در حذف کادمیوم)

رضا شکوهی
دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

حسین فرجی
دانشجوی دکترا، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

سید امیر غیاثیان
استاد، گروه انگل شناسی و قارچ شناسی پزشکی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

جواد فرمال
دانشیار، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

صلاح عزیزی
کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

مهدی سالاری
* دانشجوی دکترا، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.(نویسنده مسئول)
msalari_22@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۲۵
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: کادمیوم از فلزات سنگین خطرناک به‌شمار می‌رود که به‌عنوان یک عنصر غیر ضروری، غیر سودمند و با سمیت بالا برای انسان‌ها شناخته می‌شود. مطالعه حاضر با هدف بررسی توانایی بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه توصیفی- مقطعی که در سال ۱۳۹۴ انجام گرفت، از روش shake flask به منظور کشت بیومس قارچی استفاده شد. از بیومس مرده قارچ آسپرژیلوس ترئوس جهت حذف کادمیوم از محلول‌های آبی تحت شرایط غلظت کادمیوم ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ mg/L، pH ۳، ۵، ۷ و ۹، زمان تماس ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min و دوز جاذب ۰/۱ ، ۰/۲، ۰/۵، ۱ و ۲ g استفاده شد. غلظت کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که در زمان تماس ۹۰ min، pH برابر با ۷، غلظت اولیه کادمیوم ۲۰ mg/L و دوز جاذب ۱ g، بیومس دارای جذب ۹۴ درصدی می‌باشد. فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ با R^2=۰/۹۴۶۳ و سینتیک درجه اول با R^2=۰/۹۹۳۵ پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: فاکتورهای pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت کادمیوم دارای اثر قابل توجهی بر میزان جذب می‌باشند. با توجه به ظرفیت جذب بالای این بیومس در حذف کادمیوم در مقایسه با سایر جاذب‌ها می‌تواند در فرآیندهای تصفیه به‌عنوان یک جاذب مناسب استفاده شود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلید واژه‌ها: آسپرژیلوس ترئوس، تصفیه فاضلاب، کادمیوم، محیط‌های آبی

◄ **استناد:** شکوهی ر، فرجی ح، قیاثیان س ا، فردمال ج، عزیزی ص، سالاری م. بررسی توانایی بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی: مطالعات ایزوترم و سینتیک. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. تابستان ۱۳۹۶؛۳ (۲): ۱۲۶-۱۳۵.

مقدمه

فلزات سنگین به‌دلیل خصوصیاتی مانند تجزیه‌ناپذیر بودن، پایداری و تجمع در طبیعت به‌عنوان ترکیبات بسیار سمی شناخته می‌شوند که باعث نگرانی‌های زیست محیطی شده‌اند(۱). سمیت فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم، جیوه و آرسنیک در مقادیر کم می‌توانند اثرات بهداشتی نامطلوبی بر روی انسان بگذارند. تعداد زیادی از فعالیت‌ها و صنایع مانند استخراج از معدن، پردازش فلز، آبکاری، الکترونیک و غیره توانایی بالایی در رهاسازی فلزات سنگین به محیط زیست دارند که مقادیر رها شده می‌توانند باعث ایجاد خطر بر سلامت انسان شوند (۲). فلزات سنگین می‌توانند باعث عقب ماندگی ذهنی، اثر سوء بر عملکرد اعصاب مرکزی و باعث اثرات نامطلوب در تولید گلبول‌های قرمز، ریه، کلیه، کبد و سایر ارگان‌ها حیاتی بدن شوند (۳). کادمیوم از فلزات سنگین خطرناک به‌شمار می‌رود که به‌عنوان یک عنصر غیر ضروری، غیر سودمند و با سمیت بالا برای گیاهان و حیوانات شناخته می‌شود (۴). صنایع آبکاری و ذوب فلزات، باتری‌های نیکل- کادمیوم، کودهای فسفاته، استخراج در معادن، پیگمانت‌ها، تثبیت کننده‌ها و صنایع آلیاژ و لجن فاضلاب، از مهم‌ترین منابع انتشار این فلز به محیط زیست می‌باشند. به‌طور مثال فاضلاب صنایع آبکاری به‌طور میانگین دارای غلظت ۲۰-۱۵ mg/l کادمیوم می‌باشد، در حالی‌که در زه‌کش معادن سرب، غلظت کادمیوم به ۱۰۰۰ mg/l هم می‌رسد. این فلز به‌عنوان ششمین ماده سمی لیست شده است که می‌تواند باعث اثرات بهداشتی حاد مانند تحریک دستگاه گوارش، حالت تهوع، درد شکمی و اسهال شود (۳). این خطرات که از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند، باعث شده است که مطالعات زیادی جهت جلوگیری از انتشار این فلزات از فاضلاب صنایع به محیط زیست انجام شود. استانداردهای سخت‌گیرانه که در رهاسازی این فلزات به محیط وضع گردیده است و پیچیدگی آلودگی در فاضلاب صنایع، تصفیه‌پذیری این نوع فاضلاب‌ها را دشوار کرده است (۵). حذف فلزات از فاضلاب معمولاً توسط فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی انجام می‌گیرد که می‌توان به فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی، ممبران‌ها، الکترودیالیز، تعویض یونی و اسمز معکوس اشاره کرد. روش‌های مذکور پرهزینه و گران می‌باشند و به‌طور مثال در روش الکترودیالیز مشکلاتی مانند برق مصرفی بالا و خوردگی الکترودها، در روش اسمز معکوس مشکلات مانند نیاز به تصفیه مقدماتی، مشکلات دفع مواد جداسازی شده، تأمین فشار و در کاربرد رزین‌ها مشکلاتی مانند احیاء رزین برای فواصل کوتاه مدت وجود دارد (۸-۶). بنابراین سوق یافتن به سمت روش‌های با راندمان کافی، محصولات جانبی با خطر کمتر و هزینه پایین‌تر امری ضروری می‌باشد. امروزه استفاده از فرآیندهای جذب، رشد سریعی در تصفیه فاضلاب داشته است که می‌تواند به‌دلیل ویژگی‌های ذکر شده باشد. استفاده از جاذب مانند کربن فعال، زغال سنگ، خاک رس، زئولیت‌ها و بیوجاذب در حال توسعه می‌باشند. در این میان استفاده از بیوجاذب‌ها در حالت زنده کارایی خوبی نشان نداده‌اند که می‌تواند به‌دلیل سمی بودن فاضلاب‌ها و افزایش در مرگ این بیوجاذب‌ها در فرآیند تصفیه باشد. بنابراین استفاده از بیوجاذب در حالت مرده می‌تواند علاوه بر غلبه بر سمیت فاضلاب‌های صنعتی، مزایایی نظیر عدم نیاز به محیط کشت و واجذب آسان‌تر آلاینده‌های جذب شده را داشته باشد (۱۳-۹). مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد که بیومس قارچ توانایی بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارد. به‌عنوان مثال در مطالعه Martínez-Juárez و همکاران (۲۰۱۲) که جذب کادمیوم با استفاده از بیومس قارچ Aspergillus cristatus مورد مطالعه قرار گرفت، ظرفیت جذبی برابر با ۲۳/۲۶ mg/g در دمای ۲۵°C، غلظت اولیه ۱۰۰ mg از کادمیوم و زمان ۱۲۰ min به‌دست آمد(۱۴). Yan و همکاران (۲۰۰۳) در مطالعه‌ای که به بررسی قارچ Mucor rouxii در جذب فلزات سنگین سرب، روی، کادمیوم و نیکل در محیط‌های آبی پرداختند، ظرفیت جذب را برای این ۴ فلز به ترتیب مقادیر ۲۵/۲۲، ۱۶/۶۲، ۸/۳۶ و ۶/۳۴ mg/g به‌دست آورند (۱۵). Chhikara و همکاران (۲۰۱۰) مشاهده کردند که

بیومس قارچ Aspergillus niger در شرایط pH بهینه ۴/۵، دمای ۲۸°C، غلظت اولیه ۳۰۰ mg کادمیوم و زمان تماس min ۷۵، دارای ظرفیت جذب ۱۶/۳۹ mg/g می‌باشد (۱۶). در مطالعه حاضر توانایی بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس در حذف کادمیوم به‌عنوان یک فلز سنگین خطرناک در محیط‌های آبی که اثرات سوء بالایی بر سلامتی و محیط زیست دارد، مورد بررسی قرار گرفت. اثر متغیرهای زمان تماس، pH، غلظت آلاینده و دوز جاذب در میزان جذب به‌عنوان اهداف فرعی این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت مطالعات ایزوترم و سینتیک به منظور تعیین ظرفیت جذب و سرعت جذب مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

این مطالعه توصیفی- مقطعی در دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفت. مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل محیط کشتPotato Dextrose Agar (PDA) ، Potato Dextrose Broth (PDB)، اسید کلدریک (HCl) و هیدروکسید سدیم N1 (NaOH)، هیدروکسید سدیم N ۰/۵ و سولفات کادمیوم ($CdSO_4 \cdot H_2O$) ۹۹/۹۸ درصد بود که از شرکت مرک تهیه شد. همچنین قارچ آسپرژیلوس ترئوس از مرکز کلکسیون قارچ و باکتری‌های صنعتی ایران سوش خریداری شد.

آماده‌سازی بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس

کشت‌های قارچی به صورت یخ خشک در ml ۱۰ آب استریل قرار دارند که در مدت min ۴۵ قبل از انتقال به محیط کشت پوتیتو دکستروز آگار (PDA) فعال می‌شوند. pHمحیط کشت PDA قبل از کشت قارچ با استفاده از اسیدکلریک (N1) روی ۵ تنظیم و سپس با استفاده از اتوکلاو استریل شد. از روش shake flask به منظور کشت بیومس قارچی استفاده شد؛ به این صورت که ابتدا به صورت تقریبی ml ۲ از سوسپانسیون قارچ به پلیت‌های PDA انتقال داده و پلیت‌ها به مدت ۱۰ روز در دمای °C ۲۵ در انکوباتور قرار داده شد. سپس اسپورها و میسیلیوم از محیط کشت PDA به ظروف ارلن مایر ml ۲۵۰ حاوی ml ۱۰۰ محیط رشد مایع PDB انتقال داده شدند. پس از تلقیح، ظروف بر روی شیکر با سرعت rpm ۱۵۰ و دمای °C ۲۵ به مدت ۴ روز قرار گرفتند. به منظور برداشت بیومس قارچ از فیلترهای mm ۱۵۰ استفاده شد و پس از شستشو بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس زنده حاصل شد. بیومس زنده در محلول سدیم هیدروکسید (۰/۵ N) به مدت min ۱۵ جوشیده و سپس با آب مقطر تا زمانی که pH محلول شوینده به رنج نزدیک به خنثی برسد، شستشو ادامه داشت. در نهایت بیومس به‌دست آمده فیلتر شد و در دمای °C ۶۰ به مدت h ۱۵ قرار گرفت تا به‌طور کامل خشک گردد. نمونه خشک شده توسط هاون به‌طور کامل به حالت پودری درآورده شد و برای تعیین خصوصیات ساختاری و مورفولوژی این ماده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (دستگاه Philips مدلXL 30S FEG) استفاده شد و از بیومس آسپرژیلوس ترئوس اصلاح شده برای مطالعه جذب فلز کادمیوم استفاده شد.

آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته

مهم‌ترین متغیرهای مؤثر بر جذب، شامل زمان تماس، pH محلول، دوز جاذب و غلظت آلاینده می‌باشد. با توجه به اینکه غلظت کادمیوم در فاضلاب‌های صنعتی تا mg/l ۲۰۰ نیز گزارش شده است، بنابراین برای بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده، محلول‌سازی کادمیوم در غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و mg/l ۱۲۰ انجام گردید. همچنین اثر pH در گستره ۳ تا ۹ (تنظیم pH با محلول یک نرمال اسید کلدریک و هیدروکسید سدیم و سنجش pH با دستگاه pH-Meter ۷۶۵ صورت گرفت)، زمان تماس در گستره ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و min ۱۲۰ و دوز جاذب در گستره ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱، g ۲ در ml ۱۰۰ نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت پس از فرآیند جذب، جداسازی جاذب از نمونه‌ها توسط سانتریوفوژ rpm ۴۰۰۰ مدل ۱۹۵۹۴ در دور rpm ۲۵۰۰ و فیلتر mm ۰/۴۵انجام گرفت و غلظت باقی‌مانده کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی مدل Varian قرائت شد. به منظور محاسبه راندمان جذب و تعیین ظرفیت جذب به ترتیب از رابطه‌های ۱ و

۲ استفاده گردید. در رابطه ۱، R بیان کننده راندمان جذب، Co غلظت اولیه آلاینده بر حسب mg/l ، Ce غلظت آلاینده در زمان t بر حسب mg/l ، qe ظرفیت جذب بر حسب mg به ازای هر گرم جاذب، M جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد.

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (۲)$$

سینتیک و ایزوترم

از مسائل بسیار مهم در فرآیند جذب، بررسی مقدار ظرفیت جاذب و سرعت جذب می‌باشد. تعیین این دو پارامتر در تعیین مقدار جاذب مورد نیاز به ازای واحد آلودگی هدف و طراحی حجم راکتورهای مورد نیاز در تصفیه خانه‌های صنعتی و طراحی سیستم‌های جذب سطحی بسیار ضروری می‌باشد. در این مطالعه به منظور بررسی ایزوترم جذب از مدل‌های فروندلیخ و لانگمویر و برای بررسی سینتیک جذب از مدل‌های سینتیک درجه اول و دوم استفاده شد (جدول ۱). به منظور تعیین مدل فروندلیخ مقادیر $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ و تعیین مدل لانگمویر مقادیر C_e/q_e در مقابل C_e رسم گردید. در مدل فروندلیخ K_F و n به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب و در مدل لانگمویر b و q_m به ترتیب مقدار انرژی جذب و حداکثر ظرفیت جذب را نشان می‌دهند. جهت تعیین مدل سینتیک درجه اول و مدل سینتیک درجه دوم به ترتیب مقادیر $\ln(q_e-q_t)$ در مقابل t و t/q_t در مقابل t رسم گردید. در معادلات سینتیکی q_e و q_t نشان دهنده ظرفیت جذب در هنگام تعادل و K_1 و K_2 به‌عنوان ضرایب سرعت جذب می‌باشند.

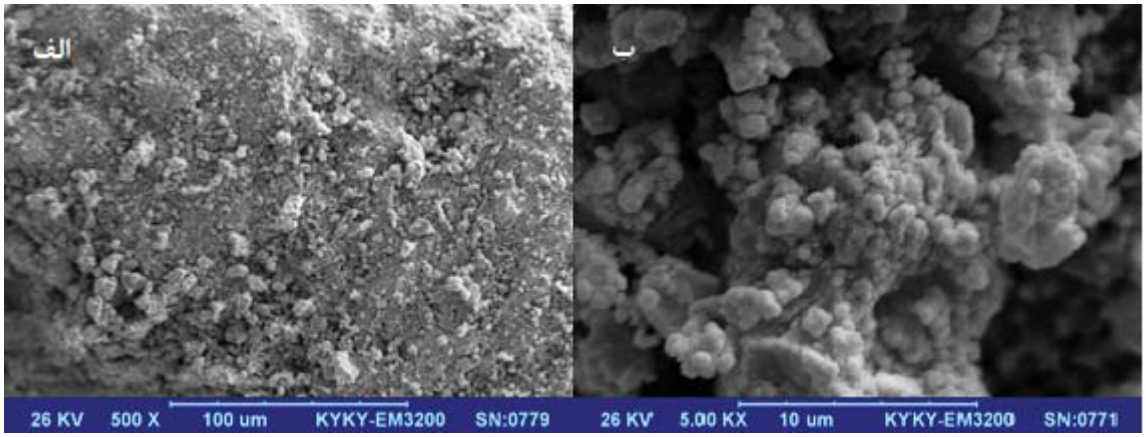
جدول ۱. معادلات ایزوترم و سینتیک

سینتیک شبه درجه اول	$\ln(qe - qt) = \ln qe - Kt$
سینتیک شبه درجه دوم	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe}t$
ایزوترم لانگمویر	$\frac{1}{qe} = \frac{1}{bq_m}(\frac{1}{Ce}) + \frac{1}{q_m}$
ایزوترم فروندلیخ	$\log qe = \log Kf + \frac{1}{n}\log Ce$

یافته‌ها

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

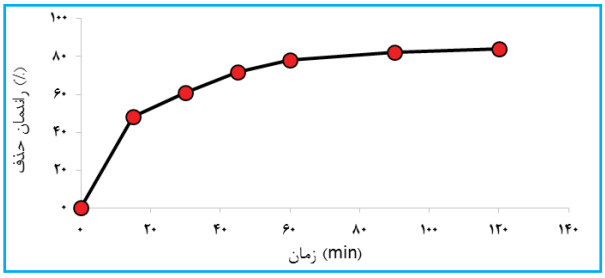
تصاویر الف-۱ و ب-۱ مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ و ۱۵۰۰ می‌باشد (جهت مشاهده مورفولوژی، خصوصیات و تخلخل سطح جاذب کاربرد دارد) که به ترتیب، قبل و پس از جذب کادمیوم بر روی بیومس قارچ اصلاح شده را نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر الف-۱ مشاهده می‌شود، جاذب اصلاح شده دارای سطحی متخلخل می‌باشد و می‌تواند سطح ویژه بالایی را برای افزایش ظرفیت جذب فراهم سازد. در تصویر ب-۱ که پس فرآیند جذب از سطح جاذب گرفته شده است، نشان می‌دهد بیومس جذب خوبی داشته است؛ به‌طوری‌که خلل و فرج سطح جاذب به‌طور کامل توسط کادمیوم پر شده و جاذب به حالت اشباع درآمده است.



تصویر ۱. آنالیز میکروسکوپی روبشی (SEM) برای بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس قبل از فرآیند جذب (الف) و بعد از فرآیند جذب (ب)

اثر زمان تماس بر کارایی جذب

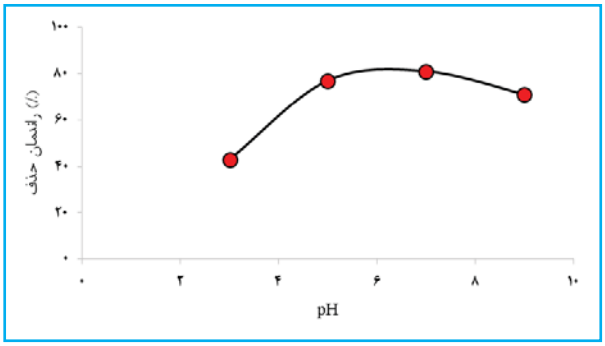
بر اساس نمودار ۱، با افزایش زمان تماس تا ۹۰ min، راندمان حذف با شیب تندی افزایش می‌یافت؛ به‌طوری‌که در این زمان راندمان جذب کادمیوم به ۷۷ درصد رسید. همچنین راندمان جذب در زمان‌های بالاتر از ۹۰ min تغییرات قابل توجهی نداشت و شیب و سرعت منحنی راندمان پس از این زمان دارای تغییرات نامحسوسی بود.



نمودار ۱. تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس (دوز جاذب ۰/۵ g، غلظت کادمیوم ۲۰ mg/L، pH=۵)

اثر pH بر کارایی جذب

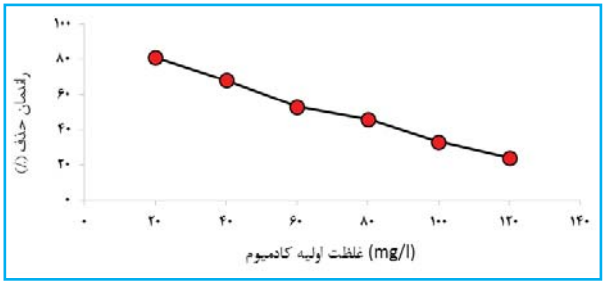
بر اساس نتایج به‌دست آمده، راندمان جذب در pH برابر با ۷ بالاترین میزان حذف با ۸۱ درصد جذب را نشان داد؛ به‌طوری‌که در pH بین ۵ تا ۷ راندمان جذب در بالاترین مقادیر قرار داشت. همچنین با افزایش و کاهش pH راندمان کاهش می‌یافت؛ به‌طوری‌که در pH ۳ و ۹ راندمان جذب به مقادیری به ترتیب ۴۳ و ۷۱ درصد می‌رسید (نمودار ۲).



نمودار ۲. تأثیر pH بر کارایی حذف کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس (دوز جاذب ۰/۵ g، غلظت کادمیوم ۲۰ mg/L، زمان تماس ۹۰ min)

اثر غلظت اولیه کادمیوم بر کارایی جذب

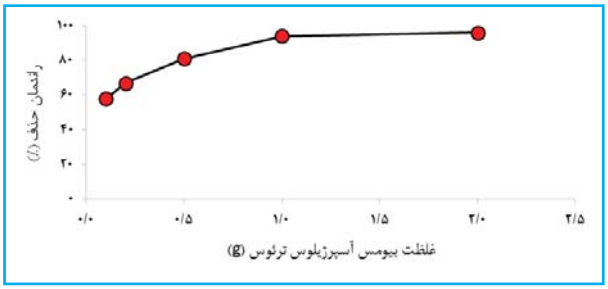
در بررسی غلظت اولیه کادمیوم بر کارایی جذب مشاهده شد که با افزایش غلظت کادمیوم، راندمان جذب دارای سیر نزولی می‌باشد؛ به‌طوری‌که با افزایش غلظت کادمیوم از ۲۰ mg/l به ۱۲۰ mg/l، راندمان جذب از ۸۴ درصد به ۲۴ درصد کاهش یافت (نمودار ۳).



نمودار ۳. تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کارایی حذف کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس (دوز جاذب ۰/۵ g، زمان تماس ۹۰ min، pH=۷)

اثر دوز جاذب بر کارایی جذب

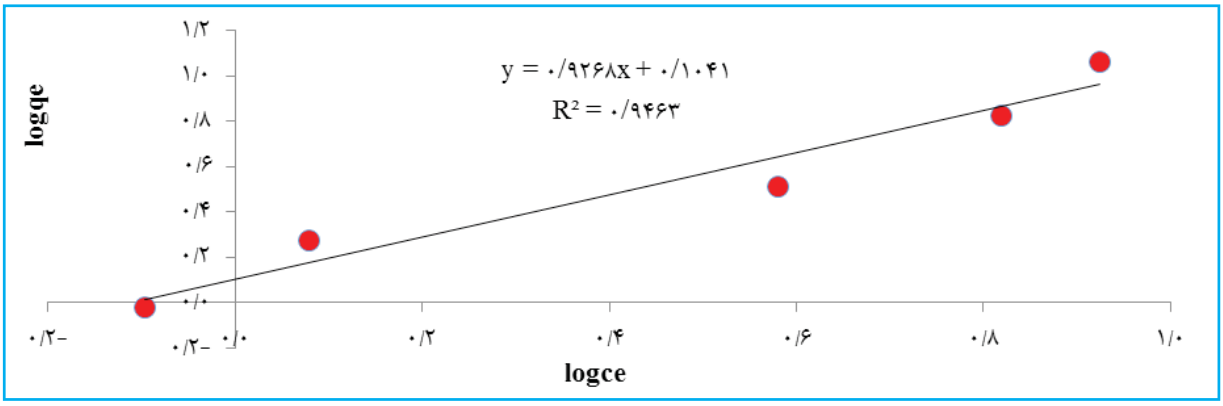
نمودار ۴ تأثیر تغییرات دوز جاذب بر کارایی جذب را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب کارایی جذب افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که در غلظت ۰/۱ g راندمان حذف ۵۸ درصد و در غلظت‌های ۱ و ۲ g راندمان حذفی برابر با ۹۴ و ۹۶ درصد به‌دست آمد. به‌دلیل تغییرات ناچیز افزایش راندمان در غلظت ۱ g و ۲ g و منافع اقتصادی، غلظت ۱ g به‌عنوان دوز بهینه جاذب در نظر گرفته شد.



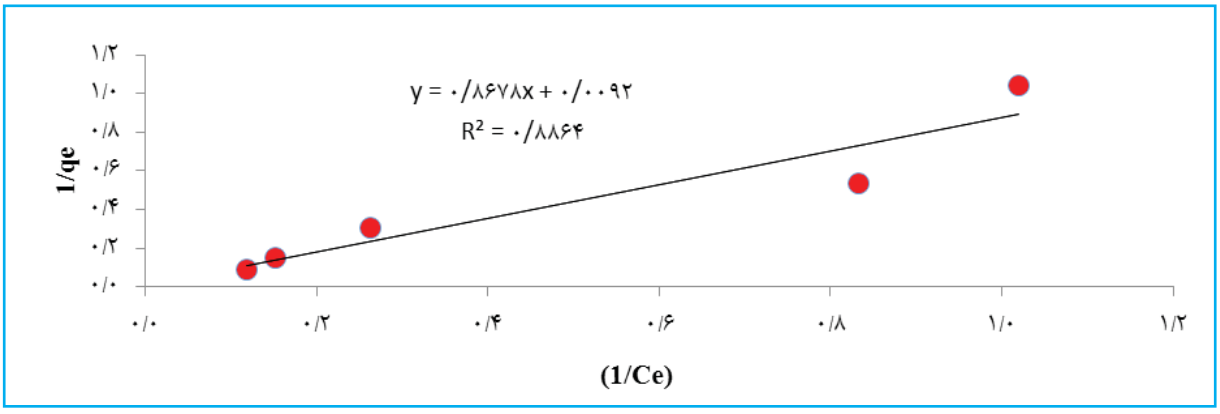
نمودار ۴. تأثیر دوز جاذب بر کارایی حذف کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس (غلظت اولیه کادمیوم ۲۰ mg/L، زمان‌تماس ۹۰ min، pH=۷)

بررسی ایزوترم و سینتیک جذب

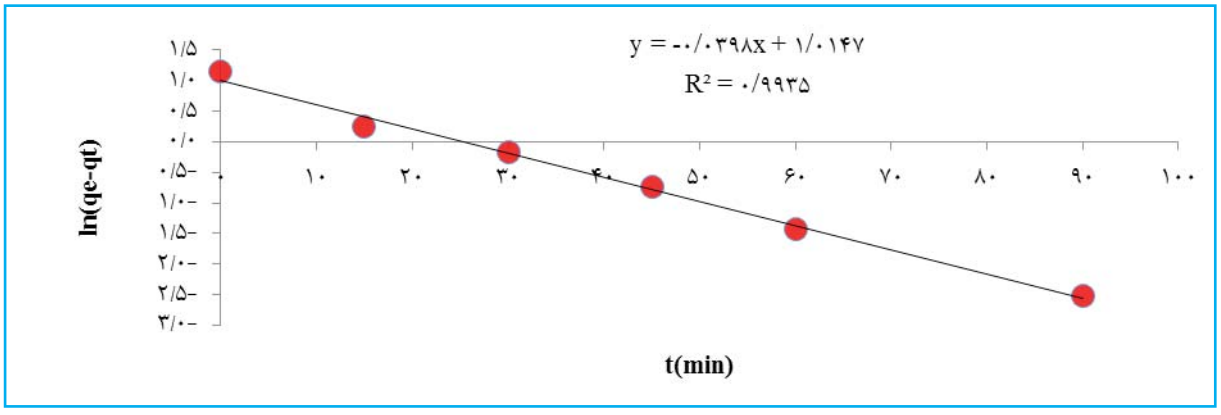
پس از تعیین شرایط بهینه متغیرهای pH، زمان تماس، غلظت آلاینده و دوز جاذب، ایزوترم فرآیند جذب با مدل‌های فروندلیخ و لانگمویر در دوزهای متفاوت از جاذب و سینتیک جذب با مدل‌های درجه ۱ و ۲ در زمان‌های تماس مختلف بررسی شد. نتایج به‌دست آمده از این مدل‌ها در نمودار ۵، ۶، ۷، ۸ و جدول ۲ نشان داده شده است.



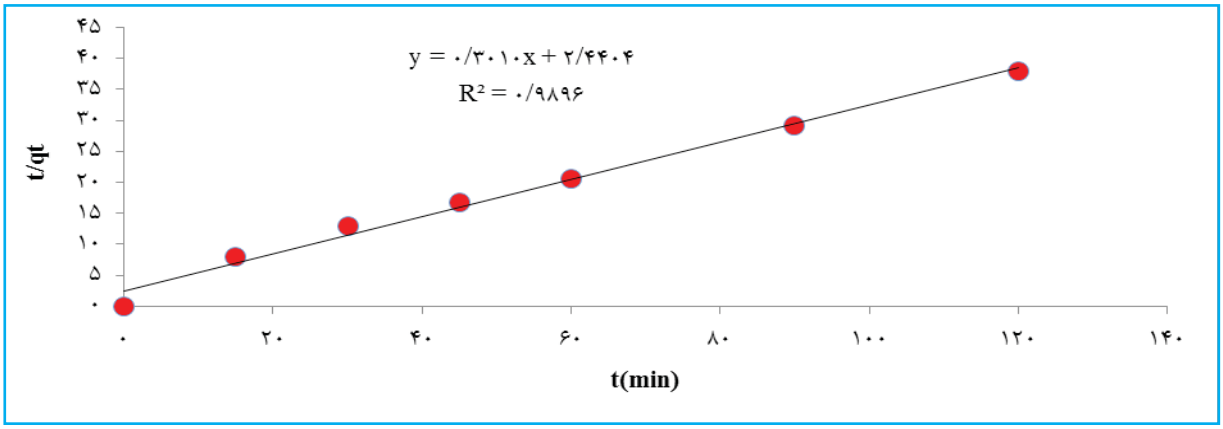
نمودار ۵. مدل ایزوترم فروندلیخ برای جذب کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس



نمودار ۶. مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس



نمودار ۷. مدل سینتیک درجه اول برای جذب کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس



نمودار ۸. مدل سینتیک درجه دوم برای جذب کادمیوم توسط بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس

جدول ۲. ضرایب حاصل از مدل‌های ایزوترم فروندلیخ و لانگمویر و سینتیک درجه اول و درجه دوم برای جذب کادمیوم با بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس

ایزوترم فروندلیخ			ایزوترم لانگمویر		
R۲	KF	n	R۲	q۰	b
۰/۹۴۶۳	۱/۲۷	۱/۰۸	۰/۸۸۶۴	۱۲۱/۹۵	۰/۰۱
سینتیک شبه درجه اول			**سینتیک شبه درجه دوم**		
R۲	qe	K۱	qexp	R۲	qe	K۲
۰/۹۹۳۵	۲/۷۵	۰/۰۳۹	۳/۱۶	۰/۹۸۹۶	۱۵/۷۴	۰/۰۰۲۷

بحث

در این مطالعه جهت حذف فلز سنگین کادمیوم از روش جذب با بیوجاذب قارچ آسپرژیلوس ترئوس استفاده شد و پارامترهای زمان تماس، pH، غلظت آلاینده و دوز جاذب و همچنین مطالعات سینتیکی و ایزوترمی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به‌دست آمده، راندمان تا زمان ۹۰ min دارای شیب تندی بود و پس از زمان ۹۰ min راندمان جذب دارای تغییرات چشمگیری نبود. با افزایش زمان، فرصت کافی برای برخورد جاذب و آلاینده فراهم می‌شود و آلاینده زمان کافی را برای عبور از فازهای مایع، فیلم اطراف جاذب و نفوذ به خلل و فرج جاذب دارد تا فرآیندهای جذب فیزیکی و شیمیایی رخ دهد، بنابراین مشاهده می‌شود که راندمان جذب در حال افزایش می‌باشد. با گذر زمان و گرفتگی فضای تخلخل و گروه‌های عاملی و برابر شدن سرعت جذب و واجذب، سرعت جذب روند کاهشی دارد؛ به‌طوری‌که در زمان‌های بالاتر از ۹۰ min افزایش محسوسی در میزان جذب رخ نمی‌دهد (۱۷). در مطالعه Kapoor و همکاران (۱۹۹۹) قارچ آسپرژیلوس نیجر در حذف سرب و نیکل دارای زمان تعادل به ترتیب ۱۲۰ و ۶۰ min بود (۱۸). همچنین Martínez-Juárez و همکاران (۲۰۱۲) در مطالعه جذب کادمیوم با بیومس قارچ Aspergillus cristatus زمان تعادل را ۱۲۰ min به‌دست آوردند (۱۴). نتایج مطالعه حاضر نشان داد که راندمان جذب در pH خنثی بالاتر از سایر pHها می‌باشد. با کاهش و افزایش pH، یون‌های H^+ و OH^- افزایش می‌یابند که برای نشستن بر روی سطح جاذب و گروه‌های عاملی با فلز کادمیوم رقابت می‌کنند که ممکن است منجر به کاهش راندمان جذب گردد (۱۹). همچنین pHzpc بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس به‌دلیل نزدیک بودن به pH خنثی باعث می‌شود که کمترین دفع را در این pH داشته باشد و یک افزایش راندمان جذب کادمیوم را در این pH ها حاصل گرداند (۲۰). در مطالعه Yan و همکاران (۲۰۰۳) که توانایی جذب فلزات سنگین توسط بیومس قارچ Mucor rouxi را مورد بررسی قرار دادند، مشاهده شد که راندمان جذب در pH های بین ۶ تا ۷ به بالاترین مقدار می‌رسد که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت (۱۵). در مطالعه حاضر در بررسی تغییرات غلظت کادمیوم بر میزان جذب مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان جذب کاهش می‌یابد. این نتیجه پرواضح می‌باشد؛ چراکه با افزایش غلظت آلاینده سطح تخلخل و گروه‌های عاملی توسط آلاینده به سرعت گرفته می‌شود

و مقدار آلاینده‌ای که جذب نشده است افزایش می‌یابد و منجر به کاهش راندمان جذب می‌گردد. از طرفی در مطالعه حاضر با افزایش غلظت اولیه آلاینده، ظرفیت جذب افزایش یافت که دلیل آن تماس بیشتر آلاینده با سطح جاذب در غلظت‌های بالاتر است که باعث افزایش میزان جذب آلاینده به ازای واحد جرم جاذب می‌باشد. مطالعه Wu و همکاران (۲۰۰۶) نشان داد که با افزایش غلظت ۲ و ۴ دی کلروفنل، راندمان جذب قارچ کرایزوسپوریم کاهش و ظرفیت جذب آن افزایش می‌یابد (۲۱). نتایج مطالعه حاضر نشان داد که افزایش دوز بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس منجر به افزایش درصد حذف کادمیوم می‌گردد. علت افزایش راندمان می‌تواند به‌دلیل افزایش سطوح قابل دسترس برای جذب کادمیوم باشد؛ چراکه به ازای واحد جرم کادمیوم سطح بیشتری در دسترس می‌باشد و آلاینده می‌تواند آسان‌تر به سطح جاذب برسد و جذب گردد، در حالی‌که در دوز پایین‌تر جاذب، سطح جاذب به سرعت توسط آلاینده اشباع و راندمان جذب کاهش می‌یابد. از طرفی در این مطالعه مشاهده شد با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب کاهش می یابد که عامل آن کم شدن نسبت جرم آلاینده به جرم جاذب است که باعث می‌شود از تمام سطح جاذب برای جذب استفاده نشود. Shokoohi و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه کارایی حذف پنتا کلروفنل توسط قارچ آسپرژیلوس نیجر مشاهده کردند که با افزایش دوز جاذب، راندمان جذب افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت (۲۰). مطالعات ایزوترمی نشان دهنده شکل جذب آلاینده بر روی جاذب است که می‌تواند به‌صورت لایه‌ای و هموژن و با انرژی یکسان و در مقابل جذب هتروژن و غیر یکنواخت با انرژی متفاوت باشد و همچنین تعیین کننده حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد. نتایج این مطالعه نشان داد که جذب کادمیوم بر روی بیومس آسپرژیلوس ترئوس از ایزوترم فروندلیخ با R^2 برابر با ۰/۹۴۶۳ پیروی می‌کند. از طرفی مقدار ضریب n بین ۱ تا ۱۰ به‌دست آمد که گویای مناسب بودن فرآیند جذب کادمیوم بر روی جاذب در شرایط آزمایش می‌باشد. همچنین ضریب n/۱ بین صفر و یک به‌دست آمد که شرایط جذب هتروژن را نشان می‌دهد (۲۲). پیروی فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ نشان می‌دهد که جذب کادمیوم بر سطح جاذب به حالت هتروژن و غیر یکنوخت بر سطح جاذب صورت می‌گیرد؛ به‌طوری‌که توزیع عوامل جذب کننده از جمله نیروهای فیزیکی، شیمیایی و یونی در سطح جاذب متفاوت است و جذب در بخش‌های پرانرژی بیشتر رخ می‌دهد (۲۳). همچنین در مطالعه حاضر حداکثر ظرفیت جذب بیومس قارچ آسپرژیلوس ترئوس ۱۲۱/۹۵ mg/g به‌دست آمد که در مقایسه با مطالعه Selvi و همکاران (۲۰۰۱) که ظرفیت جذب کربن فعال برای فلز سنگین کروم (VI) را ۳/۴۶ mg/g به‌دست آورند، افزایش قابل توجه در حذف فلزات سنگین را نشان می‌دهد (۲۴). در بررسی سینتیک جذب به منظور مطالعه سرعت و نوع فرآیند جذب، مشاهده شد که سینتیک جذب با R^2 برابر با ۰/۹۹۳۵ از مدل درجه اول تبعیت می‌کند. همچنین ظرفیت جذب آزمایشگاهی (۲/۷۵ mg/g) در سینیتیک درجه یک با ظرفیت جذب محاسبه‌ای (۳/۱۶ mg/g) نزدیک‌تر است که تبعیت فرآیند جذب از این مدل را ثابت می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جذب فیزیکی به‌عنوان مهم‌ترین نوع جذب بیومس قارچ آسپرژیلوس می‌باشد و سرعت جذب کادمیوم بر روی جاذب با توان یک غلظت جاذب و زمان متناسب می‌باشد (۲۵).

نتیجه‌گیری

فاکتورهای pH، زمان تماس، دوز قارچ آسپرژیلوس ترئوس و غلظت کادمیوم، فاکتورهای مؤثر بر میزان جذب می‌باشند. با توجه به ظرفیت و راندمان جذب قابل توجه این بیومس (در شرایط بهینه از متغیرهای مورد مطالعه) در حذف کادمیوم در مقایسه با سایر جاذب‌ها، خصوصیات طبیعی و دوستدار محیط زیست بودن این بیومس، می‌توان در فرآیندهای تصفیه به‌عنوان یک جاذب مناسب برای حذف کادمیوم و سایر فلزات سنگین به‌کار گرفته شود.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از دانشگاه علوم پزشکی همدان به منظور مساعدت در انجام پژوهش، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

Reference

1. Gupta VK, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. Journal of colloid and interface science. 2004;271(2):321-8.
2. Gupta V, Nayak A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe 2 O 3 nanoparticles. Chemical Engineering Journal. 2012;180:81-90.
3. Mousavi HZ, Seyedi S. Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater. International Journal of Environmental Science & Technology. 2011;8(1):195-202.
4. Kefala M, Zouboulis A, Matis K. Biosorption of cadmium ions by Actinomycetes and separation by flotation. Environmental pollution. 1999;104(2):283-93.
5. Yang S, Hu J, Chen C, Shao D, Wang X. Mutual effects of Pb (II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions. Environmental science & technology. 2011;45(8):3621-7.
6. Abdelwahab O, Amin N, El-Ashtoukhy EZ. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. Journal of hazardous materials. 2009;163(2):711-6.
7. Caetano M, Valderrama C, Farran A, Cortina JL. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. Journal of Colloid and Interface Science. 2009;338(2):402-9.
8. Xu R, Zhou Q, Li F, Zhang B. Laccase immobilization on chitosan/poly (vinyl alcohol) composite nanofibrous membranes for 2, 4-dichlorophenol removal. Chemical engineering journal. 2013;222:321-9.
9. Deng S, Ma R, Yu Q, Huang J, Yu G. Enhanced removal of pentachlorophenol and 2, 4-D from aqueous solution by an aminated biosorbent. Journal of hazardous materials. 2009;165(1):408-14.
10. Jianlong W, Yi Q, Horan N, Stentiford E. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. Bioresource Technology. 2000;75(2):157-61.
11. Mathialagan T, Viraraghavan T. Biosorption of pentachlorophenol by fungal biomass from aqueous solutions: a factorial design analysis. Environmental technology. 2005;26(5):571-80.
12. Rao J, Viraraghavan T. Biosorption of phenol from an aqueous solution by Aspergillus niger biomass. Bioresource Technology. 2002;85(2):165-71.
13. Naghizadeh A. The Investigation of Removal Natural Organic substances from aqueous solution by Single-Wall Carbon Nanotubes: The Kinetics and Adsorption Equilibrium. Journal of Research in Environmental Health. 1394;1(1):42-36(Persian).
14. Martínez-Juárez VM, Cárdenas-González JF, Torre-Bouscoulet ME, Acosta-Rodríguez I. Biosorption of mercury (II) from aqueous solutions onto fungal biomass. Bioinorganic chemistry and applications. 2012;2012.
15. Yan G, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus Mucor rouxii. Water research. 2003;37(18):4486-96.
16. Chhikara S, Hooda A, Rana L, Dhankhar R. Chromium (VI) biosorption by immobilized Aspergillus niger in continuous flow system with special reference to FTIR analysis. 2010.
17. Azari A, Salari M, Dehghani MH, Alimohammadi M, Ghaffari H, Sharafi K, et al. Efficiency of Magnitized Graphene Oxide Nanoparticles in Removal of 2,4-Dichlorophenol from Aqueous Solution. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2017;26(144):265-81.
18. Kapoor A, Viraraghavan T, Cullimore DR. Removal of heavy metals using the fungus Aspergillus niger. Bioresource technology. 1999;70(1):95-104.
19. Huang C, Huang C, Morehart A. Proton competition in Cu (II) adsorption by fungal mycelia. Water Research. 1991;25(11):1365-75.
20. Shokoohi R, Azizi S, Ghiasian SA, Fredmal J. Efficiency of the fungus Aspergillus niger biomass in Pentachlorophenol (PCP) absorption from aqueous solutions. Iranian Journal of Health and Environment. 2014;7(2):123-32.
21. Wu J, Yu H-Q. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by Phanerochaete chrysosporium biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. Journal of hazardous materials. 2006;137(1):498-508.
22. Ho Y-S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical engineering journal. 1998;70(2):115-24.
23. Raoov M, Mohamad S, Abas MR. Removal of 2, 4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. Journal of hazardous materials. 2013;263:501-16.
24. Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. Bioresource Technology. 2001;80(1):87-9.
25. Shokohi R, Jafari SJ, Siboni M, Gamar N, Saidi S. Removal of Acid Blue 113 (AB113) dye from aqueous solution by adsorption onto activated red mud: a kinetic and equilibrium study. Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences. 2011;16(2):55-65.