

ارزیابی حذف مس از فاضلاب صنعتی با استفاده از جلبک کلرلا ولگاریس

دکتر محمد ملکوتیان^۱، دکتر ذبیح اله یوسفی*^۲، زهرا خدانشناس لیمونی^۳

۱- استاد، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران. ۲- استاد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران. ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران.

چکیده

زمینه و هدف: یکی از روش‌های موثر برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی، استفاده از جاذب‌های زیستی است. این مطالعه به منظور ارزیابی حذف مس از فاضلاب صنعتی با استفاده از جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس انجام شد. **روش بررسی:** در این مطالعه توصیفی - تحلیلی ۳ نمونه فاضلاب کارخانه مس باهنر کرمان و ۶۳ نمونه سیستیک توسط جلبک کلرلا ولگاریس تحت pH بهینه ۶، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان تماس تعادلی ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۲ g/L تماس داده شدند و میزان باقیمانده جذب مس با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و مقایسه گردید. ایزوترم‌های جذب و مدل‌سازی سیستیک یون‌های فلزی بر روی جاذب بر اساس آزمون مدل‌های ایزوترم لانگمیر، فروندلیخ و سیستیک‌های شبه درجه اول و دوم تعیین شدند. **یافته‌ها:** کارایی حذف مس در نمونه واقعی و سیستیک به ترتیب ۸۲/۶۲ درصد و ۹۱/۵ درصد تعیین شد و جذب مس از مدل لانگمیر و معادله سیستیک درجه دوم تبعیت نمود ($P < 0/05$).

نتیجه‌گیری: جلبک کلرلا ولگاریس در جذب مس از فاضلاب صنعتی راندمان بالایی داشت.

کلید واژه‌ها: فلزات سنگین، جلبک کلرلا ولگاریس، تصفیه فاضلاب، صنایع مس

* نویسنده مسؤول: دکتر ذبیح اله یوسفی، پست الکترونیکی zyousefi2001@yahoo.com

نشانی: ساری، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مجتمع پیامبر اعظم (ص)، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، کدپستی ۱۵۵۳ - ۴۸۱۷۵

تلفن ۳۳۵۴۳۳۸۳-۰۱۱، نمابر ۳۳۵۴۲۴۷۳

وصول مقاله: ۱۳۹۴/۳/۳۱، اصلاح نهایی: ۱۳۹۴/۶/۲۴، پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۱۰/۲۰

مقدمه

آلودگی رو به افزایش فاضلاب‌های شهری و صنعتی به ترکیبات سمی در اثر توسعه و رشد صنایع مسأله‌ای نگران‌کننده است. فلزات سنگین به لحاظ طبیعت غیر قابل تجزیه، سمیت شدید، قابلیت تجمع و سرطانی‌زایی نه تنها حیات موجودات آبرزی را به مخاطره می‌اندازد؛ بلکه آب‌های پذیرنده را برای مصارف گوناگون از جمله آشامیدن نامطلوب می‌سازند (۱). عملیات استخراج و فرآوری مس و استفاده وسیع این ماده در آفت‌کش‌های با پایه مس همانند هیدروکسید مس و سولفات مس برای کنترل قارچ، باکتری، بی‌مهرگان و جلبک به عنوان یک عامل سمیت مس برای گیاهان و آلودگی خاک مطرح است (۲). مس برای سلامت انسان ضروری است و در غلظت‌های بالا نیز دارای اثرات سوء بر محیط زیست و سلامت انسان است. مس می‌تواند در انسان سبب مشکلات جدی از قبیل ناراحتی روده و معده، آسیب‌های کلیوی و کم‌خونی شود. منابع اصلی مس در فاضلاب صنعتی شامل آبکاری الکتریکی، آبکاری فلزی و استخراج، کود شیمیایی، کاغذ و خمیر کاغذ و صنایع نفت است.

غلظت یون مس در این فاضلاب‌ها می‌تواند تا ۱۰۰۰ mg/L برسد. علاوه بر این، مس ممکن است به عنوان یک آلاینده در مواد غذایی، خصوصاً صدف، جگر، قارچ، آجیل و شکلات یافت (۳). استنشاق گردوغبار و مه و ترکیبات و املاح مس سبب پرخون شدن مخاط و نسوج بینی و گاهی اولسره شدن و یا سوراخ شدن جدار و دیواره بینی می‌شود. علائم مسمومیت حاد آن در انسان به صورت تحریک دستگاه معده‌ای - روده‌ای و در حیوانات باعث تحریک رفلکس و استفراغ می‌گردد (۴). اثرات مزمن آن شامل صدمه به کبد حیوانات، کلیه و طحال، بی‌اشتهایی، یرقان و هموگلوبینوری است. حد آستانه مجازی برای دود و مه و ترکیبات آن تعیین نگردیده است. حد ۰/۱ میلی‌گرم در مترمکعب برای دود مس به‌طور موقت پیشنهاد شده است. استاندارد مس در آب آشامیدنی به مقدار ۱ mg/L توسط سرویس خدمات بهداشتی آمریکا (United State Public Health) تعیین شده است. حد مجاز تخلیه به آب‌های سطحی ۲ mg/L است (۵). روش‌های مرسوم مورد استفاده در تصفیه فاضلاب حاوی فلزات سنگین شامل رسوب شیمیایی،

استفاده گردید. مطالعات جذب به بررسی اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت آلاینده، دوز جاذب، زمان تماس و pH به صورت سیستم بسته (batch) انجام شد. محلول حاوی آلاینده به حجم ۹۰ میلی لیتر و جاذب به حجم ۱۰ میلی لیتر در ارلن مایر به ظرفیت ۲۵۰ میلی لیتر ریخته شد و بر روی شیکر با دور ۱۸۰ rpm با فواصل زمانی مشخص قرار گرفت. سپس جاذب تماس داده شده سانتریفیوژ گردید و مایع رویی از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. اثر دوز (غلظت) زیست توده جاذب در جذب روی با استفاده از غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم بر لیتر (وزن خشک) بیومس مورد مطالعه قرار گرفت. اثر زمان تماس در جذب مس با استفاده از بیومس در دوره‌های مختلف (۱۸۰، ۱۲۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵ و ۵ دقیقه) از زمان تماس، با غلظت اولیه ۵۰ mg/L بر روی شیکر قرار داده شد تا تماس به خوبی ایجاد گردد. اثر غلظت اولیه در محلول مورد آزمایش بر روی جذب توسط بیومس در غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر مس مورد مطالعه قرار گرفت. برای تعیین اثر pH بر جذب مس توسط بیومس شامل غلظت اولیه ۹۰ میلی لیتر از محلول حاوی مس با سطوح مختلف ۳، ۴، ۵، ۶، ۸ و ۱۰ pH آماده شد. هر پارامتر ۳ بار تکرار شد و تعداد کل نمونه‌ها ۶۳ و با ۳ نمونه واقعی ۶۶ نمونه بود.

تنظیم pH مورد نظر با استفاده از اسیدنیتریک یا سود ۰/۱ مولار قبل از مخلوط کردن با جاذب با استفاده از pH متر انجام شد. پس از جذب، محلول‌ها به وسیله سانتریفیوژ با ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه از هم جدا شدند و سپس همه نمونه‌ها برای حذف بیومس بلافاصله با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون فیلتر شدند. غلظت باقیمانده مس در محلول‌های مورد آزمایش توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) (مدل youngling AAS 8020، ساخت آمریکا) آنالیز شدند. غلظت فلز بر حسب mg/L در مایع بیان گردید. نمونه واقعی از مخزن متعادل کننده فاضلاب کارخانه مس کرمان تهیه و با تامین زنجیره سرد در کمتر از یک ساعت به آزمایشگاه انتقال داده شدند. کیفیت فاضلاب از نظر میزان کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در آن تعیین گردید (جدول یک). سپس شرایط بهینه بر روی نمونه واقعی آزمایش شد.

با استفاده از جاذب طیف سنجی مادون قرمز به روش FT-IR (Fourier transform infrared imaging spectroscopy) قبل و بعد از تماس با مس، گروه‌های عاملی درگیر در جذب شناسایی شدند. آزمایشات براساس روش‌های استاندارد آزمایشات فیزیکی و شیمیایی آب و فاضلاب انجام گردید. کارایی درصد حذف فلز از معادله $YR = (c_0 - ce/c_0) \times 100$ به دست آمد. YR کارایی حذف فلز (درصد)، C_0 غلظت اولیه آلاینده (mg/L) و ce غلظت فلز آلاینده (mg/L) در تعادل است (۶).

برای تعیین ایزوترم جذب از ایزوترم‌های جذب لانگمیر و

انعقاد، تبادل یونی، استخراج با حلال، غشاء و فرآیندهای غشایی، اسمز معکوس و جذب هستند (۳ و ۷). از آنجا که روش‌های فیزیکی و شیمیایی در زدودن غلظت‌های کم فلزات سنگین کارایی نداشته و بسیار پرهزینه هستند؛ لذا روش‌های زیستی برای حذف فلزات سمی توصیه شده‌اند (۸). جذب بیولوژیکی بر اساس ظرفیت‌های اتصال فلزی از مواد مختلف بیولوژیکی مانند جلبک‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها و مخمرها به دلیل راندمان بالا و مقرون به صرفه بودن آن به خصوص در غلظت کم فلزات مورد توجه است. در بین این مواد بیولوژیکی، ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط ریز جلبک‌ها بهتر نشان داده شده است (۷ و ۹). جلبک‌ها با توجه به در دسترس بودن، جذب بالای فلز و هزینه کم مورد استفاده قرار می‌گیرند (۷ و ۱۰).

جلبک کلرلا ولگاریس یک سلول میکروسکوپی کروی با قطر ۱۰-۲ میکرومتر است و بسیاری از عناصر ساختاری شبیه به گیاهان را داراست. کلرلا ولگاریس برای تولید، به دلیل مقاومت در برابر شرایط سخت و عوامل مزاحم بسیار ایده آل است. از طرفی در طول شرایط رشد نامطلوب مانند کمبود نیتروژن و فسفر، غلظت دی‌اکسید کربن بالا، قرار گرفتن در معرض بیش از حد نور (۱۱)، میزان بیش از حد آهن در محیط (۱۲) و با افزایش درجه حرارت، میزان چربی و نشاسته افزایش می‌یابد و تولید بیومس کاهش یا متوقف می‌شود (۱۳). استفاده از جاذب‌های زیستی به دلیل ظرفیت جذب بالاتر نسبت به جاذب‌های شیمیایی اقتصادی‌تر هستند (۱۴). استفاده از بیومس خشک کلرلا ولگاریس به عنوان یک جاذب جایگزین موثر برای حذف فلز از فاضلاب ارزیابی شده است (۱۵). این مطالعه به منظور ارزیابی حذف مس از فاضلاب صنعتی با استفاده از جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس انجام شد.

روش بررسی

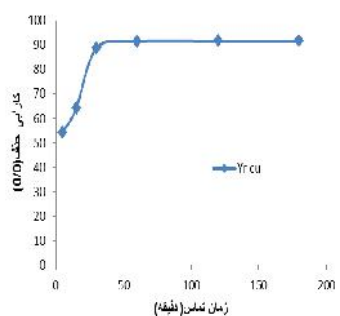
در این مطالعه توصیفی - تحلیلی در مقیاس آزمایشگاهی ۳ نمونه فاضلاب کارخانه مس باهرن کرمان و ۶۳ نمونه سینتتیک در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان طی شش ماه اول سال ۱۳۹۳ انجام گردید.

میکروجلبک سبز - آبی کلرلا ولگاریس از پژوهشکده اکولوژی دریای خزر تهیه گردید و در محیط TMRL (The Minouche Research Laboratories) کشت داده شد. سپس محیط حاصل در دمای 25 ± 2 درجه سانتی گراد، شدت نور ۱۵۰۰ لوکس با تناوب ۱۴ ساعت روشنایی و ۱۰ ساعت تاریکی با هوادهی منظم نگهداری شد. محلول استوک مس، ۱۰۰۰ ppm را از حل کردن ۲/۹۷ گرم از نیترات مس (شرکت مرک آلمان) در یک لیتر آب مقطر تهیه نمودیم و برای تهیه غلظت‌های مختلف محلول مس، از این محلول استوک استفاده شد. برای تهیه محلول با pH مورد نیاز برای مخلوط شدن با جاذب از سود و اسید نیتریک ۰/۱ مولار

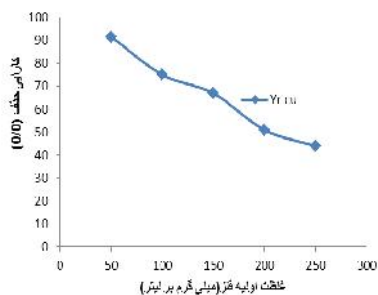
با افزایش غلظت اولیه فلزات از ۵۰ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر میزان حذف مس ۵۳/۲۱ درصد کاهش یافت (نمودار ۳). ارتباط آماری معنی داری بین غلظت اولیه مس و راندمان جذب یافت شد ($P < 0.003$).

با افزایش وزن جاذب از ۰/۱ تا ۲ گرم میزان حذف فلزات مس، ۴۸/۷ درصد افزایش یافت (نمودار ۴). ارتباط آماری معنی داری بین دوز جاذب و راندمان جذب یافت شد ($P < 0.001$).

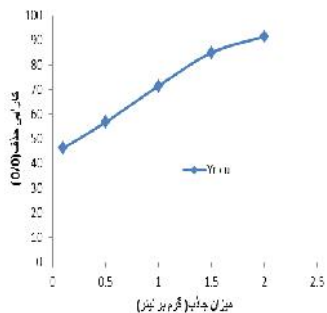
کیفیت فاضلاب کارخانه مس از نظر آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در جدول یک آمده است. بازده حذف مس در فاضلاب کارخانه مس در شرایط بهینه ($pH=6$)، زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر) برابر ۸۲/۶۲ درصد تعیین شد.



نمودار ۲: اثر زمان تماس بر حذف یون‌های فلزی مس در pH معادل ۶، میزان جاذب ۲g/L، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت اولیه یون‌های فلزی ۵۰ mg/L



نمودار ۳: اثر غلظت اولیه مس بر روی جذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۲g/L، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH معادل ۶



نمودار ۴: اثر میزان جاذب بر روی جذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه یون‌های فلزی ۵۰ mg/L، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH معادل ۶

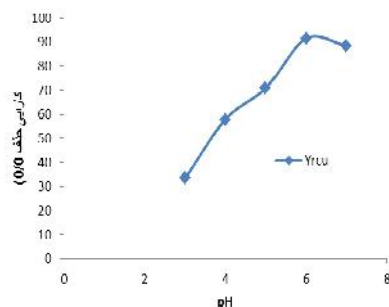
فروندلیخ با دو معادله $ce = 1/(qm) + (1/qm) Ce$ و $Log qe = log k + 1/n log ce$ محاسبه شد. در معادله اول Q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم؛ ce غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر؛ q_m نشان‌دهنده ظرفیت جذب و k ثابت لانگمیر است که از رسم نمودار ce در مقابل ce/qe حاصل می‌شوند. در معادله دوم C_e غلظت تعادل میلی‌گرم بر لیتر؛ q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، n و K ثابت‌های فروندلیخ هستند که با رسم نمودار $log qe$ در مقابل $log ce$ حاصل می‌شوند (۱۶ و ۱۷).

سینتیک جذب با آنالیز مدل‌های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو به دست آمد. معادله $Ln(1 - qt/qe) = -kt$ برای تعیین سینتیک شبه درجه یک استفاده شد. Q_e و qt ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t هستند و k_1 ضریب ثابت است و از رسم نمودار $Log(qe - qt)$ در مقابل t مقدار k_1 و Q_e به دست آمد (۱۸). معادله $t/qt = 1/(k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$ برای تعیین سینتیک شبه درجه دو استفاده شد. در این معادله k_2 ثابت سرعت جذب شبه درجه دو (گرم بر میلی‌گرم در دقیقه) است (۱۹ و ۲۰).

داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS-18 و تست پی‌رسون در سطح معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵ تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها

افزایش pH از ۳ تا ۶ منجر به افزایش راندمان جذب مس توسط جلبک کلرلا ولگاریس از ۳۳/۵ درصد به ۹۷/۰۶ درصد گردید و با افزایش بیشتر pH راندمان کاهش یافت ($P < 0.021$) و pH بهینه عدد ۶ تعیین شد (نمودار یک).



نمودار ۱: اثر pH بر حذف یون‌های فلزی مس در زمان تماس ۶۰ دقیقه، میزان جاذب ۲g/L، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت اولیه یون‌های فلزی ۵۰ mg/L

در ۵ دقیقه اول تماس جلبک کلرلا ولگاریس، ۵۰ درصد یون‌های فلزی حذف شدند و با افزایش زمان تماس، راندمان حذف مس به میزان ۴۲/۸۶ درصد افزایش یافت (نمودار ۲). حداکثر حذف فلزات در زمان تماس ۶۰ دقیقه بود. ارتباط آماری معنی‌داری بین زمان تماس و راندمان جذب یافت نشد.

جدول ۳: ضریب‌های ثابت و همبستگی مدل سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو در جذب مس

شبه درجه یک		
۰/۹۹۹۳	R2	سینتیک شبه درجه دو
۲۵/۷	qe(mg/g)	
۰/۴۴	k2(g/mg min)	
شبه درجه اول		
۰/۶۸۳۳	R2	سینتیک شبه درجه اول
۵/۶۵	qe(mg/g)	
۰/۸۵	k1(1/min)	

آنالیز FT-IR جلبک کلرلا ولگاریس قبل و بعد از جذب فلز در شکل یک آمده است. پیک‌های موجود در طول موج حدود 3430 cm^{-1} بیانگر وجود گروه OH، پیک‌های موجود در طول موج 2984 cm^{-1} - 2780 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه عاملی -CH، باندهای قوی در طول موج های $1651/92\text{ cm}^{-1}$ و $1545/25\text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به آمید نوع I و II اختصاص داد. در $2365/24\text{ cm}^{-1}$ گروه $\text{N}\equiv\text{C}$ ، در پیک $1743/78\text{ cm}^{-1}$ گروه فسفات نامتقارن و استر OCO، در $1455/82\text{ cm}^{-1}$ گروه $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}-\text{O}$ ، $\text{C}-\text{N}$ ، در پیک $1071/79\text{ cm}^{-1}$ گروه C-O، C-C و در پیک 616 cm^{-1} گروه O-P-O، PO فعال بودند (۲۱ و ۶).

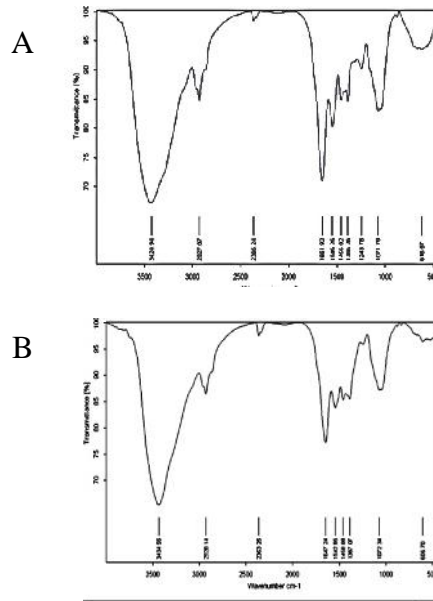
بحث

با توجه به نتایج این مطالعه جلبک کلرلا ولگاریس در جذب مس از فاضلاب صنعتی راندمان بالایی داشت. pH مهم‌ترین پارامتری است که بر پروسه جذب اثرگذار است (۲۲). pH بر درجه یونیزاسیون و تخصیص آلاینده‌های مختلف اثر گذاشته و منجر به تغییر در سینتیک واکنش و ویژگی‌های تعادل فرایند می‌گردد (۲۳).

در مطالعه حاضر بیشترین میزان حذف و ظرفیت جذب مس توسط جلبک کلرلا ولگاریس در pH برابر ۶ تعیین شد.

در مطالعه Aksu و Akpinar جذب رقابتی فنل و کروم (VI) از مخلوط‌های دوتایی بر روی لجن فعال خشک بی‌هوازی مقایسه و در مقادیر بیشتر و کمتر از pH بهینه، ظرفیت جذب کاهش یافت (۲۴) که با نتایج مطالعه ما مطابقت دارد. در pH های پایین به علت رقابت بین یون‌های H^+ و کاتیون فلزی، یون H^+ بر روی سایت‌های جذب غلبه کرده و دسترسی کاتیون‌ها به این سایت‌ها در نتیجه نیروی دافعه محدود و سبب کاهش درصد جذب می‌شود. در pH های بالاتر، لیگاندهای موجود در جاذب مانند COO^- ، دانسیته بار منفی را روی سطح لیگاندها افزایش داده و در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی یون‌های فلزی با بار مثبت روی سطح لیگاندها افزایش یافته و درصد جذب بیشتر می‌گردد. با افزایش pH در نتیجه تراکم یون‌های OH^- رسوب یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید مشاهده و سبب کاهش درصد جذب می‌شود (۲۵).

در مطالعه حاضر با افزایش غلظت اولیه مس میزان جذب توسط جلبک سبز آبی کاهش یافت و هرگونه افزایش در غلظت اولیه مس



شکل ۱: طیف FT-IR جلبک کلرلا ولگاریس قبل از جذب مس (A) و بعد از جذب مس (B)

محاسبه پارامترهای ایزوترم جذب نشان داد جذب مس با جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس زنده از مدل لانگمیر ($R^2=0/9966$) پیروی می‌کند (جدول ۲). در بررسی سینتیک جذب با توجه به $R^2=0/9993$ و همچنین $qe=25/7$ (میلی گرم بر گرم) مشخص گردید سینتیک جذب مس توسط کلرلا ولگاریس از شبه درجه دو تبعیت می‌کند (جدول ۳).

جدول ۱: کیفیت فاضلاب کارخانه مس باهنر کرمان از نظر آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در آن

قبل از تصفیه	بعد از تصفیه	
۴۷/۶۸	۸/۲۸	مس (mg/L)
۳	۰/۷۹	سرب (mg/L)
۰/۰۲	۰	کروم (mg/L)
۰/۴	۰/۱۴	کادمیوم (mg/L)
۲۳	۲۳	دما (درجه سانتی‌گراد)
۵/۳	۶	pH
۶۰	۳۰	BOD (mg/L)
۱۸۵	۷۵	COD (mg/L)
۲۶۰	۲۶۳	TDS (mg/L)

جدول ۲: ضریب‌های ثابت و همبستگی ایزوترم فروندلیخ و لانگمیر در جذب مس

ایزوترم لانگمیر		
۰/۹۹۶۶	R2	
۰/۱	k(L/mg)	
۵۷/۴۷	qm(mg/g)	
ایزوترم فروندلیخ		
۰/۹۵۴۴	R2	
۲۲/۷۱	Kf (mg l ⁻¹ /n l ^{1/n} g ⁻¹)	
۰/۱۷۴۲	1/n	

منجر به افزایش میزان باقیمانده این فلز در محلول گردید.

با افزایش بار سطحی (مواد جذب شونده) روی جاذب، مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده جاذب به سرعت کاهش می‌یابد (۲۶). در مطالعه Ferreira و همکاران افزایش غلظت اولیه هر یک از فلزات سرب، روی و نیکل سبب کاهش راندمان حذف و افزایش ظرفیت جذب آنها شده است (۶).

در مطالعه ما با افزایش زمان تماس جاذب با محلول‌های حاوی مس، کارایی جذب افزایش یافت. دلیل این امر افزایش تماس و برخورد بیشتر میان جسم جاذب و فلزات بود. ۵۰ درصد یون‌های فلزی مس در ۵ دقیقه اول تماس حذف می‌شوند و بیشترین میزان جذب یون‌های این فلز در مدت زمان ۶۰ دقیقه زمان تماس اتفاق افتاد و با افزایش زمان تماس تغییر چندانی در جذب یون‌های فلزی مشاهده نشد. در مطالعه شکوهی و همکاران نیز با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش یافت و پس از ۶۰ دقیقه به تعادل رسید و در تمام غلظت‌ها بیش از ۸۵ درصد جذب در ۵ دقیقه ابتدایی صورت گرفت (۱۸).

در مطالعه حاضر با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف و ظرفیت جذب افزایش یافت. در مطالعه رضایی نیز بیشترین میزان جذب در مقدار ۲ گرم در لیتر جاذب به دست آمد (۲۷) که با مطالعه حاضر همخوانی داشت.

در مطالعه ما فرایند جذب مس از مدل لانگمیر پیروی نمود و سینتیک‌های جذب بیشترین تطابق را با واکنش شبه درجه دوم داشتند. در مطالعه Chen و همکاران در چین جذب فلزات سنگین در محلول‌های آبی از منحنی سینتیک درجه دوم پیروی نمود (۲۸). مقایسه دو طیف جاذب از قبل و بعد جذب فلز نشان می‌دهد که علت پهن شدن باندها OH جذب بالای مس است. از طرفی کاتیون‌های فلزی می‌توانند هم‌زمان یک یا چند پیوند دو گانه (در واقع ایجاد لیگاند) ایجاد کنند. کاهش در شدت نسبی 1651 cm^{-1} را می‌توان حاصل تعامل کاتیون با جفت الکترون‌های تنها اتم‌های اکسیژن و نیتروژن گروه کربوکسیل و آمید نسبت داد. تغییر در شکل و موقعیت باندهای گروه‌های فسفات و کربوهیدرات نتیجه

جذب فلز در طیف است و احتمالاً تغییرات در هماهنگی گروه‌های فسفات و هیدروکسیل ناشی از اتصال با فلز رخ داده است. در نهایت می‌توان گفت با افزایش شدت باند OH، گروه هیدروکسیل می‌تواند در جذب مس به میزان بیشتری درگیر شده باشد. با توجه به مطالعه حاضر و سایر مطالعات انجام شده برای جذب یون‌های فلزی توسط جلبک سبز میکروسکوپی کلرلا ولگاریس و سایر جلبک‌ها در محلول‌های آبی می‌توان نتیجه گرفت جذب یون‌های مس بر روی جاذب عمدتاً به وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH-)، کربوکسیل (COO-)، آمید و فسفات وابسته است (۲۹ و ۶).

راندمان حذف مس در نمونه فاضلاب واقعی ۸۲/۶۲ درصد به دست آمد که پایین‌تر از نمونه سنتتیک بود. علت این موضوع وجود اثر رقابتی یون‌های فلزی با هم در محل‌های جذب بر روی جاذب است (۳۰).

با توجه به این که میزان جذب فلزات با استفاده از جلبک کلرلا ولگاریس بستگی زیادی به pH محلول، غلظت اولیه یون فلزی، زمان تماس و مقدار جاذب دارد؛ لذا پیشنهاد می‌شود برای دستیابی به راندمان حذف بالاتر، مطالعات دیگری در حالت‌های بهینه متغیرهای فوق در مواقع استفاده از کلرلا ولگاریس به عنوان جاذب زیستی در حذف فلزات سنگین از سایر پساب‌های صنعتی انجام گردد.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که جلبک کلرلا ولگاریس در جذب مس از فاضلاب صنعتی راندمان بالایی دارد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه خانم زهرا خداشناس لیمونی برای اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط از دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان بود. همچنین حاصل طرح تحقیقاتی مصوب (شماره ۹۳/۳۸۰) مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان بود و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان به انجام رسید.

References

1. Ulman M, Maraño E, Fernández Y, Castrillón L, Anger I, Dumitriu D. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water Air Soil Poll.* 2003 Jan; 142(1): 357-73.
2. Malakootian M, Harati Nezhad Torbati Ar. [Survey efficiency of heavy metals adsorption (Cu, Cd and Pb) in aqueous solution on the saffron leaves and determine the adsorption isotherms]. *Journal of Tanin Salamet (Health Chimes)*. 2013; 1(3): 15-23. [Article in Persian]
3. Abu Al-Rub FA, El-Naas MH, Ashour I, Al-Marzouqi M. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process Biochemistry*. 2006;

41(2): 457-64. doi:10.1016/j.procbio.2005.07.018

4. Sanaei G. [Industrial Toxicology]. 5th ed. Tehran: Tehran University Press. 2002; pp: 63-64. [Persian]

5. Dursun Özer D, Özer A, Dursun G. Investigation of zinc(II) adsorption on *Cladophora crispata* in a two-staged reactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2000 May; 75(5): 410-16. doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(200005)75:5<410::AID-JCTB226>3.0.CO;2-X

6. Ferreira LS, Rodrigues MS, Monteiro de Carvalho JC, Lodi A, Finocchio E, Perego P, et al. Adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems. *Chem Eng J*. 2011 Sep; 173(2):

326-33. doi:10.1016/j.cej.2011.07.039

7. Maznah WO, Al-Fawwaz AT, Surif M. Biosorption of copper and zinc by immobilised and free algal biomass, and the effects of metal biosorption on the growth and cellular structure of *Chlorella* sp. and *Chlamydomonas* sp. isolated from rivers in Penang, Malaysia. *J Environ Sci (China)*. 2012; 24(8): 1386-93.

8. Goyal N, Jain SC, Banerjee UC. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Adv Environ Res*. 2003 Jan; 7(2): 311-19.

9. Akhtar N, Iqbal M, Zafar SI, Iqbal J. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III). *J Environ Sci (China)*. 2008; 20(2): 231-9.

10. Singh SK, Bansal A, Jha MK, Dey A. An integrated approach to remove Cr(VI) using immobilized *Chlorella minutissima* grown in nutrient rich sewage wastewater. *Bioresour Technol*. 2012 Jan; 104: 257-65. doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.044

11. Lv JM, Cheng LH, Xu XH, Zhang L, Chen HL. Enhanced lipid production of *Chlorella vulgaris* by adjustment of cultivation conditions. *Bioresour Technol*. 2010 Sep; 101(17): 6797-804. doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.120

12. Liu ZY, Wang GC, Zhou BC. Effect of iron on growth and lipid accumulation in *Chlorella vulgaris*. *Bioresour Technol*. 2008 Jul; 99(11): 4717-22.

13. Pibyl P, Cepák V, Zachleder V. Production of lipids and formation and mobilization of lipid bodies in *Chlorella vulgaris*. *J Appl Phycol*. 2013; 25(2): 545-53. doi: 10.1007/s10811-012-9889-y

14. Cochrane EL, Lu S, Gibb SW, Villaescusa I. A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*. 2006 Sep; 137(1): 198-206. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.054

15. Rodrigues MS, Ferreira LS, de Carvalho JC, Lodi A, Finocchio E, Converti A. Metal biosorption onto dry biomass of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* and *Chlorella vulgaris*: multi-metal systems. *J Hazard Mater*. 2012 May; 217-218:246-55. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.022

16. Zavar Mousavi SH, Fazli M, Rahmani A. [Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured - alumina]. *Journal of Water & Wastewater*. 2011; 22(4): 9-20. [Article in Persian]

17. Sarı A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *J Hazard Mater*. 2009; 171 (1-3): 973-79. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.101

18. 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]. *Sci J Kurdistan Uni Med Sci*. 2011; 16(2): 55-65. [Article in Persian]

19. Chen C, Wang X. Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind Eng Chem Res*. 2006; 45(26): 9144-49. doi: 10.1021/ie060791z

20. Gupta VK, Rastogi A. Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *J Hazard Mater*. 2008 Jun 15;154(1-3):347-54.

21. Pistorius AM, DeGrip WJ, Egorova-Zachernyuk TA. Monitoring of biomass composition from microbiological sources by means of FT-IR spectroscopy. *Biotechnol Bioeng*. 2009 May; 103(1): 123-9. doi: 10.1002/bit.22220

22. Dursun G, Çiçek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *J Hazard Mater*. 2005 Oct; 125(1-3): 175-82.

23. Kumar NS, Subbaiah MV, Reddy AS, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosanabrus precatorius blended beads. *J Chem Tech Biot*. 2009; 84(7): 972-81. doi: 10.1002/jctb.2120

24. Aksu Z, Akpinar D. Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochem Eng J*. 2001; 7(3): 183-93. doi:10.1016/S1369-703X(00)00126-1

25. Sa Y, Aktay Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem Eng J*. 2002 Nov; 12(2): 143-53. doi:10.1016/S1369-703X(02)00068-2

26. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut*. 2000 Mar; 107(3): 391-8.

27. Rezaei H. Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013; pp: 1-8. doi:10.1016/j.arabjc.2013.11.008

28. Chen Z, Ma W, Han M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): application of isotherm and kinetic models. *J Hazard Mater*. 2008; 155(1-2): 327-33. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.064

29. Gagrai MK, Das C, Golder AK. Reduction of Cr(VI) into Cr(III) by *Spirulina* dead biomass in aqueous solution: kinetic studies. *Chemosphere*. 2013 Oct; 93(7): 1366-71. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.021

30. Malakootian M, Khazaei A. [Comparing the efficiency of nano Zerovalent Iron particles and Manganese compounds in Cadmium Ion removal from aqueous environments]. *J Ilam Uni Med Sci*. 2014; 22(2): 93-103. [Article in Persian]

Original Paper

Evaluation of Copper removal from industrial sewages by the Green microalgae *Chlorella vulgaris*

Malakootian M (Ph.D)¹, Yousefi Z (Ph.D)*², Khodashenas Limoni Z (B.Sc)³

¹Professor, Environmental Health Engineering Research Center, Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran. ²Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran. ³M.Sc Student of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

Abstract

Background and Objective: Bioabsorbent is one of the most effective methods for the removal of heavy metals from industrial sewages. This study was done to assess the evaluation of Copper removal from industrial sewages by the Green microalgae *Chlorella vulgaris*.

Methods: This descriptive-analytic study was done on three samples from Bahonar Kerman copper industry sewage samples and 63 copper biosorption synthetic samples by Green microalgae *Chlorella vulgaris* at a constant temperature of 25°C, optimum pH 6 and contact time of 60 minutes and adsorbent concentration of 2 g/L. The rate of residual copper was determined using atomic absorption instrument. The adsorption isotherms and metal ions kinetic modeling on to the adsorbent were determined based on Langmuir isotherm, Freundlich and kinetics of type I and II.

Results: The removal efficiency was determined as 82.62% and 91.5 % in Copper real examples and synthetic samples, respectively. Based on the obtained results, copper absorption followed Langmuir model and second order kinetic equation ($P < 0.05$).

Conclusion: Due to high absorption potential of Green microalgae *Chlorella vulgaris*, this method can be effectively used for copper removal from industrial sewages.

Keywords: Heavy metals, Alga *Chlorella vulgaris*, Wastewater, Copper Industry

* Corresponding Author: Yousefi Z (Ph.D), E-mail: zyousefi2001@yahoo.com

Received 21 Jun 2015

Revised 15 Sep 2015

Accepted 10 Jan 2016