

## مطالعه جذب کادمیم توسط بیوفیلیم باکتریایی ثابت شده بر روی

### کلینوپتیلولایت از محیط آبی

افشین ملکی<sup>۱</sup>، امیر حسین محوی<sup>۲</sup>، رضا رضایی<sup>۳</sup>، مهدی شیرزاد سبینی<sup>۴</sup>

۱- دانشیار گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران. (مؤلف مسؤول)  
تلفن: ۰۸۷۱-۶۶۲۶۹۶۹ maleki43@yahoo.com

۲- دکترای بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۴- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** آلودگی های ناشی از فلزات سنگین مشکلات بسیار جدی را برای انسانها و بقاء موجودات زنده سبب شده است و بیوفیلیم باکتریها قادر به جذب فلزات سنگین از محیط آبی و تجمع آن در ساختمان سلولی خود هستند. لذا هدف این مطالعه بررسی توانایی بیوفیلیم اشرشیاکلی (عامل مؤثر در جذب فلزات) تثبیت شده بر روی زئولیت کلینوپتیلولایت برای حذف کادمیم از محیط آبی است.

**روش بررسی:** این تحقیق یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی است. آزمایشات جذب در یک راکتور منقطع در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از کلینوپتیلولایت به تنهایی و به همراه بیوفیلیم باکتری انجام شد. اثر غلظت اولیه فلز، pH محیط مایع و زمان تماس بر روی راندمان حذف بررسی شد و نهایتاً نتایج توسط مدل های ایزوترمی تحلیل گردید.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که میزان جذب کادمیم در کلینوپتیلولایت در مقایسه با کلینوپتیلولایت پوشیده شده با بیوفیلیم کمتر است. در ضمن جذب متأثر از پارامترهایی چون غلظت اولیه فلز، pH محیط مایع و زمان تماس می باشد. همچنین میزان جذب برای کلینوپتیلولایت و بیوفیلیم ثابت شده بر روی کلینوپتیلولایت به ترتیب برابر ۶/۸ و ۹/۶ میلی گرم بر گرم برای غلظت اولیه کادمیم بین ۲۵ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. ضمناً مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه کادمیم، میزان جذب افزایش می یابد در حالیکه درصد حذف روند کاهشی را نشان داد. حداکثر کارایی جذب در pH ۶ بدست آمد و هر دو مدل لانگمیر و فروندلیچ، فرآیند جذب را بخوبی توصیف نمودند.

**نتیجه گیری:** بر اساس نتایج حاصل می توان نتیجه گیری کرد که وجود بیوفیلیم سبب افزایش کارایی جذبی کلینوپتیلولایت شده است و ضمناً بیوفیلیم مورد بررسی بسیار امید بخش برای حذف کادمیم از محیط آبی است.

**کلید واژه ها:** جذب، فلز سنگین، بیوفیلیم، اشرشیاکلی

وصول مقاله: ۸۹/۱۲/۱۹ اصلاحیه نهایی: ۹۰/۲/۴ پذیرش مقاله: ۹۰/۲/۲۸

### مقدمه

بیولوژیکی نبوده و قابلیت تجمع در بافتهای موجودات زنده را دارند (۱). در این میان کادمیم بعنوان یک فلز سنگین با سمیت بسیار بالا و قابلیت تحرک زیاد همواره مورد توجه بوده است (۲). فعالیتهای مختلف مانند تولید

آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین منجر به مشکلات بسیار جدی برای انسانها و سایر موجودات در محیط زیست شده است. زیرا این عناصر قابل تجزیه

جذب از فاکتورهای مهمی هستند که در انتخاب جاذب بیولوژیکی باید مد نظر قرار گیرد (۳). اکثر میکروارگانیزم‌ها مانند باکتریها، قارچها، مخمرها و جلبکها قادر به جذب فلزات سنگین از محیط آبی و تجمع آن در ساختمان سلولی خود هستند (۷). در این میان باکتریها بدلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا که زمینه ساز تماس زیاد فلز با سایتهای موجود جذب است و همچنین فراوانی حضور در محیطهای مختلف، توانایی رشد تحت شرایط کنترل شده و آدابتاسیون به اکثر شرایط محیطی بعنوان یک جاذب بیولوژیکی قابل و کارآمد بکار گرفته شده‌اند (۷ و ۵).

علاوه بر ویژگیهای فوق اکثر باکتریها قادر به تولید بیوفیلم به دلیل تولید ماکرو مولکولهای معروف به ترکیبات پلیمری خارج سلولی ( Extracellular Polymeric Substances ) هستند. در واقع سنتز ESP عامل اصلی در توسعه بیوفیلم می‌باشد (۵). در اصل ESP محصول متابولیک باکتریها و ناشی از هیدرولیز و تجزیه سلول آنها می‌باشد (۸). ESP بطور عمده متشکل از پلی ساکاریدها، پروتئینها، مواد هیومیکی، لیپیدها و اسیدهای نوکلئیک است که حاوی چندین گروه فعال مانند کربوکسیل، فسفریک، آمین و هیدروکسیل می‌باشد. ESP واجد چندین عملکرد است که مهمترین آن ایجاد شرایط اولیه برای چسبیدن باکتریها به سطوح، تجمع باکتریها در لخته‌ها، تشکیل لایه حفاظتی در مقابل عوامل میکرب کش و مضر، نگهداشت آب و امکان جذب یونهای آلی و غیر آلی از محیط است (۹ و ۵).

از دیدگاه زیست محیطی چسبندگی به سطوح و تجمع عناصر از محیط دو عملکرد کلیدی ESP در فرآیند جذب بیولوژیکی است. ضمناً دیواره سلولی، غشاء سلولی و سیتوپلاسم نیز به‌مراه ESP خصوصیت

مواد شیمیایی، متالورژی، تولید رنگ، کشاورزی، معدن و ... باعث ورود این فلز به محیط زیست می‌گردد (۳).

روشهای متداول حذف فلزات سنگین از پساب صنایع شامل؛ فرآیندهای مختلفی چون ترسیب، انعقاد، تبادل یون، الکترودیالیز، الکترو کوآگولاسیون، اسمز معکوس، تبخیر و فیلتراسیون است (۵ و ۴). با اینکه روشهای متعددی برای حذف فلزات وجود دارد با این حال اکثر فرآیندهای فوق الذکر از معایب قابل توجهی مانند نیاز به انرژی بالا و در نتیجه پرمزینه بودن فرآیند، راندمان اندک، تولید مقادیر زیاد لجن، مشکلات دفع لجن حاوی مقادیر زیادی فلز سنگین، نیاز به مواد شیمیایی خاص و پرمزینه بودن فرآیند احیاء، برخوردار هستند (۶ و ۴). بنابراین بدلیل محدودیتهای فنی و اقتصادی روشهای فوق، جستجو برای روشهای جدید به شدت توصیه شده و در این راستا جذب بیولوژیکی بعنوان یک گزینه جدید مورد توجه خاص قرار گرفته است (۳).

جذب بیولوژیکی فرآیندی است که با کمک مواد بیولوژیکی مثل باکتریها، قارچها، جلبکها و باقیمانده مواد کشاورزی از طریق ایجاد کمپلکس با فلزات بدلیل وجود گروههای خاص منجر به جدا سازی انواع فلزات از محیطهای آبی می‌شود. مکانیزم عمل جذب بیولوژیکی معمولاً یا مربوط به اتصال شیمیایی بین گروههای روی جاذب و یونهای فلزی ( جذب متابولیک) و یا واکنش تبادل یون به خاطر ظرفیت تبادل یونی بالای جاذب است (جذب فیزیکی و شیمیایی). از آنجائیکه این فرآیند کم هزینه، دوستدار محیط زیست و واجد کارایی عالی در جذب است بعنوان یک گزینه کارآمد در مقابل روشهای معمول حذف فلزات سنگین از محیط آبی در حال توسعه است (۷). با این حال تمایل بالا برای جذب فلز، جذب سریع و حداکثر ظرفیت

(۱۳ و ۱۱). در مجموع زئولیت طبیعی توانایی بسیار بالایی برای جذب کاتیونهای فلزی دارد (۱۳ و ۱۱). فورریر نشان داد که زئولیت خام توانایی بالایی برای جذب سرب دارد اما توانایی آن برای جذب کادمیم کمتر است (۱۴). بنابراین تغییر در ساختار و خصوصیات سطحی آن به منظور دسترسی به یک ساختار مناسب با ظرفیت جذبی بالا برای آلاینده مورد نظر همواره مد نظر بوده و مورد توجه محققین می‌باشد. یک روش جدید، پوشش سطح زئولیت با یک بیوفیلیم خاص است که ضمن افزایش کارایی زئولیت مشکل بیوفیلیم بدلیل شسته شدن از محیط راکتور و عدم جذب مداوم آن را نیز بر طرف می‌نماید (۷ و ۶ و ۳). به عنوان مثال کوئینتلس و همکاران از بیوفیلیم اشرشیاکلی بر روی کربن فعال دانه‌ای برای جذب کروم شش ظرفیتی از پساب صنعتی استفاده نمودند و توانستند در مدت ۱۵ ساعت برای غلظت کروم بین ۱۰ الی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذفی معادل ۳۵ تا ۱۲ درصد بدست آورند (۳). هدف این مطالعه تولید و استفاده از بیوفیلیم اشرشیاکلی به عنوان یک بیوفیلیم جاذب فلزات سنگین به تنهایی و بررسی اثر تشدید شونده آن همراه با زئولیت کلینوپتیلولایت واجد قابلیت جذبی پایین برای کادمیم و نهایتاً مطالعه مدل‌های ایزوترمی تعادل جذب می‌باشد.

### روش بررسی

این تحقیق یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی است که به صورت پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شد. نمونه‌ها بصورت سنتتیک با غلظت‌های مختلف کادمیم بین ۲۵ الی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه گردید. برای تهیه

جذبی بیوفیلیم را برای انواع مواد آلی و غیر آلی تعیین می‌کند (۱۰). با اینحال بیوفیلیم معلق اولاً قادر به جذب مداوم آلاینده‌ها نبوده و ثانیاً امکان خروج آن از راکتور همواره وجود دارد که علاوه بر کاهش راندمان عمل، مشکلات راهبری نیز بدنبال دارد. لذا در کاربردهای زیست محیطی بیوفیلیم، استفاده از یک بستر نگهدارنده برای بیوفیلیم مشکلات فوق‌الذکر قابل بر طرف نمودن است (۷ و ۶ و ۳).

مواد طبیعی و مصنوعی متعددی به عنوان بستر نگهدارنده بیوفیلیم بکار گرفته می‌شوند. در این بین موادی که واجد خواص جذبی برای بیوفیلیم و همچنین آلاینده هستند و در ضمن واجد ساختار متخلخل باشند، گزینه مناسبی خواهند بود. از آنجاییکه زئولیتها واجد خواص تبادل یونی هستند بنظر می‌رسد به عنوان یک بستر مناسب برای بیوفیلیم بتوان از آن استفاده کرد. زئولیت یک ماده معدنی با ساختار کریستالی و واجد خلل و فرج میکروسکوپی فراوان است (۱۱). اثر عمده و دلیل اصلی زئولیت برای جذب فلزات بر مبنای خواص تبادل یونی آن است، البته مکانیسم‌های دیگری نیز از جمله وجود ساختار متخلخل و شارژ سطحی آن نیز در این فرآیند مؤثر است (۱۲). این شرایط سبب شده است که زئولیتها با توجه به ساختار شیمیایی خود که در حین تشکیل بدست آورده‌اند و بر اساس مقادیر مختلف کاتیونهای قابل تعویض در ساختار شیمیایی خود ظرفیت متفاوتی برای جذب انواع فلزات نشان دهند (۱۳ و ۱۲). همانطوریکه سایر محققین نیز اشاره کرده‌اند زئولیت خام ظرفیت متفاوتی برای جذب فلزات سنگین دارد و به دلیل دسترسی ساده و قیمت ارزان آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است، بطوریکه محققین مختلف کارایی آنرا در حذف انواع فلزات سنگین مختلف ارزیابی نموده‌اند

استفاده از روش جذب اتمی تعیین گردید. آزمایشات فوق بمنظور انجام مقایسه در ظرفیت جذب بدون وجود بیوفیلیم باکتری و توسط جاذب کلیتوپتیلولایت نیز انجام شد. بمنظور تعیین اثر pH بر روی فرآیند جذب، آزمایشات جذب در pH های مختلف با غلظت اولیه ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر کادمیم انجام گردید. در هر مورد ظرفیت جذب طبق معادله زیر بدست آمد (۱۶):

$$Q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m}$$

که  $Q_t$  عبارتست از مقدار کادمیم جذب شده در واحد جرم جاذب،  $C_i$  عبارتست از غلظت اولیه کادمیم،  $C_t$  عبارتست از غلظت ثانویه کادمیم در زمان  $t$ ،  $V$  عبارتست از حجم محلول و  $m$  جرم جاذب است.

به منظور تعیین ایزوترم جذب، راندمان جذب کادمیم در طول زمان (زمان تعادل) تعیین شده و مطابق با مدل ریاضی ایزوترم بسط داده شد. کلیه مراحل آزمایشات به منظور کاهش میزان خطا دو بار تکرار شده است. به منظور جلوگیری از هرگونه خطا کلیه ظروف مورد استفاده اسید شویی و نهایتاً با آب مقطر یون زدایی شده شستشو گردید.

#### یافته‌ها

اثر غلظت یون هیدروژن بر روی جذب کادمیم توسط ژئولیت و بیوفیلیم در نمودار ۱ نمایش داده شده است. همانگونه که مشخص است راندمان جذب در pH اسیدی پایین‌تر است و مشاهده گردید که درصد جذب کادمیم با افزایش pH افزایش می‌یابد، بطوریکه با تغییر pH از ۲ به ۶ جذب کادمیم توسط ژئولیت از افزایش محسوسی برخوردار است و با افزایش مجدد pH تا ۱۰ راندمان جذب کادمیم از روند محسوسی برخوردار

نمونه‌های حاوی کادمیم از محلول استوک کادمیم (۱۰۰۰ میلیگرم بر لیتر) محصول شرکت مرک استفاده شد. جهت اندازه‌گیری کادمیم از دستگاه جذب اتمی PG-990 ساخت کمپانی PG انگلستان بر اساس روش ارائه شده در کتاب روشهای استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب استفاده گردید (۱۵). همچنین ژئولیت مورد استفاده در این مطالعه از شرکت افزند توسکا تهیه گردید که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است. سایر مواد شیمیایی مورد مصرف در این تحقیق با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شده است. محیط کشت لازم برای رشد باکتری اشرشیاکلی با استفاده از ۵ گرم بر لیتر عصاره گوشت گاو، ۱۰ گرم بر لیتر پپتون و ۵ گرم بر لیتر نمک طعام در pH معادل ۷/۲ تهیه شد. محیط کشت تهیه شده بمدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس استریل گردید و سپس دمای آن تا میزان دمای محیط کاهش یافت و آماده کشت گردید. بمنظور کشت باکتری، مقداری باکتری اشرشیاکلی به محیط کشت مورد نظر اضافه شد و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس بمدت ۲۴ ساعت در داخل انکوباتور شیکر با دور ۱۵۰ rpm قرار گرفت.

آزمایشات منقطع جذب با استفاده از یک گرم کلینوپتیلولایت با ۱۵ میلی لیتر از محیط رشد اشرشیاکلی (کشت داده شده) و غلظتهای مختلف کادمیم (بین ۲۵ تا ۱۰۰ میلیگرم بر لیتر) در داخل ارلن مایرهای ۲۵۰ ml انجام شد. بمنظور افزایش تماس بین جاذب و کادمیم نمونه‌های آماده شده در دمای ۳۷ درجه سلسیوس با یک اختلاط آرام بمدت ۱۰ روز (زمان لازم برای رسیدن به تعادل مطابق با نتایج سایر مطالعات) بهم زده شد (۳). سپس مقدار یک میلی لیتر از نمونه برداشت شد و بعد از سانتریفوژ نمودن آن مقدار کادمیم موجود در آن با

درصد حذف با یک روند کاهشی با افزایش غلظت از ۲۵ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر برای زئولیت و بیوفیلیم تثبیت شده بر روی زئولیت به ترتیب از ۶۶ درصد به ۴۹ درصد و ۸۰ درصد به ۷۰ درصد رسیده است.

مقادیر ضرایب ظرفیت جذب ( $Q_{max}$ ) و ثابت لانگمیر ( $b$ ) ایزوترم جذب لانگمیر توسط رگرسیون خطی بدست آمده است و در جدول ۲ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب کادمیم بر روی زئولیت و بیوفیلیم تثبیت شده بر روی زئولیت به ترتیب برابر ۰/۹۸ و ۰/۹۹ درصد است که نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه ای لانگمیر برای جذب کادمیم توسط زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده می باشد. مدل جذب چند لایه ای فروندلیچ نیز برای ارزیابی داده های حاصل مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ و  $n$  توسط رگرسیون خطی بدست آمد و در جدول ۲ نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل مشاهده می شود که مدل فروندلیچ نیز جذب کادمیم را توصیف می نماید.

نمی باشد. به همین ترتیب در خصوص بیوفیلیم تثبیت شده بر روی زئولیت نیز مشاهده می گردد که با افزایش pH تا حدود ۶ راندمان جذب کادمیم افزایش و با افزایش مجدد pH مجدداً کاهش در راندمان جذب حاصل شده است.

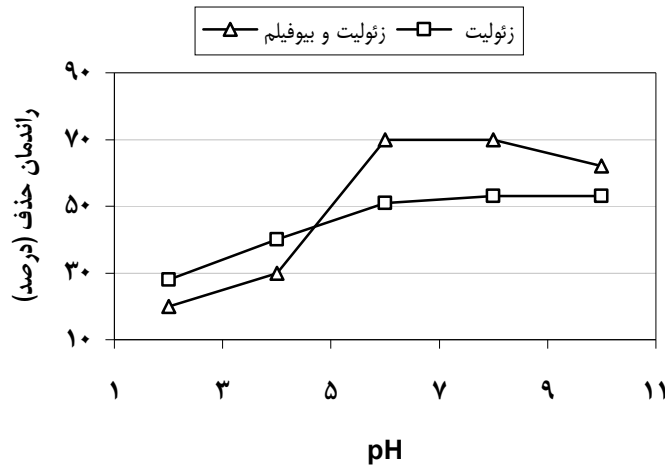
نمودار ۲ اثر غلظت اولیه کادمیم را بر راندمان حذف کادمیم و میزان جذب کادمیم نشان می دهد. همانگونه که مشخص است ظرفیت تعادلی جذب برای جذب کادمیم با افزایش غلظت اولیه کادمیم افزایش می یابد. در حقیقت هر چه محلول از لحاظ تعداد یونها غلیظتر باشد جذب بهتر انجام می شود. در حالی که میزان راندمان حذف روند معکوسی را نشان می دهد بطوریکه با افزایش غلظت اولیه کادمیم درصد حذف کادمیم کاهش می یابد. بنابراین حداکثر مقدار کادمیم جذب شده به ازاء جرم جاذب (زئولیت و بیوفیلیم تثبیت شده بر روی زئولیت) برای غلظت های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با یک روند افزایش به ترتیب برابر ۱/۶۵، ۲/۹۵، ۴ و ۴/۹ میلی گرم در گرم و ۳، ۵/۵، ۷/۶۵ و ۱۰/۵ میلی گرم در گرم بدست آمده است. در عوض

جدول ۱: ترکیب شیمیایی زئولیت مورد استفاده

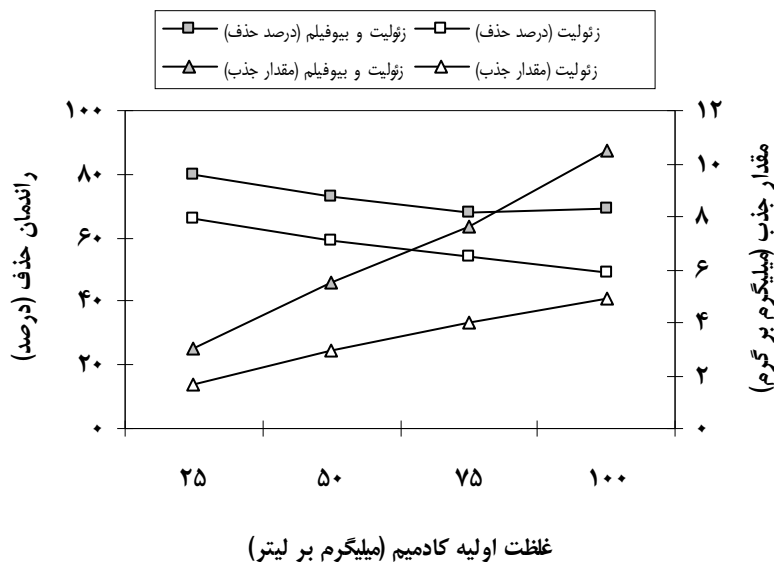
ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	فرمول شیمیایی	(درصد وزنی)
اکسید سیلیسیوم	Si O <sub>2</sub>	۶۶/۵
اکسید آلومینیوم	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۱/۸
اکسید تیتانیوم	Ti O <sub>2</sub>	۰/۲
اکسید آهن	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۳
اکسید کلسیم	Ca O	۳/۱
اکسید منیزیم	Mg O	۰/۷
اکسید پتاسیم	K <sub>2</sub> O	۳
اکسید سدیم	Na <sub>2</sub> O	۲
اکسید فسفر پنج ظرفیتی	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۰۱
افت ناشی از احتراق	L.O.I.	۱۲

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در خصوص جذب کادمیم بر روی جاذبهای مورد مطالعه

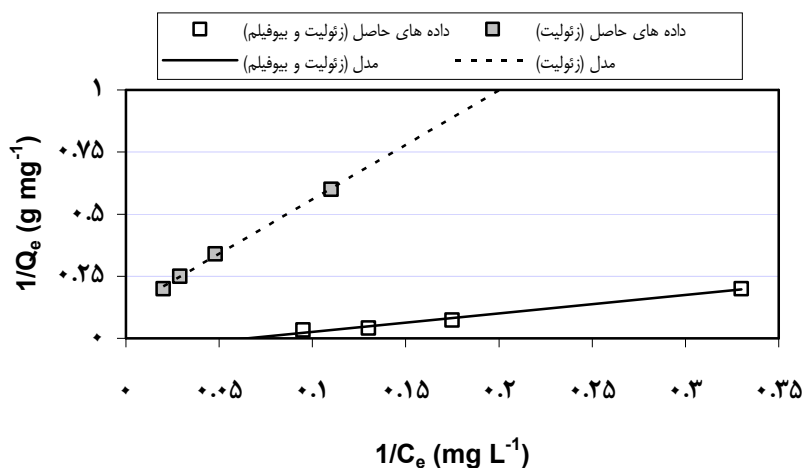
نوع جاذب	مدل فروندلیچ		مدل لانگمیر	
	$R^2$	$n$	$R^2$	$Q_{max}$
زئولیت	۰/۹۸	۱/۷۸	۰/۹۸	۸/۲۹
زئولیت و بیوفیلیم	۰/۹۸	۰/۶۷	۰/۹۹	۲۰/۸۳



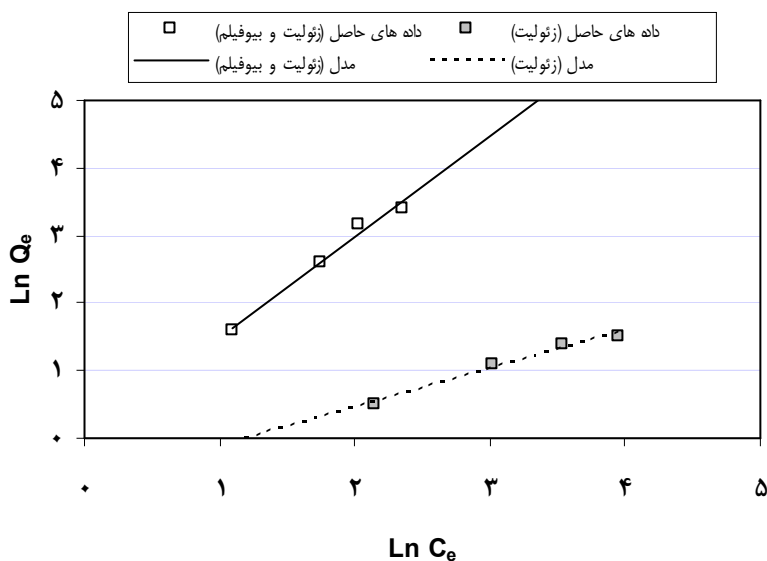
نمودار ۱: اثر pH محیط مایع بر راندمان جذب کادمیم توسط جاذب‌های مورد مطالعه



نمودار ۲: اثر غلظت اولیه کادمیم بر راندمان حذف و مقدار جذب کادمیم توسط جاذب‌های مورد مطالعه



نمودار ۳: مدل خطی ایزوترم جذب کادمیم توسط جاذب‌های مورد مطالعه بر اساس رابطه لانگمیر



نمودار ۴: مدل خطی ایزوترم جذب کادمیم توسط جاذب‌های مورد مطالعه بر اساس رابطه فروندلیچ

### بحث

دیگر تعیین کننده حالت یونی فلز و شارژ سطح جاذب است که این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. لذا در خصوص زئولیت مشاهده شد که راندمان جذب در pH اسیدی پایین تر است. در واقع زئولیت طبیعی ترجیحاً یونهای

عوامل متعددی بر فرایند جذب بیولوژیکی مؤثر هستند که یکی از مهمترین این عوامل pH محیط مایع است. زیرا از یک سو یونهای هیدروژن شدت با یونهای فلزی برای سایتهای جذب رقابت می کنند و از سوی

عمدتاً مسئول اتصال یونهای فلزی بر روی EPS می‌باشند (۱۹). بطور معمول در نتیجه افزایش pH یک روند افزایشی در میزان جذب کادمیم مشاهده می‌گردد. این شرایط بدلیل از دست دادن پروتون توسط گروه‌های عامل دیواره سلولی می‌باشد که در نتیجه افزایش pH رخ می‌دهد و بطور پیشرونده‌ای باعث افزایش جذب بیولوژیکی کادمیم تا زمانی که سایت‌های جذب اشباع شوند، می‌گردد. بهر حال سایر محققین گزارش نموده‌اند که pH مناسب برای بیوجذب کادمیم بین ۵ الی ۶ است چون شکل‌گیری کمپلکس‌های هیدروکسید آنیونی فعال و رقابت آنها با سایت‌های فعال بطور شگرفی بر روی فرآیند جذب بیولوژیکی کادمیم در pH بالا تأثیر می‌گذارد (۲۰). مشخص شده است که در pH بالاتر از ۹ یونهای کادمیم بصورت هیدروکسید کادمیم رسوب خواهند نمود و در pH پایین (زیر ۶) جذب بیولوژیکی اندک و ضعیف می‌تواند بدلیل رقابت بین یون کادمیم و یون هیدروژن برای سایت‌های جذب موجود بر سطح سلول میکروبی باشد. مضاف بر اینکه اکثر گروه‌های کربوکسیل موجود بر روی سطح سلول‌های باکتری امکان تجزیه نداشته و بصورت غیر یونی باقی مانده و لذا قادر به جذب فلز از محیط مایع نیستند (۲۰ و ۳).

در یک فرآیند جذب، غلظت اولیه یونهای ماده جذب شونده در محلول یک نقش کلیدی بعنوان نیروی محرک<sup>۱</sup> برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد را دارا است. لذا انتظار می‌رود که با افزایش غلظت فلز مقدار یونهای جذب شده افزایش یابد (۲۱). بنابراین مطابق نمودار ۲ در خصوص جذب کادمیم بر روی زئولیت مشاهده می‌گردد که اولاً هر چه محلول از لحاظ تعداد یونها غلیظ‌تر باشد جذب بهتر انجام می‌شود.

هیدروژن را در مقایسه با یونهای فلز از محلول جذب می‌کند بنابراین در شرایط اسیدی و با کاهش pH این خاصیت بیشتر می‌شود. لذا کاهش pH محیط به کمتر از  $pH_{zpc}$  سبب ایجاد بار مثبت در سطح زئولیت می‌شود و این امر مناسب برای جذب کاتیونها از جمله کادمیم نخواهد بود. بنابراین در pH پایین مقدار یونهای هیدروژن افزایش یافته و بعنوان یک رقیب با یونهای کادمیم عمل می‌کند و توسط زئولیت جذب شده و سایت‌های موجود را اشغال می‌کند و مانع اتصال کاتیونهای فلزی به زئولیت می‌شود. ضمناً با توجه به کوچک بودن یونهای هیدروژن و تحرک بالای آنها، این یونها به آسانی وارد حفره‌های زئولیت شده و با یونهای قابل تعویض داخلی زئولیت جایگزین می‌شوند. بنابراین با کاهش pH، کاهش تعویض یونی فلز انتظار می‌رود. حال با افزایش pH غلظت یونهای هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب فلز می‌شود. از سوی دیگر زئولیت طبیعی ماهیت اسیدی ضعیفی دارد و مبادله کننده‌های سدیمی آن خاصیت انتخابی برای یونهای هیدروژن دارند، لذا این امر سبب افزایش pH بعد از تبادل می‌شود و بدنیال آن سبب تولید محلول الکترولیت رقیق می‌شود که این امر امکان رسوب هیدروکسید فلزی را سبب خواهد شد. لذا این شرایط نیز سبب پیشرفت واکنش می‌شود (۱۷ و ۱۸).

در خصوص بیوفیلم ثابت شده بر روی زئولیت نیز مشاهده شد که در pH حدود ۶ بهترین شرایط جذب بدست آمد. در این محدوده pH فرآیند تبادل یون مکانیسم اصلی مسئول جذب بیولوژیکی یون فلزی است (۳). در این خصوص کامت و همکارانش اظهار نموده‌اند که شکل بدون پروتون سایت‌های فعال جذب که اساساً گروه‌های کربوکسیل، فسفریک و آمینو هستند

1. Driving force



کاهش در درصد حذف کادمیم هنگام افزایش غلظت اولیه بخاطر افزایش تعداد یونهای رقابت‌کننده برای سایت‌های جذبی قابل دسترس بر روی بیوجاذب و نهایتاً کمبود سایت‌های مذکور در غلظت‌های بالا است. ضمناً در غلظت‌های بالاتر کاهش متوسط فاصله بین اجزاء جذب شده بر روی توزیع شارژ الکتریکی مجاور خود تأثیر گذاشته بنابراین قابلیت و توانایی اجزاء جذب شونده در مهاجرت بسوی سطح بیوجاذب تغییر می‌یابد و نتیجه آن کاهش تثبیت یونها بر روی جاذب است (۷). اختر و همکارانش نشان دادند که در غلظت‌های بالا، جذب از طریق اتصال سطحی بدلیل اشباع شدن سایت‌های بیوجاذب بسیار ناچیز است (۲۲). افزایش در ظرفیت جذب بیولوژیکی در غلظت‌های بالاتر می‌تواند مربوط به اختلاف شیب غلظت یون فلز بین محلول و قسمت‌های درونی سلول‌های باکتری باشد و به این خاطر نفوذ یونهای فلز بداخل سلول بیشتر از جذب سطحی است. در غلظت‌های خیلی زیاد یون فلز تعادل جامد-مایع بواسطه انتشار یون فلز بداخل سلول باکتری محدود می‌شود. به عبارت دیگر در غلظت‌های بالا یونهای فلزی بایستی از طریق انتشار درون ذره‌ای بداخل سطح بیوجاذب نفوذ نمایند که این فرآیندی آهسته و کند است (۲۰). ضمناً مقایسه نتایج تجمع یونهای کادمیم توسط زئولیت با و بدون بیوفیلیم باکتری نشان داد هنگامیکه از زئولیت با بیوفیلیم باکتری استفاده می‌گردد نتایج بهتری از جذب دیده می‌شود که تأییدکننده نقش مهم بیوفیلیم در فرآیند جذب بیولوژیکی است. بیوفیلیم غلظت بالایی از بیومس در واحد حجم تامین می‌کند بنابراین باکتریها می‌توانند برای مدت نامحدودی در داخل راکتور باقی مانده و این به باکتری‌ها اجازه می‌دهد ضمن تعدیل خود با شرایط محیطی، برهم کنش الکترواستاتیکی بین یونهای فلزی و

و ثانیاً سرعت جذب کادمیم در ابتدای فرآیند نسبتاً بالا بود که مربوط به وجود سطح آماده جاذب در شروع فرآیند یا به عبارت دیگر، وجود سایت‌های فعال جذب می‌باشد که به سرعت کادمیم را جذب می‌نماید. با این حال تعداد این سایت‌های فعال جذب بتدریج با افزایش زمان فرآیند و افزایش تعداد یونهای کادمیم جذب شده بر روی جاذب، کاهش پیدا می‌کند، بطوری که سرعت جذب بطور محسوسی کاهش یافته و منجر به شکل‌گیری تعادل در جذب می‌شود. به همین ترتیب در خصوص جاذب بیوفیلیم ثابت شده بر روی زئولیت نیز مطابق با نمودار ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه کادمیم میزان جذب کادمیم (نسبت جرم کادمیم به جرم جاذب) افزایش می‌یابد اما راندمان حذف کادمیم روند معکوسی را نشان داده و با افزایش غلظت اولیه کادمیم کاهش یافت. بطوریکه با تغییر غلظت اولیه کادمیم از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار کادمیم جذب شده به ازاء جرم جاذب برای زئولیت و بیوفیلیم تثبیت شده بر روی زئولیت به ترتیب از ۱/۶۵ به ۴/۹ و از ۳ به ۱۰/۵ افزایش یافت، اما در همین شرایط درصد حذف کادمیم کاهش و برای زئولیت و بیوفیلیم تثبیت شده بر روی زئولیت به ترتیب از ۶۶ به ۴۹ و از ۸۰ به ۷۰ درصد رسید. زیرا در غلظت پایین سایت‌های جذب قابل دسترس بوده و به راحتی اشغال می‌گردند. در واقع در غلظت پایین کادمیم نسبت بین تعداد مولهای اولیه کادمیم در محلول و مساحت سطحی قابل دسترس کم بوده و لذا جذب مستقل از غلظت اولیه می‌باشد. اما در غلظت‌های بالاتر تعداد سایت‌های قابل دسترس در مقایسه با تعداد مولهای کادمیم موجود کمتر شده و بنابراین درصد حذف کادمیم وابسته به غلظت اولیه خواهد بود. هورسفال این ایده را تقویت کرد و اظهار کرد که

فرآیند جذب توسط مدل فروندلیچ نیز ارزیابی شد و مشخص شد که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب کادمیم را توصیف می‌نماید.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه مشخص شد که میزان جذب کادمیم وابسته به pH محیط آبی است و در دامنه pH بین ۵ الی ۶ بیشترین جذب بدست آمد. ظرفیت تعادلی جذب برای جذب کادمیم با افزایش غلظت اولیه کادمیم افزایش یافت، در حالی که میزان راندمان حذف روند معکوسی را نشان داد بطوریکه با افزایش غلظت اولیه کادمیم درصد حذف کادمیم کاهش یافت. ضمناً مقایسه نتایج تجمع یونهای کادمیم توسط زئولیت با و بدون بیوفیلیم باکتری نشان داد هنگامیکه از زئولیت با بیوفیلیم باکتری استفاده می‌گردد نتایج بهتری از جذب دیده می‌شود که تأییدکننده نقش مهم بیوفیلیم در فرآیند جذب بیولوژیکی است. بررسی ایزوترمهای جذب نیز نشان داد که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب کادمیم را توصیف می‌نماید.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی مدیریت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شده است. لذا بدینوسیله از مدیریت پژوهشی دانشگاه و کلیه عزیزانی که همکاری و مساعدت لازم را در اجرای این پروژه داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌شود.

### References

1. Maleki A, Zarasvand MA. Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in Sanandaj, Iran. Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health 2008; 39: 335-340.

بیو جاذب (پلیمرهای خارج سلولی) توسعه و افزایش یابد. بطور معمول گروه‌های عامل مسئول در فرآیند جذب بیولوژیکی عمدتاً گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، سولفونات، آمید، ایمیدازول، فسفونات و فسفودی استر هستند. لذا از آنجاییکه تعدادی از این گروه‌ها در بیوفیلیم اشترشیاکلی وجود دارند این امر سبب می‌شود تا با یونهای فلزی فعل و انفعال داخلی داشته باشند (۲۰ و ۷). ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب می‌باشد. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند. لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر می‌باشد (۷). مقادیر ضرایب ظرفیت جذب ( $Q_{max}$ ) و ثابت لانگمیر ( $b$ ) ایزوترم جذب لانگمیر براساس مدل خطی (نمودارهای ۳ و ۴) استخراج و در جدول ۲ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب کادمیم بر روی زئولیت خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۰/۹۸ و ۰/۹۹ درصد است که نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه‌ای لانگمیر برای جذب کادمیم توسط زئولیت اصلاح نشده و اصلاح شده می‌باشد. به عبارتی نماینده انطباق ریاضی خیلی خوب می‌باشد و این انطباق خوب ممکن است بدلیل توزیع همگون سایت‌های جذب بر روی سطح جاذب باشد، چون ایزوترم لانگمیر سطح جاذب را بصورت همگن فرض می‌کند. هر چند مدل جذب تک لایه‌ای لانگمیر برای توصیف داده‌های تجربی حاصل از آزمایش جذب مناسب بود با اینحال

2. Maleki A, Mahvi AH, Zazouli MA, Izanloo H, Barati AH. Aqueous cadmium removal by adsorption on barley hull and barley hull ash. *Asian Journal of Chemistry* 2011; 23: 1373-1376.
3. Quintelas C, Rocha Z, Silva B, Fonseca B, Figueiredo H, Tavares T. Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II). *Chemical Engineering Journal* 2009; 152: 110-115.
4. Maleki A, Khadem Erfan MB, Mohammadi A, Ebrahimi R. Application of commercial powdered activated carbon for adsorption of carbolic acid in aqueous solution. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 2007; 10: 2348-2352.
5. Quintelas C, Fernandes B, Castro J, Figueiredo H, Tavares T. Biosorption of Cr(VI) by a *Bacillus coagulans* biofilm supported on granular activated carbon (GAC). *Chemical Engineering Journal* 2008; 136: 195-203.
6. Lameiras S, Quintelas C, Tavares T. Biosorption of Cr (VI) using a bacterial biofilm supported on granular activated carbon and on zeolite. *Bioresource Technology* 2008; 99: 801-806.
7. Quintelas C, Fonseca B, Silva B, Figueiredo H, Tavares T. Treatment of chromium(VI) solutions in a pilot-scale bioreactor through a biofilm of *Arthrobacter viscosus* supported on GAC. *Bioresource Technology* 2009; 100: 220-226.
8. Comte S, Guibaud G, Baudu M. Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH values, *Journal of Hazardous Material* 2008; 151: 185-193.
9. Eboigbodin KE, Biggs CA. Characterization of the extracellular polymeric substances produced by *Escherichia coli* using infrared spectroscopic, proteomic, and aggregation studies, *Biomacromolecules* 2008; 9: 686-695.
10. Wang W, Wang W, Zhang X, Wang D. Adsorption of p-chlorophenol by biofilm components. *Water Research* 2002; 36: 551-560.
11. Leung S, Barrington S, Wan Y, Zhao X, El-Husseini B. Zeolite (clinoptilolite) as feed additive to reduce manure mineral content. *Bioresource Technology* 2007; 98: 3309-3316.
12. Kocaoba S, Orhan Y, Akyüz T. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination* 2007; 214: 1-10.
13. Castaldi P, Santona L, Enzo S, Melis P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> cations. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 156: 428-434.
14. Wingenfelder U, Nowack B, Furrer G, Schulin R. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water Research* 2005; 39: 3287-3297.
15. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th Editions. Washington D.C, 2005. p. 3-64.
16. Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology* 2009; 100: 211-219.
17. Panuccio MR, Sorgona A, Rizzo M, Cacco G. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal of Environmental Management* 2009; 90: 364-74.
18. Motsi T, Rowson NA, Simmons MJH. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Process* 2009; 92: 42-8.
19. Comte S, Guibaud G, Baudu M. Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH values, *Journal Hazardous Material* 2008; 151: 185-193.
20. Quintelas C, Rocha Z, Silva B, Fonseca B, Figueiredo H, Tavares T. Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin. *Chemical Engineering Journal* 2009; 149: 319-324.
21. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal* 2008; 39: 521-530.
22. Akhtar K, Akhtar MW, Khalid AM. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*. *Water Research* 2007; 41: 1366-1378.