



Optimization of Adsorption Process of Cr (VI) from Aqueous Solution Using Biosynthesized Palladium Nanoparticles by *Spirulina Platensis*

ARTICLE INFO

Article Type

Original Research

Authors

Salmani N.¹ MSc,
Sayadi M.H.* PhD,
Rezaei M.R.¹ PhD

How to cite this article

Salmani N, Sayadi M H, Rezaei M R. Optimization of Adsorption Process of Cr (VI) from Aqueous Solution Using Biosynthesized Palladium Nanoparticles by *Spirulina Platensis*. Modares Journal of Biotechnology. 2018;9(2):171-177.

*Environmental Sciences Department, Natural Resources & Environment Faculty, University of Birjand, Birjand, Iran

¹Environmental Sciences Department, Natural Resources & Environment Faculty, University of Birjand, Birjand, Iran

Correspondence

Address: Natural Resources & Environment Faculty, University of Birjand, Pardis Amirabad, Birjand, South Khorasan. Postal Code: 9719113944
Phone: +98 (56) 32254068
Fax: +98 (56) 32254066
mh_sayadi@birjand.ac.ir

Article History

Received: May 1, 2016

Accepted: May 31, 2017

ePublished: June 21, 2018

ABSTRACT

Aims Chromium has destructive effects on the environment and various chemical methods have been investigated for removal of Cr (VI), but high cost and environmental problems have led to using biological methods to remove chromium. The aim of this study was to optimize adsorption process of Cr from aqueous solution, using biosynthesized palladium nanoparticles by *Spirulina Platensis*.

Materials & Methods In this experimental study, palladium nanoparticles were synthesized, using *Spirulina Platensis* and examined by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) methods. During the process of adsorption of chromium, pH, contact time, initial Cr concentration, and adsorbent dosage to optimization were optimized. Adsorption isotherms for Chromium were also determined on palladium nanoparticles based on Langmuir and Freundlich isotherm models.

Findings The extract of *Spirulina Platensis* had the ability to synthesize palladium nanoparticles. The maximum removal was obtained at pH=2, initial chromium concentration=0.1mg/l, contact time=20 minutes, and adsorbent dosage=0.5g/l, and the removal percentage varied from 68.9% to 98.1%. RL for palladium nanoparticles was in the range of 0.17 to 0.95, showing that Langmuir model was suitable for adsorbent.

Conclusion Biosynthesized palladium nanoparticles by *Spirulina Platensis* high efficiency in removing chromium in aqueous solutions.

Keywords *Spirulina Platensis*; Palladium Nanoparticles; Hexavalent Chromium

CITATION LINKS

[1] Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and ... [2] Potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of water reservoir case study: Chah ... [3] Geochemistry of soil and human ... [4] Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from ... [5] The efficiency of biosynthesis silica nanoparticles at removal of heavy metals Cr and Cu ... [6] Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus ... [7] Removal of Cr(VI) from aqueous solution using fly ash of different ... [8] Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using ... [9] Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron ... [10] Preparation of chitosan-stabilized Fe(0) nanoparticles for removal of hexavalent chromium ... [11] Removal of hexavalent chromium from brackish groundwater by nanofiltration ... [12] Banana peel extract mediated novel route for synthesis of silver ... [13] Pd nanoparticles synthesized in situ with the use of Euphorbia granulate leaf extract: Catalytic properties of the ... [14] Rapid green synthesis of palladium nanoparticles using the dried leaf of ... [15] Study of optimizing the process of Cadmium adsorption by synthesized silver nanoparticles using ... [16] Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite ... [17] Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium ... [18] Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of ... [19] Adsorption of cr (VI) on micro and mesoporous rice husk-based active ... [20] Removal of toxic metal hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solution using starch-stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: ... [21] Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption onto synthetic nano size ... [22] Removal of chromium by using of adsorption onto strong base anion resin: Study of ... [23] Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using ... [24] Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin ... [25] The removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using ... [26] Removal of hexavalent chromium from drinking water by granular ferric ...

بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی کروم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات پالادیوم بیوسنتز شده توسط میکروجلبک / اسپیرولینا پلاتنسیس

نرگس سلمانی MSc

گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

محمدحسین صیادی* PhD

گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

محمدرضا رضایی PhD

گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

چکیده

اهداف: کروم دارای آثار مخرب زیست‌محیطی است و تاکنون روش‌های شیمیایی مختلفی برای حذف کروم مورد بررسی قرار گرفته است، اما هزینه نسبتاً بالا و مشکلات زیست‌محیطی باعث شده است تا از روش‌های نوین برای حذف کروم استفاده شود. هدف این پژوهش بررسی و بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی کروم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات پالادیوم بیوسنتز شده توسط میکروجلبک / اسپیرولینا پلاتنسیس (*Spirulina platensis*) بود.

مواد و روش‌ها: در مطالعه تجربی حاضر، نانوذرات پالادیوم با استفاده از عصاره اسپیرولینا پلاتنسیس، سنتز و به روش طیف‌سنجی مادون قرمز، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفتند. در فرآیند جذب سطحی کروم عامل‌های pH، زمان تماس، غلظت اولیه کروم و مقدار جاذب بهینه‌سازی شد. همچنین ایزوترم‌های جذب کروم روی نانوذرات پالادیوم براساس آزمون مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تعیین شدند.

یافته‌ها: عصاره جلبک / اسپیرولینا پلاتنسیس توانایی سنتز نانوذرات پالادیوم را داشت. مقادیر بهینه حذف کروم در pH معادل ۲، غلظت کروم ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۲۰ دقیقه و غلظت جاذب ۰/۵ گرم در لیتر بود. کارایی حذف با افزایش مقدار ماده جاذب افزایش یافت، به‌طوری که وقتی مقدار ماده از ۰/۱ گرم به ۰/۵ گرم افزایش پیدا کرد، درصد حذف از ۶۸/۹٪ به ۹۸/۱٪ تغییر کرد. R_L برای نانوذرات پالادیوم در محدوده ۰/۹۵-۰/۱۷ بود که نشان داد، مدل لانگمویر برای جاذب کارایی مناسبی داشت.

نتیجه‌گیری: نانوذرات پالادیوم بیوسنتز شده توسط میکروجلبک / اسپیرولینا پلاتنسیس کارایی بالایی برای ازبین‌بردن کروم در محلول‌های آبی دارد. **کلیدواژه‌ها:** اسپیرولینا پلاتنسیس، نانوذرات پالادیوم، کروم شش‌ظرفیتی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۱۰

*نویسنده مسئول: mh_sayadi@birjand.ac.ir

مقدمه

افزایش آلودگی آب به‌دلیل تخلیه نامناسب پساب‌های شهری و صنعتی که حاوی فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها هستند، یک مشکل زیست‌محیطی نگران‌کننده است [1]. یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین در پساب‌ها کروم (Cr) است. کروم، یکی از فلزات سمی است که از فرآیندهای صنعتی مختلفی مانند فرآیندهای چرم‌سازی، آبکاری فلزات، ساخت رنگ و کاغذ به محیط زیست، آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود [2]. کروم، در محیط آبی عمدتاً به دو حالت سه و شش‌ظرفیتی وجود دارد. کروم شش‌ظرفیتی در محیط حرکت می‌کند و در مقایسه با کروم سه‌ظرفیتی، تقریباً ۱۰۰ برابر سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا بوده، به همین دلیل حذف آن از آب ضروری است [3]. حداکثر حد مجاز غلظت کروم در آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی، ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شده است [4]. روش‌های مختلفی

برای حذف کروم از محیط‌های آبی از جمله لخته‌سازی، ترسیب شیمیایی، تبادل یون، ترسیب الکتروشیمیایی، احیا، جداسازی غشایی، تغلیظ و اسمز معکوس وجود دارد [2]. اما این روش‌ها معایبی از جمله تولید لجن‌های سمی، مشکلات دفع، مصرف مقدار زیاد مواد شیمیایی و هزینه‌های بالا دارند [5].

در سال‌های اخیر، برای غلبه بر این مشکلات، تحقیقات زیادی برای حذف کروم شش‌ظرفیتی انجام گرفته که روش جذب سطحی به‌عنوان یک روش مقرون‌به‌صرفه با کارایی بالا مورد توجه زیادی قرار گرفته است [6, 7]. عملکرد فرآیند جذب سطحی به پارامترهای مختلفی از جمله pH، دما، غلظت آلاینده، غلظت جاذب و زمان تماس بستگی دارد که در این روش با استفاده از یک جاذب، یون مورد نظر را از محلول جدا می‌کنند. یکی از فناوری‌های دوستدار محیط زیست، جذب سطحی فلزات به‌وسیله نانوذرات است که اخیراً به‌عنوان عامل موثری برای حذف فلزات سنگین و دیگر آلودگی‌ها به کار برده می‌شود [8]. مطالعات زیادی در زمینه حذف کروم با نانوذرات انجام شده است. لی و همکاران در سال ۲۰۰۸ نشان داده‌اند که با استفاده از نانوذرات آهن می‌توان کروم شش که یک اکسند قوی است را به کروم سه که خطر سمیت کمتری داشته و دارای حلالیت پایینی در آب‌ها است، تبدیل کرد [9]. همچنین در بررسی‌های دیگری که توسط گنگ و همکاران انجام شده است، نانوذرات آهن صف‌ظرفیتی توانستند کروم شش‌ظرفیتی را از آب حذف نمایند [10]. با توجه به مطالعاتی که باریک‌بین و همکاران روی آب شهر بیرجند انجام داده‌اند، غلظت کروم در ۷۲٪ نمونه‌های آب چاه و ۱۰۰٪ نمونه‌های شبکه آبرسانی شهر بیرجند، شش‌برابر بیشتر از حداکثر مجاز بود [11]. بنابراین به‌علت بالا بودن میزان کروم در آب آشامیدنی شهر بیرجند و خطرات آن برای سلامتی انسان، در این پژوهش فلز کروم برای حذف انتخاب شد. در پژوهش حاضر نانوذرات پالادیوم به روش زیستی، سنتز و سپس آزمایش‌های حذف با در نظر گرفتن اثر زمان، pH، میزان جاذب و غلظت فلز سنگین در میزان جذب بررسی شد. هدف پژوهش حاضر، بررسی و بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی کروم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات پالادیوم بیوسنتز شده توسط میکروجلبک / اسپیرولینا پلاتنسیس (*Spirulina platensis*) بود.

مواد و روش‌ها

در پژوهش تجربی حاضر، برای تهیه نمونه‌های آب آلوده به کروم با غلظت‌های مختلف، از نمک دی‌کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$)؛ مرک؛ آلمان) با درجه خلوص ۹۸٪ و برای تغییر در مقدار pH محلول‌ها از اسیدکلریدریک (HCl) یک‌مولار و سود یک‌مولار استفاده شد. تصاویر نانوذرات پالادیوم سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 (فیلیپس؛ هلند) تهیه و خلوص نانوذرات تولیدی توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Xpert (فیلیپس؛ هلند) مشخص شد. شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن نیز توسط دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) از نوع IRAFFINITY-1 (SHIMADZU CORPORATION؛ ژاپن)، انجام و برای تعیین غلظت کروم در نمونه از دستگاه جذب اتمی Contra AA700 (Analytik Jena AG؛ آلمان) استفاده شد.

تهیه و آماده‌سازی جاذب: عصاره‌گیری جلبک / اسپیرولینا پلاتنسیس در دمای $60^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه به‌عنوان شرایط مطلوب انجام شد. عصاره بهینه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و سپس

ایزوترم‌های جذب: ایزوترم‌های جذب نشان‌دهنده مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب‌شونده هستند و طی فرآیند جذب، مقداری از ماده جذب‌شونده از فاز محلول به سمت فاز جامد و بالعکس رفته و پس از گذشت مدت زمان خاص، یک تعادل دینامیک بین جزء جذب‌شونده در سطح جاذب و باقیمانده آن در فاز محلول برقرار می‌شود. به منظور برازش جذب سطحی کروم از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

ایزوترم جذب لانگمویر: برای محاسبه ماکزیم ظرفیت جذب یک جاذب، استفاده و جذب روی سطوحی با انرژی یکنواخت انجام می‌شود. معادله جذب آن به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \left(\frac{C_e}{q_{max}}\right)$$

C_e : غلظت تعادل (میلی گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم)

K_L : ثابت لانگمویر

q_{max} : نشان‌دهنده ظرفیت جذب است.

شاخص R_L بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمویر را نشان می‌دهد. اگر $R_L > 1$ باشد، این مدل برای فرآیند جذب، ناکارآمد و اگر $R_L = 1$ ، مدل جذب، خطی است و اگر $R_L < 1$ ، جذب قابل قبول و اگر $R_L = 0$ ، جذب برگشت‌ناپذیر است.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_e)}$$

ایزوترم جذب فروندلیچ: براساس این مدل تجربی، جذب روی مکان‌های جذبی ناهمسان رخ داده و نشان می‌دهد که انرژی جذب، همراه با افزایش پوشش سطح کاهش می‌یابد و این ناشی از ناهمگن بودن سطح بوده و معادله آن به صورت زیر است:

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$$

C_e : غلظت تعادل (میلی گرم بر لیتر)

q_e : ظرفیت جذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم)

K_f و n : ثابت‌های فروندلیچ هستند.

از نرم افزار Excell 2010 برای انجام رگرسیون به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب استفاده شد.

یافته‌ها

ویژگی‌های نانوذرات پالادیوم: رنگ محلول واکنش از قهوه‌ای روشن به قهوه‌ای تیره در مدت زمان ۳۰ دقیقه تغییر یافت (شکل ۱) که این تغییر رنگ نشان‌دهنده تولید نانوذرات پالادیوم بود.



شکل ۱) تغییر رنگ محلول‌های واکنش قبل و پس از تولید نانوذرات
الف) تغییر رنگ محلول‌های واکنش قبل از تولید شدن نانوذرات پالادیوم
ب) تغییر رنگ محلول‌های واکنش پس از تولید شدن نانوذرات

فیلتر شد. در سنتز نانوذرات پالادیوم، ۱۰ میلی‌لیتر عصاره جلبک به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی پالادیوم کلرید (PdCl_2)، یک میلی‌مولار با هم‌زدن مداوم در 60°C اضافه شد. کاهش یون‌های پالادیوم (Pd^{2+} به Pd^0) حدود ۳۰ دقیقه با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مرئی (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت. رنگ مخلوط واکنش به تدریج در ۳۰ دقیقه و در دمای 60°C تغییر کرد. در ادامه محلول حاوی نانوذرات، سانتریفیوژ و محلول رویی، تخلیه و سپس مواد سنتز شده توسط آب مقطر شسته و در نهایت نانوذرات تشکیل شده خشک شد. تصاویر نانوذرات پالادیوم سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی تهیه، خلوص نانوذرات تولیدی توسط دستگاه‌های پراش و همچنین طیف گرفته شده از نانوذرات پالادیوم تولید شده با دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز فوری (FT-IR) مشخص شد.

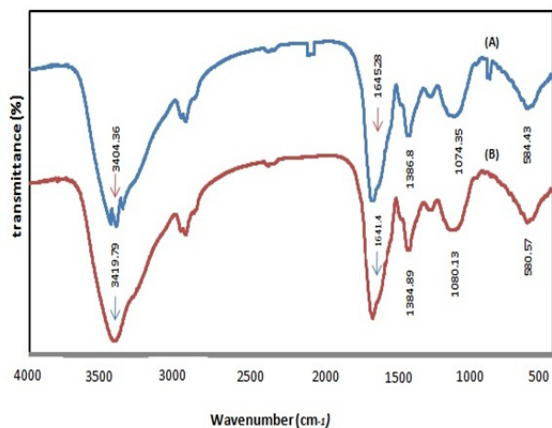
برای تعیین شرایط بهینه در حذف کروم شش ظرفیتی از روش طراحی آزمایش یک عامل در یک زمان استفاده شد. فاکتورهای زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه کروم (بر حسب میلی گرم بر لیتر) و غلظت نانوذره (بر حسب گرم در لیتر) در این طراحی در نظر گرفته شدند. بررسی تاثیر زمان با در نظر گرفتن مقادیر ثابت pH برابر با ۲، غلظت فلز 0.5 میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب 0.1 گرم و با دور 220 در دقیقه، دمای 30°C و در زمان‌های متفاوت ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه انجام شد. به منظور بررسی اثرات pH بر جذب، مقادیر pH اولیه از محدوده ۲ تا ۹ تنظیم شد. بقیه پارامترها مانند آزمایش اول بود و فقط مقدار زمان بهینه (۲۰ دقیقه) در نظر گرفته شد. به منظور بررسی تاثیر غلظت اولیه کروم بر میزان جذب، غلظت‌های اولیه کروم 0.1 ، 0.5 ، 1 ، 1.5 و 2 میلی گرم بر لیتر و pH برابر با ۲ (بهینه) در نظر گرفته شد. بقیه پارامترها ثابت بود و پس از زمان ۲۰ دقیقه، میزان کروم باقیمانده در محلول تعیین شد. در آزمایش تاثیر غلظت جاذب بر میزان جذب، تاثیر مقدار ماده جاذب روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور محلول‌هایی با غلظت 0.1 میلی گرم بر لیتر با pH برابر با ۲ (بهینه)، تهیه و در مجاورت با مقادیر مختلف ماده جاذب (0.1 ، 0.2 ، 0.3 ، 0.5 ، 1 و 2 گرم) با زمان تماس معین (بهینه) قرار داده شد. پس از اختلاط درصد جذب به دست آمد و مقدار بهینه جاذب تعیین شد.

ابتدا برای تهیه یک محلول استوک 1000 ppm (1000 میلی گرم بر لیتر)، 2.83 گرم دی کرومات پتاسیم، وزن و در بالن ژوژه به حجم 1000 سی سی رسانده شد. برای هر آزمایش به میزان لازم از محلول استوک کروم، برداشته و در ارلن 50 میلی‌لیتری که جاذب از قبل در آن وزن شده بود، ریخته شد. پس از تنظیم pH، شیکر، روشن و دور همزن روی 220 rpm قرار داده شد. برای جدا کردن جاذب از محلول از کاغذ صافی و برای محاسبه درصد حذف کروم از معادله زیر استفاده شد:

$$Up = 100 \times \left[1 - \frac{C_e}{C_i}\right]$$

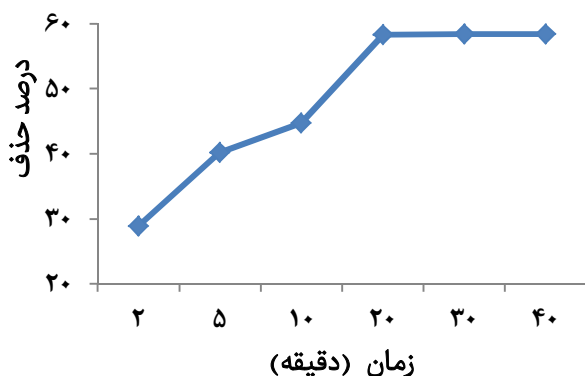
در این رابطه C_e و C_i به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی کروم (میلی گرم بر کیلوگرم) و درصد حذف برابر نسبت میزان کاهش کروم بعد از جذب به میزان اولیه آن است. با توجه به این که روش آزمایشگاهی دارای خطاهایی از قبیل انسانی، دستگاهی، محیطی و غیره است، در این تحقیق تلاش شد تا با انجام آزمایش‌های اصلی برای تعیین شرایط بهینه با سه بار تکرار این خطاها به حداقل رسانده شود.

پیک‌ها حضور گروه‌های عاملی مورد نظر از جمله پروتئین‌ها و فنول‌ها را در تولید نانوذرات پالادیوم نشان داد.



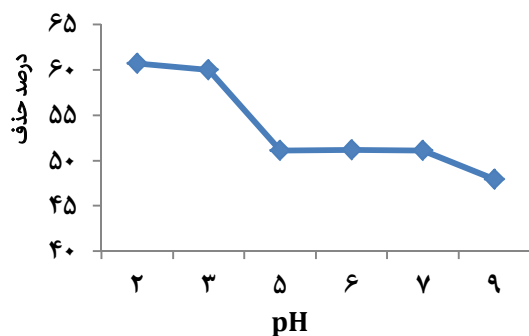
نمودار ۳) طیف FT-IR جلبک/اسپیرولینا پلاتنسیس و نانوذرات پالادیوم با استفاده از جلبک/اسپیرولینا پلاتنسیس (A) جلبک/اسپیرولینا پلاتنسیس (B) نانوذرات پالادیوم با استفاده از جلبک/اسپیرولینا پلاتنسیس

در زمان ۲۰ دقیقه بیشترین درصد حذف صورت گرفت (نمودار ۴).



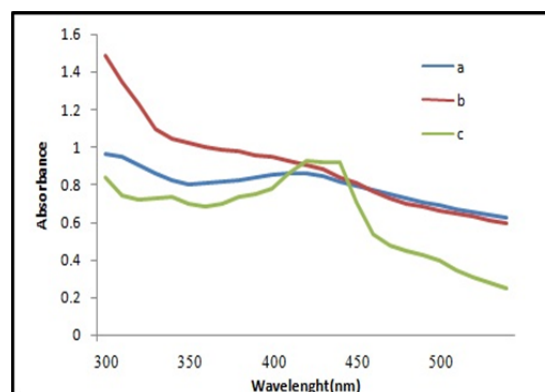
نمودار ۴) تاثیر زمان تماس بر میزان جذب

در pH برابر با ۲ حداکثر راندمان حذف (حدود ۶۸/۶۰٪) مشاهده شد (نمودار ۵). هر چه غلظت کروم بالاتر رفت، درصد حذف کروم کمتر شد (نمودار ۶). با توجه به درصد حذف مشخص شد که کارایی حذف با افزایش مقدار ماده جاذب افزایش یافت، به طوری که وقتی مقدار ماده از ۰/۱ گرم به ۰/۵ گرم افزایش پیدا کرد، درصد حذف از ۶۸/۹٪ به ۹۸/۱٪ تغییر کرد (نمودار ۷).

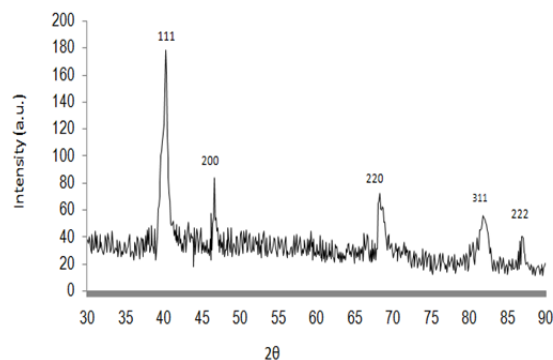


نمودار ۵) تاثیر pH بر میزان جذب

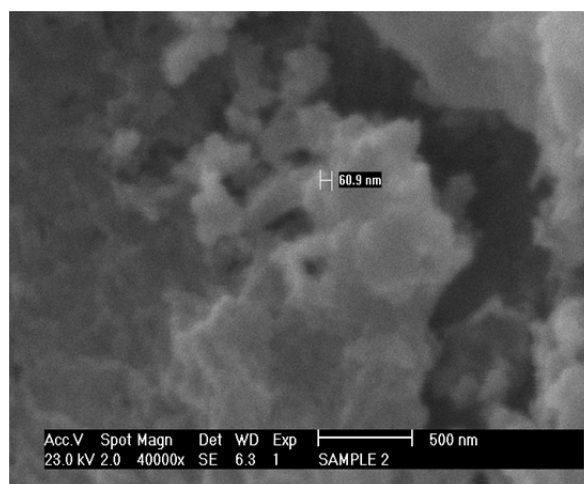
طیف جذبی نانوذرات پالادیوم، تعیین (نمودار ۱) و نمودار به دست آمده از پراش پرتوی ایکس نیز وجود نانوذرات پالادیوم را تایید نمود (نمودار ۲). توزیع اندازه نانوذرات در محدوده ۲۰ تا ۷۰ نانومتر و شکل ذرات، کروی بود (شکل ۲).



نمودار ۱) طیف جذبی محلول پالادیوم کلرید، نانوذرات پالادیوم سنتز شده با جلبک و عصاره جلبک/اسپیرولینا پلاتنسیس (a) طیف جذبی محلول پالادیوم کلرید (b) نانوذرات پالادیوم سنتز شده با جلبک (c) عصاره جلبک/اسپیرولینا پلاتنسیس



نمودار ۲) الگوی XRD نانوذرات پالادیوم سنتز شده از عصاره جلبک/اسپیرولینا پلاتنسیس



شکل ۲) عکس SEM از نانوذرات پالادیوم

آنالیز FT-IR: طیف FT-IR نانوذرات پالادیوم تولید شده از عصاره جلبک، دارای پیک‌هایی در محدوده ۳۴۱۹ و ۱۶۴۱ cm⁻¹ بود (نمودار ۳) که به ترتیب نشان‌دهنده حضور پیوندهای OH و C=O بود. این

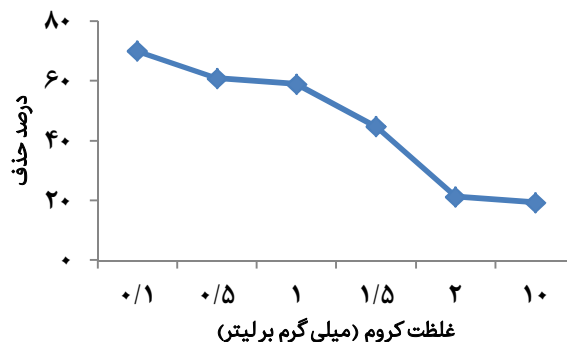
ضرایب	لانگمویر			فروندلیچ		
	ضریب تعیین	ظرفیت جذب	ثابت لانگمویر	ضریب تعیین	ثابت	ثابت
جاذب	(R ²)	(q _{max})	(K _L)	(R ²)	(n)	(K _f)
	۰/۹۹۰	۵/۲۹	۰/۴۸۴	۰/۸۹۵	۱/۸۸	۱/۴۷۹

بحث

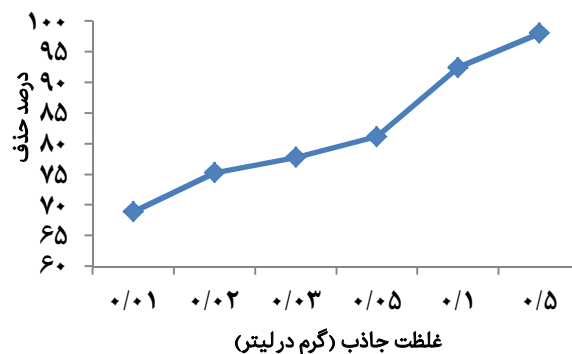
پژوهش حاضر با هدف بررسی و بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی کروم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات پالادیوم بیوسنتز شده توسط میکروجلبک اسپیرولینا پلاتنسیس انجام گرفت. یکی از راه‌های جدید برای تولید نانوذرات، روش‌های زیستی است که نسبت به روش‌های شیمیایی کم‌هزینه و کم‌خطر است. در مطالعه حاضر برای سنتز زیستی نانوذرات پالادیوم، به هیچ گونه حلال‌های شیمیایی نیاز نبود و عصاره جلبک اسپیرولینا، توانایی بالایی در سنتز نانوذرات پالادیوم نشان داد. بنابراین این جلبک و عصاره آن می‌تواند به‌عنوان یک منبع زیستی تولید نانوذرات فلزی برای تولید در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرند. نتایج حاصل از مادون قرمز تبدیل فوریه، تاثیر احتمالی اسید آمینه‌ها را به‌عنوان هر دو عامل کاهش‌دهنده و پایدارکننده نانوذرات پالادیوم نشان داد. پیش از این نیز بانکار و همکاران، تاثیر پروتئین‌ها را بر سنتز نانوذرات گزارش کرده‌اند. اگر چه نقش پروتئین‌ها در فرآیند سنتز نانوذرات به اثبات رسیده، اما مکانیزم عمل آن هنوز مشخص نشده و حتی گزارش‌هایی مبنی بر تاثیر سایر ترکیب‌های زیستی موجود عصاره در سنتز نانوذرات موجود است [12]. طیف جذبی و الگوی XRD، سنتز نانوذرات پالادیوم توسط عصاره جلبک را تایید نمود و نتایج حاصل از SEM نیز نشان داد که دامنه نانوذرات پالادیوم تولید شده به روش زیستی در محدوده ۲۰ تا ۷۰ نانومتر بود. این نتایج با یافته‌های نصرالله زاده و محمدی سجادی همخوانی داشت که با استفاده از عصاره تکه‌های برگ فریون، نانوذرات پالادیوم را سنتز کرده‌اند و میانگین نانوذرات آنها بین ۲۵ تا ۳۵ نانومتر بوده است [13]. همچنین با نتایج شنی و همکاران که نانوذرات پالادیوم را با استفاده از برگ بادام هندی سنتز کرده‌اند، مطابقت داشت [14]. با نتایج حاصل از مطالعه صیادی و همکاران نیز که با استفاده از جلبک سبز- آبی کلرلا ولگاریس (*Chlorella vulgaris*)، نانوذرات نقره را سنتز نموده‌اند، مشابه بود [15].

در تحقیق حاضر مشخص شد که با گذشت زمان با وجود ادامه حذف کروم، به علت اشباع شدن، سطح جاذب تمایل کمتری به جذب یون داشت و پس از گذشت ۲۰ دقیقه به تعادل رسید و بعد از این زمان، میزان جذب توسط نانوذرات سنتز شده تقریباً ثابت ماند. بنابراین زمان ۲۰ دقیقه به منزله زمان بهینه در نظر گرفته شد. در تحقیق هو و همکاران در سال ۲۰۰۵ که در زمینه حذف کروم شش ظرفیتی از فاضلاب به وسیله نانوذرات مگنتیت بوده، مشخص شده است که ۹۰٪ کروم در ۱۴ دقیقه تماس حذف شد و در ابتدا سرعت حذف بسیار بالا بود و به تدریج کاهش یافت تا به یک زمان تعادل رسید [16].

یکی دیگر از پارامترهای تاثیرگذار بر جذب کروم، pH است. با افزایش pH از مقدار ۲ تا ۹، بازده حذف کروم کاهش یافت و مشخص شد که در pHهای اسیدی بیشترین کارایی حذف کروم صورت گرفت و می‌توان گفت که در pHهای پایین، مقدار یون‌های H⁺ موجود در محلول که با یون مثبت کروم برای جذب سطحی رقابت می‌کنند، به اندازه کافی وجود دارند. در مطالعه‌ای که یوآن و همکاران در سال ۲۰۰۹ برای حذف کروم از محلول‌های آبی از طریق

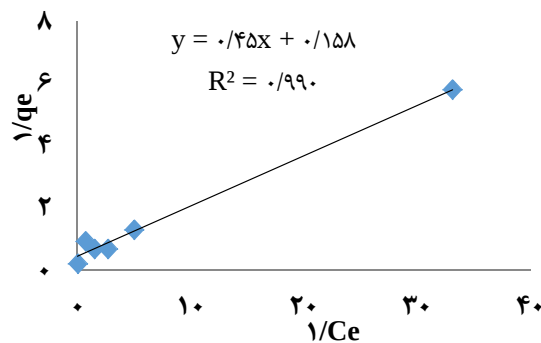


نمودار (۶) تاثیر غلظت اولیه کروم بر میزان جذب

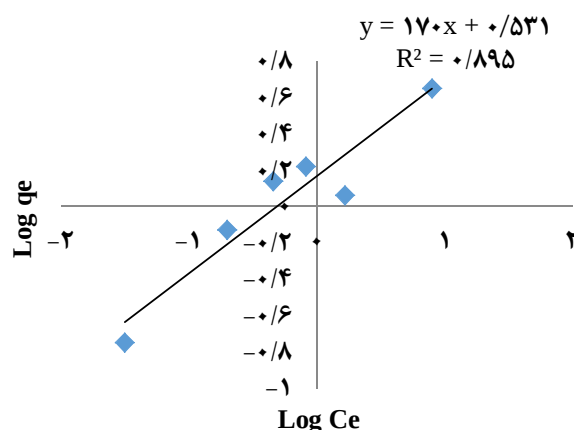


نمودار (۷) تاثیر غلظت جاذب بر میزان جذب

بررسی ایزوترم‌های جذب: برای نانوذرات پالادیوم در محدوده ۰/۱۷-۰/۹۵ بود که نشان داد مدل لانگمویر برای جاذب از کارایی مناسبی برخوردار بود (نمودار ۸ و ۹؛ جدول ۱).



نمودار (۸) ایزوترم جذب کروم توسط نانوذرات پالادیوم براساس مدل لانگمویر



نمودار (۹) ایزوترم جذب کروم توسط نانوذرات پالادیوم براساس مدل فروندلیچ

از محدودیت‌های پژوهش حاضر می‌توان به محدودیت تولید جلبک *اسپیرولینا پلانکتیسیس* و همچنین باارزش بودن فلز پالادیوم برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی اشاره کرد. با توجه به این که سنتز نانوذرات در این پژوهش، استفاده از یک روش زیستی و دوستدار محیط زیست است، بنابراین پیشنهاد می‌شود از این روش به‌عنوان جاذبی با کارایی بالا در صنعت آب و فاضلاب استفاده شود.

نتیجه‌گیری

نانوذرات پالادیوم بیوسنتز شده توسط میکروجلبک *اسپیرولینا پلانکتیسیس* کارایی بالایی برای از بین بردن کروم در محلول‌های آبی دارد.

تشکر و قدردانی: این مقاله حاصل پایان‌نامه کارشناسی ارشد بوده است و نویسندگان مقاله از مسئولان دانشکده محیط زیست و آزمایشگاه آلودگی‌های گروه محیط زیست دانشگاه بیرجند به‌ویژه خانم مهندس غفوری که در انجام آزمایشات همکاری نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تأییدیه اخلاقی: موردی از سوی نویسندگان ذکر نشده است.

تعارض منافع: موردی وجود نداشته است.

سهم نویسندگان: سهم نویسندگان: نرگس سلمانی (نویسنده اول)، نگارنده مقدمه/روش‌شناس/پژوهشگر اصلی/نگارنده بحث (۵۰٪)؛ محمدحسین صیادی (نویسنده دوم)، روش‌شناس/پژوهشگر کمکی/نگارنده بحث (۲۵٪)؛ محمدرضا رضایی (نویسنده سوم)، پژوهشگر کمکی/تحلیلگر آماری/نگارنده بحث (۲۵٪) **منابع مالی:** توسط دانشگاه بیرجند تامین شده است.

منابع

- 1- Gupta S, Babu BV. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. Chem Eng J. 2009;150(2-3):352-65.
- 2- Rashki Ghaleno O, Sayadi MH, Rezaei MR. Potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments of water reservoir case study: Chah Nimeh of Sistan. Proc Int Acad Ecol Environ Sci. 2015;5(4):89-96.
- 3- Sayadi MH, Torabi S. Geochemistry of soil and human health: A review. Pollut Res. 2009;28(2):257-62.
- 4- Shekari H, Sayadi MH, Rezaei MR, Allahresani A. Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. Surf Interface. 2017;8:199-205.
- 5- Sayadi MH, Siami M, Esmailpour M, Hajiani M. The efficiency of biosynthesis silica nanoparticles at removal of heavy metals Cr and Cu from aqueous solutions. J Birjand Univ Med Sci. 2017;24(1):36-49. [Persian]
- 6- Agarwal GS, Kumar Bhuptawat H, Chaudhari S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. Bioresour Technol. 2006;97(7):949-56.
- 7- Kumar Naiya T, Kumar Das S. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using fly ash of different sources. Desalination Water Treat. 2016;57(13):5800-9.
- 8- Zhang Z, Li M, Chen W, Zhu S, Liu N, Zhu L. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. Environ Pollut. 2010;158(2):514-9.
- 9- Li XQ, Cao J, Zhang WX. Stoichiometry of Cr(VI)

نانوذرات مگنتیت انجام داده‌اند، حدود ۹۹٪ کروم در pH ۲ تا ۲/۵ حذف شد و در ادامه هر چه pH بالاتر رفت، میزان حذف کاهش یافت [17]. همچنین نتایج مطالعه حاضر با نتایج مطالعه جانگ و همکاران که روی جذب کروم شش‌ظرفیتی توسط نانوذرات اکسید آهن انجام شده است، مطابقت داشت [18]. از عوامل مهم دیگری که بر میزان جذب کروم توسط جاذب اثر می‌گذارد، غلظت اولیه یون کروم است که کارایی حذف را به‌طور محسوسی تحت تاثیر قرار می‌دهد. براساس نتایج، با افزایش غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی در محلول، حذف کروم کاهش یافت. این کاهش به علت محدود بودن تعداد محل‌های فعال جاذب بوده است که این محل‌ها در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند [19]. *سلوآرانی* و *پرما* در سال ۲۰۱۲ برای حذف کروم از نانوذرات آهن صفرظرفیتی استفاده و گزارش کرده‌اند که با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف از ۹۶٪ به ۶۳٪ کاهش یافته است [20].

آخرین پارامتر مورد بررسی روی حذف کروم، میزان غلظت جاذب بود که نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب کروم نیز افزایش یافت. این مساله می‌تواند به دلیل افزایش سطح تماس جاذب با محلول باشد که در نتیجه، محل‌های فعال برای جذب کروم افزایش می‌یابد.

مطالعه رحمانی و همکاران در سال ۲۰۱۱ روی حذف کروم شش‌ظرفیتی توسط نانوذرات آهن صفرظرفیتی نشان داده است که با افزایش غلظت جاذب، راندمان حذف کروم افزایش یافت [21]. در مطالعه شیرزادسینینی که در سال ۲۰۱۱ تحت عنوان حذف کروم شش‌ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از جذب روی رزین آنبونی بازی قوی انجام شده، مشخص شده است که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۴ گرم در ۱۰۰ سی‌سی نمونه، راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی از ۶۹/۱۲ به ۹۳/۵۶٪ افزایش یافت [22].

ایزوترم یکی از فاکتورهای اصلی در طراحی سیستم‌های جذب است. ایزوترم جذب، چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح می‌کند، لذا همواره به‌عنوان یک فاکتور اساسی برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه‌نمودن مصرف جاذب مد نظر بوده است [23]. در واقع ایزوترم باعث ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل می‌شود و بهینه‌کردن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف کاتیون‌های فلزی یا دیگر آلاینده‌ها امری مهم است. همان‌طور که پارامترهای ایزوترم جذب نشان داد، جذب از مدل لانگمویر به‌خوبی پیروی کرد و نتایج حاکی از آن بود که سطح جاذب، همگن و جذب کروم روی نانوذرات پالادیوم به‌صورت تک‌لایه بود. با توجه به مقدار رگرسیون ($R^2=0.99$) مشخص شد که مدل لانگمویر بهترین مدل برای جذب کروم بود. همچنین شاخص R_L نیز قابل قبول بودن جذب را نشان داد. در مطالعه‌ای که *ابوالرعاش* و همکاران در سال ۲۰۱۱ در زمینه جذب کروم توسط جاذب مگنتیت انجام داده‌اند نیز واکنش جذب از مدل ایزوترمی لانگمویر تبعیت کرده است [24]. همچنین شیرزادسینینی و همکاران در سال ۲۰۱۱ مطالعه تعادلی و سینتیک در مورد حذف کروم از محیط‌های آبی با استفاده از خاک اراه اصلاح‌شده درخت راجی را انجام داده و با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) نتیجه گرفته‌اند که داده‌های تعادلی فرآیند جذب، از ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ، بهتر پیروی می‌کند [25]. *اصغری* و همکاران در سال ۲۰۰۸ به این نتیجه دست یافته‌اند که جذب کروم با گرانوله‌های هیدروکسید فریک از مدل ایزوترمی فروندلیچ تبعیت کرده است [26] که با نتایج این مطالعه مغایرت داشت.

- 18- Jung Y, Choi J, Lee W. Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium. *Chemosphere*. 2007;68(10):1968-75.
- 19- Guo Y, Qi J, Yang Sh, Yu K, Wang Z, Xu H. Adsorption of cr (VI) on micro and mesoporous rice husk-based active carbon. *Mater chem phys*. 2003;78(1):132-137.
- 20- Selvarani M, Prema P. Removal of toxic metal hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solution using starch-stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: Equilibrium and kinetics. *Int J Environ Sci*. 2012;2(4):1962-75.
- 21- Rahmani AR, Samadi MT, Noroozi R. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption onto synthetic nano size zerovalent iron (nZVI). *Int J Environ Chem Ecol Geol Geophys Eng*. 2011;5(2):62-5.
- 22- Shirzad Siboni M, Samadi MT, Azizian S, Maleki A, Zarrabi M. Removal of chromium by using of adsorption onto strong base anion resin: Study of equilibrium and kinetic. *J Water WasteWater*. 2011;22(3):10-8. [Persian]
- 23- Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iran Journal Health Environ*. 2011;3(4):439-50. [Persian].
- 24- Abou EL-Reash YG, Otto M, Kenawy IM, Ouf AM. Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *Int J Biol Macromol*. 2011;49(4):513-22.
- 25- Shirzad Siboni M, Samarghandi MR, Azizian S, Kim WG, Lee SM. The removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using modified holly sawdust: Equilibrium and kinetics studies. *Environ Eng Res*. 2011;16(2):55-60.
- 26- Asgari AR, Vaezi F, Nasseri S, Dordelmann O, Mahvi AH, Dehghani Fard E. Removal of hexavalent chromium from drinking water by granular ferric hydroxide. *Iran J Environ Health Sci Eng*. 2008;5(4):277-82.
- immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Ind Eng Chem Res*. 2008;47(7):2131-9.
- 10- Geng B, Jin Z, Li T, Qi X. Preparation of chitosan-stabilized Fe(0) nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water. *Sci Total Environ*. 2009;407(18):4994-5000.
- 11- Barikbin B, Mortazavi SB, Moussavi G. Removal of hexavalent chromium from brackish groundwater by nanofiltration: a case study in Iran. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 2011;60(2):121-126.
- 12- Bankar A, Joshi B, Ravi Kumar A, Zinjarde S. Banana peel extract mediated novel route for synthesis of silver nanoparticles. *Coll Surf A Physicochem Eng Asp*. 2010;368(1-3):58-63.
- 13- Nasrollahzadeh M, Mohammad Sajadi S. Pd nanoparticles synthesized in situ with the use of Euphorbia granulate leaf extract: Catalytic properties of the resulting particles. *J Coll Interface Sci*. 2016;462:243-51.
- 14- Shen DS, Philip D, Mathew J. Rapid green synthesis of palladium nanoparticles using the dried leaf of Anacardium occidentale. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2012;91:35-8.
- 15- Sajadi F, Sayadi MH, Hajiani M. Study of optimizing the process of Cadmium adsorption by synthesized silver nanoparticles using *Chlorella vulgaris*. *J Birjand Univ Med Sci*. 2016;23(2):119-29.
- 16- Hu J, Chen G, Lo IMC. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Res*. 2005;39(18):4528-36.
- 17- Yuan P, Fan M, Yang D, He H, Liu D, Yuan A, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *J Hazard Mater*. 2009;166(2-3):821-9.