

جذب سطحی کادمیوم توسط توده غیرزنده جلبک *Scenedesmus sp.* از محلول‌های آبی:

مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک

چکیده

آلودگی به فلزات سنگین امروزه به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست‌محیطی تبدیل شده است. جذب با استفاده از مواد زیستی از قبیل باکتری، قارچ، مخمر و جلبک‌ها به‌عنوان یک فناوری زیستی مقرون‌به‌صرفه برای درمان پساب‌های حاوی فلزات سنگین در نظر گرفته می‌شود. هدف از مطالعه حاضر بررسی عملکرد توده سلولی غیرزنده جلبک *Scenedesmus sp.* به‌عنوان جاذب زیستی در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی بوده است. میزان جذب کادمیوم توسط جاذب تحت تأثیر پارامترهای غلظت، pH، درجه حرارت و زمان تماس در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته بررسی شد. غلظت کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. یافته‌های جذب به‌وسیله مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فرن‌دلیچ و سینتیک جذب توسط مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و معادله ترمودینامیک شرح داده شدند. نتایج نشان دادند پهنه‌های جذب شامل مقدار جاذب برابر ۰/۱ گرم، غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۵، درجه حرارت ۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان تعادلی ۴۵ دقیقه بوده که در این شرایط میزان حذف ۹۸/۷۱ درصد بود. در بررسی ضریب همبستگی، سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم و تعادل توسط ایزوترم فرن‌دلیچ توصیف شدند. بررسی ترمودینامیک جذب، واکنش را به‌صورت خود به خودی، گرماده و غیر تصادفی نشان داد. با بررسی طیف FTIR مشخص شد گروه‌های عاملی OH.C=O و -NH نقش زیادی در جذب داشتند. در نهایت کارایی بالای ۹۸/۷۱ درصدی فرآیند جذب در این مطالعه نشان داد که جلبک *Scenedesmus sp.* قابلیت خوبی در حذف فلز کادمیوم دارد و می‌تواند به‌عنوان پیشنهادی مناسب جهت حذف کادمیوم از پساب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: مکانیسم جذب، میکرو جلبک سبز، *Scenedesmus sp.* کادمیوم.

محمدحسین گرجیان عربی^{۱*}

سید عباس حسینی^۲

حسن رضایی^۳

حسین یوسفی^۴

مهدی مفتاح هلقی^۵

۱. دانشجوی دکتری بوم‌شناسی، دانشکده شیلات و محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران
۲. دانشیار گروه شیلات، دانشکده شیلات و محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران
۳. استادیار گروه محیط‌زیست، دانشکده شیلات و محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران
۴. استادیار گروه مهندسی و تکنولوژی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران
۵. دانشیار گروه مهندسی آب، دانشکده مهندسی آب‌و‌خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، گرگان، ایران

*مسئول مکاتبات:

hosein0037@gmail.com

کد مقاله: ۱۳۹۵۰۲۰۴۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۱۹

این مقاله برگرفته از برگرفته رساله دکتری

است.

مقدمه

آلودگی محیط‌زیست آبی با فلزات سنگین به دلیل انتشار پساب‌های حاوی فلزات به داخل توده آب است که یکی از جدی‌ترین مسائل زیست‌محیطی قرن است. علاوه بر اثرات سمی فلزات سنگین حتی در غلظت‌های کم، آن‌ها در طول زنجیره غذایی نیز حضور داشته و تجمع پیدا می‌کنند و منجر به خطرات جدی زیست‌محیطی و سلامت می‌شوند (Tobin and Roux, 1998).

کادمیوم یکی از مهم‌ترین فلزات سمی است که از طرق مختلف به محیط‌های آبی راه پیدا می‌کند. استفاده در صنعت در باتری‌ها، پوشش‌ها، آبکاری، آلیاژ بلبرینگ‌ها، ساخت رنگ‌ها، لایم‌ها، لامپ تصویر تلویزیون‌های سیاه‌وسفید و رنگی، برخی نیمه‌هادی‌ها و غیره می‌باشد (Patter, 1985). در کشاورزی در کود و یا آفت‌کش‌ها کاربرد داشته و از این طریق وارد محیط‌زیست و زمین می‌شود. کادمیوم عمدتاً از راه غذا وارد بدن انسان می‌شود. غذاهایی که میزان کادمیوم موجود در آن‌ها بالا است، باعث می‌شوند که غلظت کادمیوم در بدن انسان به‌شدت افزایش یابد. عوارضی که توسط کادمیوم برای انسان ایجاد می‌شود عبارت‌اند از: اسهال، شکم‌درد و استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن و نازایی، آسیب سیستم عصبی مرکزی، آسیب سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی و آسیب احتمالی DNA یا سرطان (Derk, 1999; Alloway and Axres, 1997).

برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی به‌خصوص در صنعت روش‌های مختلف و متفاوتی وجود دارد که این روش‌ها عبارت‌اند از: ترسیب، انعقاد، تبادل یون الکترودیالیز، الکتروکواگولاسیون، اسمز معکوس، تبخیر و فیلتراسیون و غیره (Maleki et al., 2007; Maleki et al., 2011). روش‌های فوق در مجموع نیاز به انرژی بالا، راندمان اندک، تولید مقادیر زیاد لجن، مشکلات دفع لجن حاوی مقادیر زیادی فلز سنگین، نیاز به مواد شیمیایی خاص و پرهزینه بودن فرآیند احیاء، برخوردار هستند (Maleki et al., 2007; Lameiras et al., 2008). نکته مهم عدم تمایل صنعت به روش‌های ذکر شده با توجه به پرهزینه بودن و مشکلات ثانویه می‌باشد، زیرا صنعت بدون هیچ تعصبی به دنبال روش‌های ارزان و مناسب برای اهداف خویش است. در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های طبیعی همچون باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و مواد زائد کشاورزی مورد توجه قرار گرفته است. این مواد طبیعی با توجه به هزینه کم و فراهمی زیاد آن‌ها و به علت دارا بودن گروه‌های عاملی از قبیل هیدروکسیل، کربوکسیل و فنل و میل ترکیبی قوی با فلزات سنگین مناسب‌تر می‌باشند (Mirghaffari et al., 1999).

جلبک‌ها به دلیل فراوانی در اکوسیستم‌های مختلف و توانایی بالا در تطابق با شرایط محیطی معمولاً برای پایش زیستی محیط استفاده می‌شوند (Rajfur et al., 2011). در سرتاسر جهان جلبک‌ها برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در آب‌های شیرین و دریایی به‌صورت گسترده استفاده می‌شوند (Van Netten et al., 2000). توزیع در مقیاس گسترده، طول عمر بالا، وجود در مناطق آلوده، جذب غلظت زیادی از فلزات در خود و سهولت اندازه‌گیری فلزات از دلایل استفاده از جلبک‌ها می‌باشد (Conti et al., 2003; Whitton, 1984). جلبک *Scenedesmus* sp. از شاخه کلروفیتا و از جلبک‌های سبز می‌باشد. به شکل بیضی‌های پهن، مسطح، کشیده، دوکی یا تخم‌مرغی هستند. تولیدمثل در آن‌ها از طریق اتوکلنی انجام می‌شود (مضانپور، ۱۳۸۶). این جلبک برای حذف برخی کاتیون‌های سمی مثل کادمیوم از منابع آبی در صنعت کاربرد خوبی دارد (Monteiro et al., 2009).

Katircioglu و همکاران (۲۰۰۸) *Oscillatoria* sp. (سیانوباکتر، میکروجلبک) را از دریاچه مغان ترکیه جدا کرده و برای حذف یون کادمیوم در محیط‌های آبی به‌صورت توده خشک و غیرفعال استفاده کردند. در آزمایش برای جذب یون کادمیوم به‌وسیله جاذب، غلظت یون کادمیوم بین محدوده ۲۵ تا ۲۵۰ میلی‌گرم لیتر بود. یون کادمیوم غلظت آن تا ۱۰۰ میلی‌گرم لیتر به‌وسیله جاذب، جذب شد. فرآیند تعادل جذب در حدود یک ساعت بود. توصیف بهتر جذب به‌وسیله ایزوترم لانگمویر انجام شد. در مورد سینتیک جذب معادله شبه مرتبه دوم بهتر توصیف‌کننده جذب یون‌های کادمیوم بود. معادله ترمودینامیک نشان داد واکنش خود به خودی و گرماگیر است. Zou و همکاران (۲۰۱۴) به مطالعات سینتیکی و تعادل جذب زیستی یون کادمیوم به‌وسیله توده خشک جلبک دریایی *Sargassum fusiforme* در محیط‌های آبی پرداختند. آزمایش‌ها نشان داد جذب کادمیوم وابسته به غلظت و pH می‌باشد. در ایزوترم از مدل لانگمویر پیروی می‌شود. مطالعات ترمودینامیک فرآیند جذب را گرمازا نشان داد و در سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرد. Edris و همکاران (۲۰۱۴) مطالعه ایزوترم و سینتیک یون کادمیوم از محیط‌های آبی توسط توده خشک جلبک *Chlorella vulgaris* را در دمای اتاق و pH=۷ مورد بررسی قرار دادند. تعادل داده‌های تجربی به‌خوبی با استفاده از مدل لانگمویر توصیف شده است. حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم ۱۴۹/۹ میلی‌گرم بر گرم فلز از

زیست‌توده بوده است. داده‌های سینتیک موردبررسی قرار گرفت که معادله شبه مرتبه اول بهتر توصیف‌کننده جذب یون سرب به‌وسیله زیست‌توده جلبک *Chlorella vulgaris* بود.

هدف از مطالعه تعیین درصد حذف فلز سنگین کادمیوم از طریق به دست آوردن پارامترهای بهینه حذف و در نهایت تعیین مکانیسم جذب با استفاده از FTIR و SEM و نیز بررسی مدل‌های ایزوترمی، معادلات سینتیک و ترمودینامیک بوده است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش میزان جذب یون فلز سنگین کادمیوم به‌وسیله جلبک *Scenedesmus sp.* موردبررسی قرار گرفت. ذخیره اولیه جلبک از موسسه تحقیقات اکولوژی دریای خزر (ساری) تهیه گردیده است. ۱۰ میلی‌لیتر استوک خالص شده میکرو جلبک سبز به ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتر تزریق شد و در یک اتاق کشت استریل با دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد و با شدت نور 350 ± 350 لوکس و دوره روشنایی (L) و تاریکی (D) توسط تایمر اتوماتیک به‌صورت تناوب (۱۲/۱۲): (L/D) ساعت تنظیم گردید (گنجیان خناری و همکاران، ۱۳۹۲). در تمام کشت‌ها از محیط کشت Z8-N استفاده شد (Miller et al., 1987). پس از رشد جلبک‌ها در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتر به ارلن‌های ۵۰۰ میلی‌لیتر و سپس ۱۰۰۰ میلی‌لیتر منتقل شدند که هر یک از این دوره‌های رشد به مدت دو هفته به طول انجامید. هوادهی ارلن‌ها که شامل محیط کشت و میکروجلبک بوده با استفاده از پمپ هوایی مرکزی انجام شد. برای به دست آوردن ماده خشک از آن با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت استفاده شد (ربانی و همکاران، ۱۳۸۸). پس از خشک شدن جلبک‌ها به‌صورت کلونی‌های ریزی درآمدند که به‌وسیله الک اندازه جلبک‌ها تقریباً بین ۲۰۰ تا ۴۰۰ میکرون مشخص گردید. برای این کار الک‌هایی با اندازه چشمه‌های متفاوت استفاده شد که مش‌های ۷۰ و ۴۰ مناسب بوده است. برای تهیه محلول مادر فلز سنگین کادمیوم از نمک آن $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (نیترات کادمیوم) استفاده شد، بدین‌صورت که غلظت تهیه‌شده از فلز ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود که با حل شدن در آب دو بار تقطیر به دست آمد و برای تهیه سایر محلول‌ها از این محلول مادر استفاده گردید. در این مطالعه برای بررسی میزان جذب فلز سنگین کادمیوم به‌وسیله جلبک *Scenedesmus sp.* از متغیرهایی استفاده‌شده که در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: متغیرهای مورد استفاده برای جذب فلز سنگین کادمیوم به‌وسیله جلبک *Scenedesmus sp.*

متغیر	غلظت فلز	مقدار بیوجاذب	pH	درجه حرارت	زمان تماس
واحد	میلی‌گرم بر لیتر	گرم	---	درجه سانتی‌گراد	دقیقه
محدوده اجرایی	۱۰۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰	۰/۲، ۰/۱، ۰/۰۷، ۰/۰۵، ۰/۰۳، ۰/۰۱	۸، ۷، ۶، ۵، ۴، ۳	۴۰، ۳۵، ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵	۶۰، ۴۵، ۳۰، ۲۰، ۱۵، ۱۰

در آزمایش‌های صورت گرفته به ترتیب غلظت، مقدار بیوجاذب، pH محلول، درجه حرارت محلول و زمان قرار گرفتن بیوجاذب موردبررسی قرار گرفت. بدین‌صورت که ابتدا فلز با غلظت‌های متغیر ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر که در جدول ۱ مشخص است در نظر گرفته شد و بقیه عوامل ثابت بودند که میزان بیوجاذب ۰/۱ گرم، pH= ۵، درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ دقیقه و شیکر انکوباتور ۱۵۰ دور در دقیقه تا بهترین غلظت برای جذب به دست آید و سپس با توجه به ترتیبی که در بالا ذکر شده برای بقیه متغیرها این کار صورت پذیرفت. برای تنظیم pH در محدوده موردنظر از محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ مولار و کلریدریک اسید (HCL) ۰/۱ مولار (Zulkali et al., 2006) و برای اندازه‌گیری از pH متر CRISON مدل T 25⁺ mV استفاده شد. در تمامی آزمایشات ترکیب محلول و بیوجاذب بر روی شیکر انکوباتور IKA[®] KS مدل ic control 4000 با ۱۵۰ دور در دقیقه (Mirghaffari et al., 2015) تکان داده شد. پس از پایان هر آزمایش

محلول‌ها سانتریفوژ شدند، سانتریفوژ Eppendorf مدل 5810R با سرعت ۴۰۰۰ دور دقیقه و مدت ۱۵ دقیقه (Vijayaraghavan *et al.*, 2004) انجام شد تا جداسازی کامل محلول از جلبک صورت پذیرد. جلبک ته‌نشین شده در دمای اتاق به‌مرور زمان خشک‌شده و با استفاده از ابزارهای پیشرفته مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Pemtron مدل PS230 عکس‌برداری از میزان کادمیوم جذب‌شده بر روی جلبک و طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) Perkin ELmer مدل Spectrum RX1 برای شناسایی مولکول‌ها و گروه‌های عاملی و مقایسه آن با شاهد انجام شد، همچنین برای تعیین غلظت نهایی محلول سانتریفوژ شده از دستگاه جذب اتمی (Perkin Atomic Absorption) Elmer مدل 3110 استفاده شد که در نهایت با مدل‌هایی که در زیر ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت.

- برای محاسبه درصد جذب از فرمول زیر استفاده شد:

$$\text{Biosorption}(\%) = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100 \quad \text{رابطه ۱:}$$

C_i : غلظت اولیه (میلی‌گرم بر لیتر)، C_f : غلظت پایانی (میلی‌گرم بر لیتر) (Mirghaffari *et al.*, 2015).

- ظرفیت جذب تعادل (q_e) در هر نمونه با معادله زیر بیان شد:

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

C_0 : غلظت اولیه (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e : غلظت تعادل پایانی (میلی‌گرم بر لیتر)، V : حجم نمونه (لیتر)

M : جرم بیومس (گرم)، q_e : ظرفیت جذب تعادل (میلی‌گرم بر گرم) (Mirghaffari *et al.*, 2015).

- برای تعیین مدل‌های هم‌دما از دو مدل جذب کلاسیک که شامل لانگمویر و فرنلیدج بودند استفاده شد که توصیف تعادل بین یون‌های جذب‌شده در بیومس و یون‌های در محلول را نشان دادند.

- برای مدل ایزوترم لانگمویر از فرمول زیر استفاده شد:

$$q_e = \frac{q_{\max} \times C_e b}{1 + C_e b} \quad \text{رابطه ۳:}$$

بعد از مرتب شدن به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{رابطه ۴:}$$

که مقدار q_{\max} (ماکزیمم ظرفیت جذب تعادل) و b (ثابت تعادل جذب) از شیب و عرض از مبدأ نمودار C_e/q_e با تابع C_e به دست می‌آید (Langmuir, 1916).

- برای مدل ایزوترم فروندلیچ از فرمول زیر استفاده شد:

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad \text{رابطه ۵:}$$

K_f : ثابت نشانه ظرفیت جذب، n : نشانه اثر غلظت بر ظرفیت جذب

کل لگاریتمی معادله به صورت زیر است:

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad \text{رابطه ۶:}$$

که n و K_f به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\text{Ln } q_e$ با تابع $\text{Ln } C_e$ به دست می‌آید (Freundlich, 1906).

- برای بررسی جذب سینتیک از دو مدل شامل مدل شبه مرتبه اول (لاگ‌گرن) و مدل شبه مرتبه دوم (هو) استفاده شد.

- معادله ثابت سرعت شبه مرتبه اول (مدل لاگ‌گرن) به صورت زیر می‌باشد:

$$\text{Ln } (q_1 - q_t) = \text{Ln } q_1 - k_1 t \quad \text{رابطه ۷:}$$

q_1 و q_t به ترتیب مقادیر یون جذب‌شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان تعادل و زمان t می‌باشند و k_1 ثابت جذب در مدل لاگرگرن می‌باشد. مقادیر k_1 از رسم $\log(q_1 - q_t)$ در مقابل t محاسبه می‌شود (Lagergren, 1898).
- معادله ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (مدل هو) به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{رابطه ۸:}$$

K_2 : ثابت سرعت مرتبه دوم (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه)، $K_2^2 q_e^2$: ثابت سرعت اولیه (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه)
 q_e و K_2 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t برحسب t به دست می‌آید (Ho et al., 1996).

- در مطالعات ترمودینامیک، مطالعه جذب بیولوژیکی در دامنه دمایی سبب ایجاد ثابت‌های ترمودینامیکی از جمله تغییر انرژی آزاد گیس (ΔG°)، تغییر آنتالپی (ΔH°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) می‌نماید.
- انرژی آزاد گیس با معادله زیر بیان می‌شود:

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad \text{رابطه ۹:}$$

T : دما (کلوین)، R : ثابت عمومی گاز ایده آل و برابر $8/314$ ژول بر مول بر کلوین می‌باشد.

K_C : ثابت تعادل ترمودینامیک که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad \text{رابطه ۱۰:}$$

C_a : میلی‌گرم از جاذب که به ازای یک لیتر محلول جذب می‌کند.

C_e : غلظت تعادلی محلول (میلی‌گرم بر لیتر)

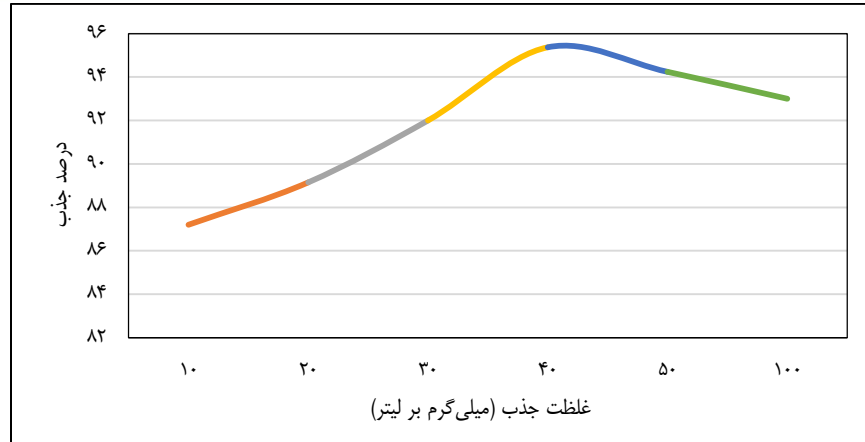
- طبق قوانین ترمودینامیک، انرژی آزاد گیس در دمای ثابت به تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی وابسته است که توسط رابطه وانت هوف بیان می‌گردد.

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{رابطه ۱۱:}$$

که ΔH° و ΔS° به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln K_C$ برحسب $\frac{1}{T}$ به دست می‌آید (Zavvar-Mousavi, and Lotfi, 2012).

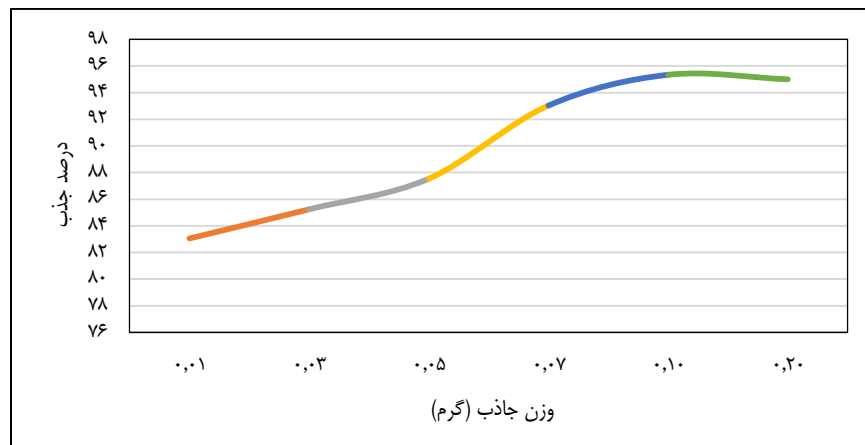
نتایج

غلظت‌های مختلف کادمیوم (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در پارامترهای دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵، میزان جاذب ۰/۱ گرم و مدت‌زمان ۲۰ دقیقه بررسی شد، از درصد جذب به‌دست‌آمده به این نتیجه می‌توان دست‌یافت که یک‌روند صعودی در جذب تا غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر داشته‌ایم، یعنی مقدار ماده جاذب استفاده‌شده در این غلظت بالاترین جذب را دارا بوده و بعدازآن درصد حذف فلز توسط جاذب یک‌روند کاهشی را نشان داد (شکل ۱).



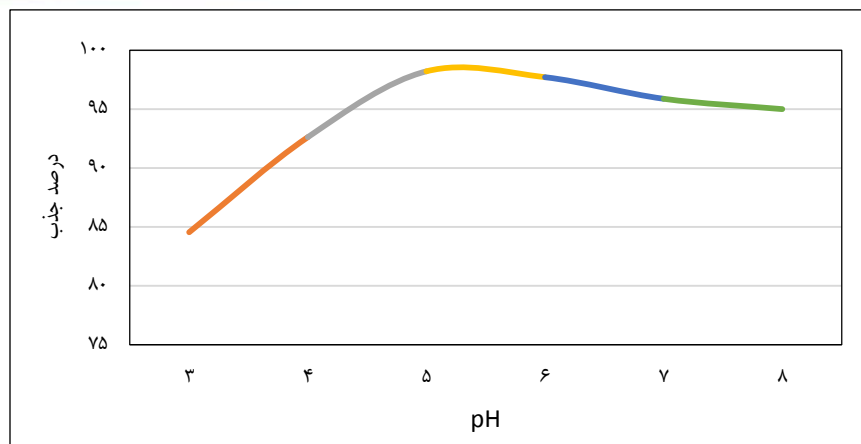
شکل ۱: تأثیر غلظت‌های مختلف کادمیوم بر درصد جذب توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

بررسی وزن‌های مختلف جاذب (۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۲ گرم) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵ و مدت‌زمان ۲۰ دقیقه به‌کاررفته بر فرآیند جذب نشان داد میزان جذب در ۰/۱ گرم بیشترین میزان بوده است که می‌توان گفت جذب فلز سنگین به‌وسیله جاذب تا یک‌وزنی افزایش و از آن به بعد کارایی جذب کمتر شد (شکل ۲).



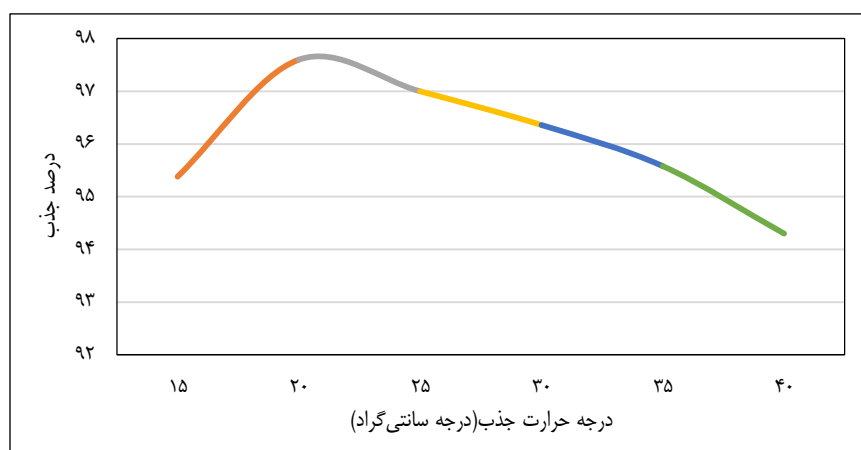
شکل ۲: تأثیر وزن‌های مختلف جاذب بر درصد جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

pHهای مختلف (۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان ۲۰ دقیقه به‌کاررفته بر فرآیند جذب نشان داد بیشترین جذب در pH=۵ بوده و از آن به بعد شروع به کاهش کرد (شکل ۳).



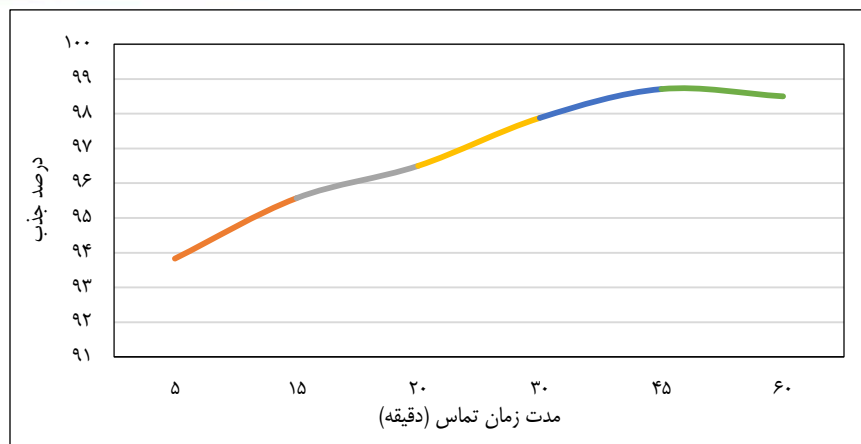
شکل ۳: تأثیر pHهای مختلف محلول بر درصد جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

بررسی درجه حرارت نشان داد با افزایش دما در ۲۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین درصد جذب را داشتیم و بعد آن به صورت آرام کاهش می‌یابد (شکل ۴). درجه حرارت‌های مختلف (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم، pH برابر ۵ و مدت‌زمان ۲۰ دقیقه استفاده شد.



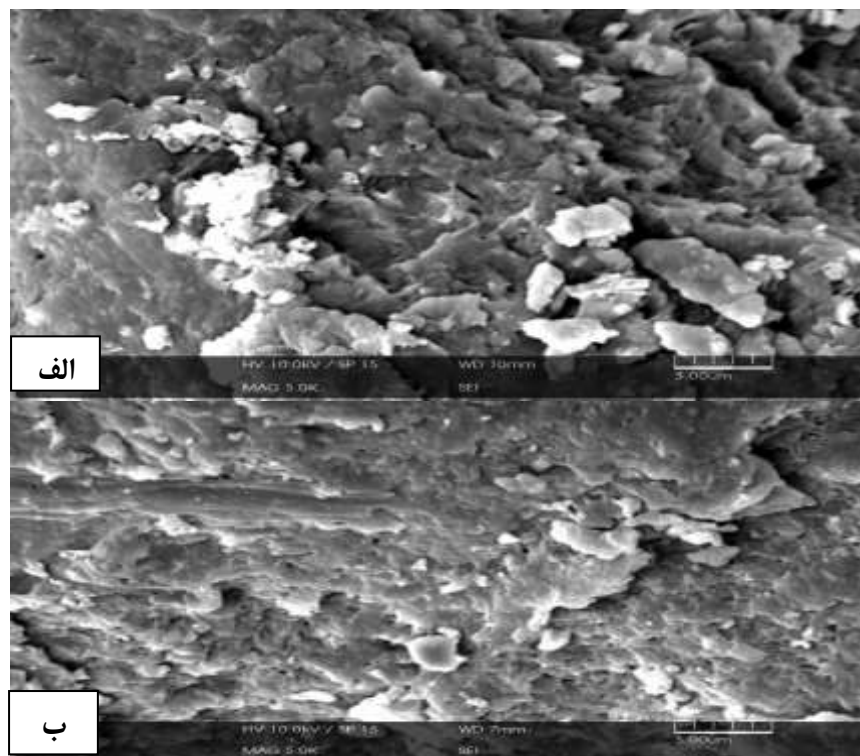
شکل ۴: تأثیر درجه حرارت‌های مختلف بر درصد جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

بررسی مدت‌زمان جذب حاکی از یک‌روند صعودی جذب تا ۴۵ دقیقه بوده که بیشترین میزان درصد حذف فلز (۹۸/۷۱ درصد) در این زمان مشخص شد (شکل ۵). زمان‌های مختلف (۵، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم، pH برابر ۵ و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.



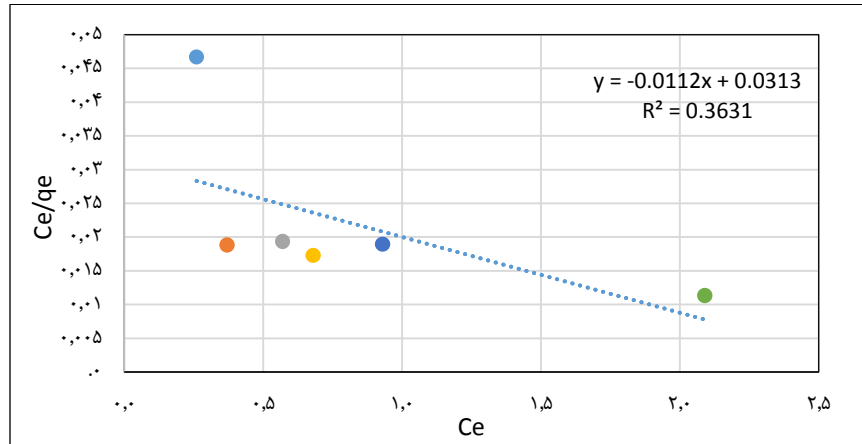
شکل ۵: تأثیر مدت‌زمان تماس بر درصد جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

تصاویر گرفته‌شده از ریخت‌شناسی میکروجلبک که از تیمار بررسی مدت‌زمان تماس به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته‌شده، ساختار کلی جلبک *Scenedesmus sp.* قبل از جذب و بعد از جذب را نشان داد (شکل ۶). همان‌طور که مشخص شده بود سطح جاذب دارای یک ساختمان نامنظم بوده و این ساختار نامنظم به جاذب این امکان را داد که یون‌های کادمیوم را در قسمت‌های مختلف جذب نماید.

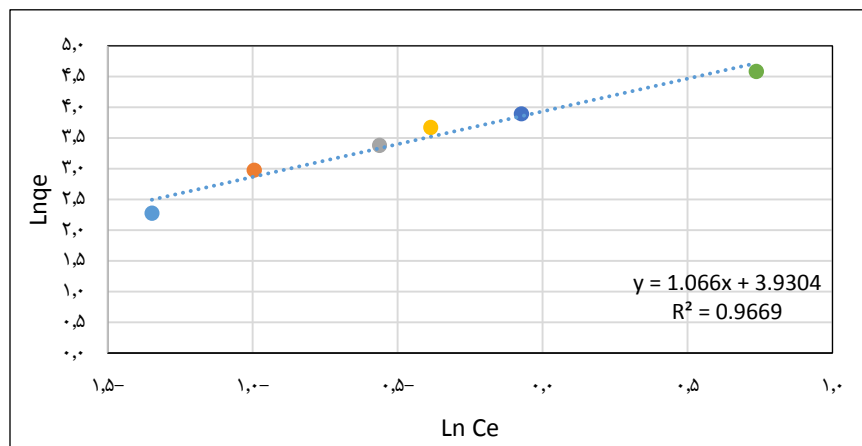


شکل ۶: نتایج SEM جلبک *Scenedesmus sp.* الف: قبل از جذب کادمیوم و ب: بعد از جذب کادمیوم.

در بررسی ایزوترم‌های تعادلی از دو مدل لانگمویر و فرن‌دلیچ برای تعیین میزان جذب کادمیوم به‌وسیله جلبک *Scenedesmus sp.* استفاده گردید. نتایج به‌دست‌آمده در شکل‌های (۷، ۸) و جدول ۲ آورده شد. مبنای انتخاب بهترین ایزوترم جذب، ضریب همبستگی (R^2) بوده که در ایزوترم لانگمویر ۰/۳۶۳۱ (شکل ۷) و در ایزوترم فرن‌دلیچ ۰/۹۶۶۹ (شکل ۸) می‌باشد، در نتیجه جذب از ایزوترم فرن‌دلیچ پیروی کرده است.



شکل ۷: رسم خطی ایزوترم لانگمویر در جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

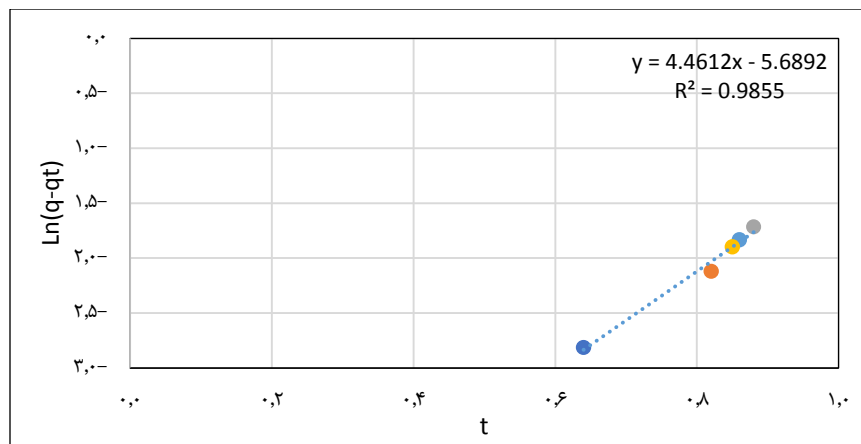


شکل ۸: رسم خطی ایزوترم فرن‌دلیچ در جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

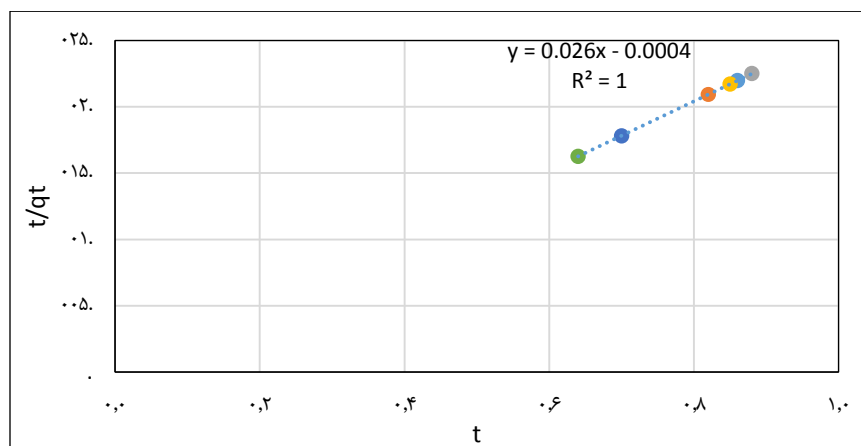
جدول ۲: نتایج حاصل از مدل‌های ایزوترم تعادلی برای توده *Scenedesmus sp.*

پارامترهای لانگمویر		پارامترهای فرن‌دلیچ			
q_{max} (میلی‌گرم بر گرم)	b (میلی‌گرم بر لیتر)	R^2	K_f	$1/n$	R^2
۸۹/۲۸	۰/۳۵۷	۰/۳۶۳۱	۵۰/۹۵	۰/۹۳۸	۰/۹۶۶۹

در مطالعات سینتیک به بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب پرداخته شد که دو مدل سینتیک شبه مرتبه اول (لاگرگن) و سینتیک شبه مرتبه دوم (هو) بودند. شکل‌های (۹، ۱۰) و جدول ۳ مقادیر پارامترهای سینتیک جذب را نشان می‌دهد. فرآیند جذب در مدل هو با توجه به ضریب همبستگی ۱ (شکل ۹) نسبت به مدل لاگرگن با ضریب همبستگی ۰/۹۸۵۵ (شکل ۱۰) بهتر توصیف شد.



شکل ۹: رسم خطی معادله لاگرگن در جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

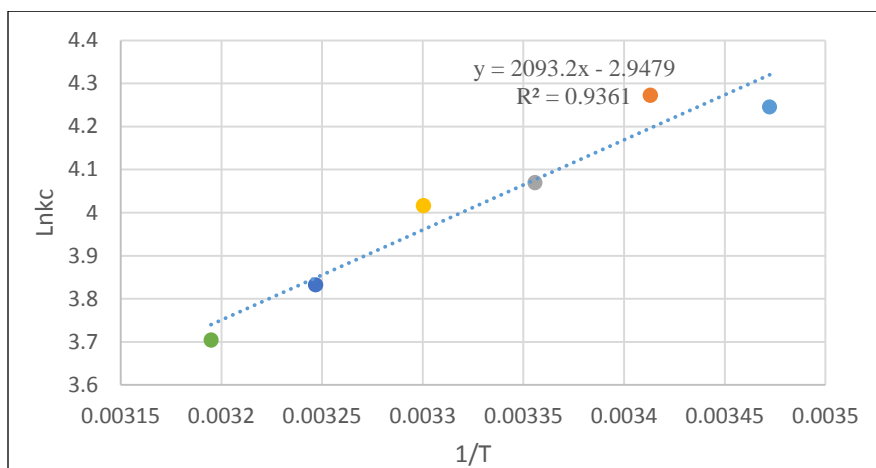


شکل ۱۰: رسم خطی معادله هو در جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

جدول ۳: نتایج حاصل از معادله ثابت‌های سرعت برای توده *Scenedesmus sp.*

R^2	مدل هو		مدل لاگرگن		
	q_e	K_2	R^2	q_e	K_1
۱	۳۸/۴۶۱	۰/۵۹۱	۰/۹۸۵۵	۲۹۳	۴/۴۶۱۲

برای توصیف و تأیید مکانیسم جذب کادمیوم به‌وسیله جلبک *Scenedesmus sp.* پارامترهای ترمودینامیک شامل تغییرات انرژی آزاد گیس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) بررسی شد (شکل ۱۱ و جدول ۴). نتایج نشان داد هر سه پارامتر انرژی آزاد گیس، آنتالپی و آنتروپی در این مطالعه منفی بوده است (جدول ۴).

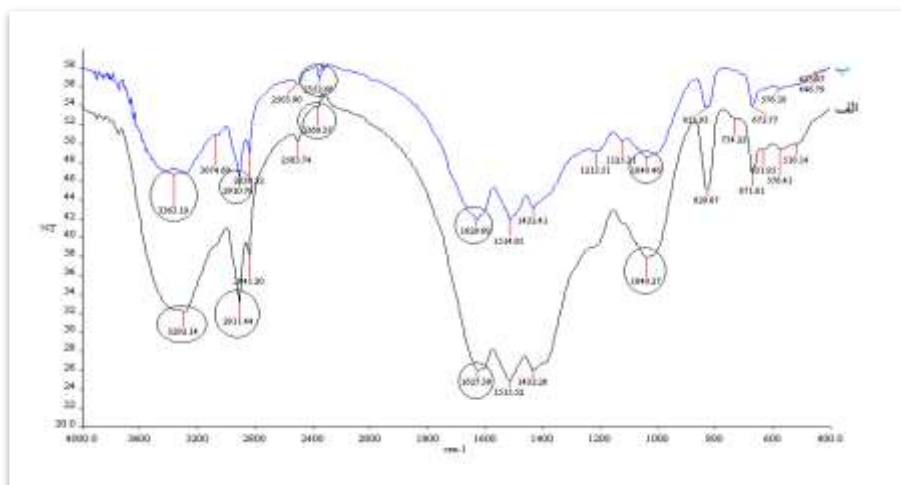


شکل ۱۱: رسم خطی معادله ترمودینامیک در جذب کادمیوم توسط جلبک *Scenedesmus sp.*

جدول ۴: نتایج حاصل از معادله ترمودینامیک برای توده *Scenedesmus sp.*

ΔG° (کیلوژول بر مول)						(کیلوژول بر مول)	(کیلوژول بر مول)
۳۱۳ (کلوین)	۳۰۸ (کلوین)	۳۰۳ (کلوین)	۲۹۸ (کلوین)	۲۹۳ (کلوین)	۲۸۸ (کلوین)	ΔS°	ΔH°
$-۹/۶۴۰ \times ۱۰^{-۳}$	$-۹/۸۱۳ \times ۱۰^{-۳}$	$-۱۰/۱۱۷ \times ۱۰^{-۳}$	$-۱۰/۰۸۳ \times ۱۰^{-۳}$	$-۱۰/۴۰۸ \times ۱۰^{-۳}$	$-۱۰/۱۶۵ \times ۱۰^{-۳}$	-۲۴/۵۰	$-۱۷/۴۰۲ \times ۱۰^{-۳}$

در بررسی گروه‌های عاملی از طیف‌سنج مادون‌قرمز (FTIR) در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰cm^{-1} برای شناسایی مولکول‌ها و گروه‌های عاملی بر روی جلبک *Scenedesmus sp.* قبل و بعد از جذب کادمیوم استفاده شد که نتایج حاصل از طیف‌نگاری در شکل ۱۲ و جدول ۵ آمده است. در مجموع پنج پیک مهم مشخص گردید. پیک‌های قبل و بعد جذب به ترتیب $۱۰۴۰/۲۷\text{cm}^{-1}$ و $۱۰۴۰/۴۶\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی C-O می‌باشند. $۱۶۲۷/۳۹\text{cm}^{-1}$ و $۱۶۲۹/۶۸\text{cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی C=O می‌باشند. $۲۳۶۰/۳۷\text{cm}^{-1}$ و $۲۳۵۲/۶۸\text{cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی C=C، C≡N، C=C و $۲۹۱۱/۴۴\text{cm}^{-1}$ و $۲۹۱۰/۷۹\text{cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی C-C و -CH می‌باشند. $۳۲۹۲/۱۴\text{cm}^{-1}$ و $۳۳۶۳/۱۹\text{cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی -OH و -NH می‌باشند.



شکل ۱۲: نتایج طیف‌سنجی جلبک *Scenedesmus sp.* الف: قبل از جذب کادمیوم و ب: بعد از جذب کادمیوم.

جدول ۵: گروه‌های عاملی حاصل از طیف‌سنجی جلبک *Scenedesmus sp.* قبل و بعد از جذب کادمیوم.

گروه عاملی	قبل از جذب	بعد از جذب	محدوده موجی (cm^{-1})
-NH, -OH	۳۲۹۲/۱۴	۳۳۶۳/۱۹	۳۰۰۰-۳۶۰۰
C-C, -CH	۲۹۱۱/۴۴	۲۹۱۰/۷۹	۲۹۰۰-۳۰۰۰
C≡N, C=C	۲۳۶۰/۳۷	۲۳۵۲/۶۸	۲۳۰۰-۲۴۰۰
C=O	۱۶۲۷/۳۹	۱۶۲۹/۶۸	۱۶۰۰-۱۷۰۰
C-O	۱۰۴۰/۲۷	۱۰۴۰/۴۶	۱۰۰۰-۱۱۰۰

بحث و نتیجه‌گیری

بررسی غلظت کادمیوم بر تغییرات جذب نتایج نشان داد که با افزایش غلظت یون‌های فلزی، ظرفیت جذب سطحی تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش یافت و به یک حد تعادلی رسید. پس‌از آن با افزایش غلظت یون‌های فلزی در محلول، شاهد کاهش میزان جذب بودیم. این حالت را چنین می‌توان توصیف نمود که در غلظت‌های پایین، نسبت تعداد مول‌های اولیه فلز به سطوح تماس موجود در جاذب کمتر از غلظت‌های بالاست (نقی زاده و اسماعیلی، ۱۳۹۳) و این عامل باعث می‌شود نیروی محرکه جهت انتقال جرم از فاز محلول به فاز جامد بیشتر و میزان حذف افزایش می‌یابد (Reddad et al., 2002)، درحالی‌که در غلظت‌های بالاتر مکان‌های موجود برای جذب بر روی سطح جاذب کمتر می‌شوند و بنابراین درصد حذف یون‌های فلزی کاهش می‌یابد (اسماعیلی و همکاران، ۱۳۸۷؛ نقی زاده و اسماعیلی، ۱۳۹۳). Mirghaffari و همکاران (۲۰۱۵) بیشترین درصد حذف فلز کادمیوم در میکرو جلبک سبز *Scenedesmus quadricauda* را ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کردند که با این تحقیق متفاوت است.

در بررسی میزان ماده جاذب بر تغییرات جذب، با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۱ گرم بر لیتر، راندمان حذف یون کادمیوم افزایش می‌یابد. این رفتار به این دلیل ظاهر می‌شود که سطح بیشتر شده در نتیجه سایت‌های فعال بیشتری در دسترس هستند (کیارستمی و همکاران، ۱۳۹۲). سپس بعد از جرم ۰/۱ گرم بر لیتر میزان حذف کاهش می‌یابد که دلیل آن همپوشانی محل‌های جذب بر سطح جاذب است که منجر به کاهش محل‌های جذب شده است (راموندی و لیلی، ۱۳۹۳؛ Deng et al., 2001).

pH از جمله عواملی است که نقش مهمی در جذب ایفا می‌کند و می‌توان گفت چسبیدن یون‌های فلزی به دیواره سلولی جلبک‌ها تحت تأثیر pH‌های مختلف متغیر بوده و روند جذب به صورتی است که به‌طور معمول در pH‌های پایین و بالا میزان کاهش را نشان می‌دهد (Svecova et al., 2006). نتایج نشان داد بیشترین میزان جذب در pH ۵ رخ داده است. Sari and Tuzun (۲۰۰۸) در بررسی بر روی جلبک سبز *Ulva lactuca* بهترین pH جذب کادمیوم را ۵ گزارش نمودند. Apiratikul and Pavasant (۲۰۰۹) در بررسی بر روی جلبک سبز *Caulerpa lentillifera* بهترین pH جذب را ۵ گزارش نمودند. Edris و همکاران (۲۰۱۴) در جلبک سبز *Chlorella vulgaris* بهترین pH را ۷ گزارش کردند. مهم‌ترین عامل در pH، یون‌های هیدروژن بوده که به‌عنوان رقیب در جذب سطحی کاتیون‌های فلزی ظاهر می‌شوند. با افزایش pH، میزان جذب کادمیوم به علت افزایش غلظت آنیون‌های هیدروکسید کاهش می‌یابد در نتیجه وجود یون‌های OH⁻ در محیط سبب ایجاد رسوب هیدروکسید کادمیوم می‌گردد (دیوبند و همکاران، ۱۳۹۳؛ Sud et al., 2008) در pH پایین هم یون‌های H⁺ با یون‌های فلزی برای جذب در جایگاه‌های جذب رقابت می‌نمایند و با اشغال سایت‌های جذب باعث کمتر شدن ظرفیت جذب در جذب فلز می‌شوند (Taty et al., 2003).

بررسی درجه حرارت در تغییرات جذب مشخص کرد بهترین دما برای جذب ۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و بعدازآن با افزایش دما جذب کاهش می‌یابد که می‌تواند نشان از گرمازا بودن فرآیند جذب باشد. دلیل کاهش جذب هم می‌تواند تمایل یون‌های فلزی برای فرار از سطح جذب در نتیجه افزایش درجه حرارت از یک حرارت خاص به بعد باشد (راجی و رحیمی، ۱۳۹۴). Malakootian و همکاران (۲۰۱۱) در جذب کادمیوم به‌وسیله جلبک سبز *Ulothrix Zonata* بهترین دما را ۲۵ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند. Apiratikul and Pavasant (۲۰۰۹) در بررسی بر روی جلبک سبز *Caulerpa lentillifera* بهترین دمای جذب کادمیوم را ۲۱ درجه سانتی‌گراد گزارش نمودند.

بررسی زمان جذب نشان از مدت‌زمان ۴۵ دقیقه به‌عنوان بیشترین میزان جذب بود، البته در زمان‌های پایین‌تر نیز میزان جذب بالا بوده که دلیل آن این است که در زمان‌های اولیه تماس، مکان‌های خالی بر سطوح جذب برای جذب فلز کادمیوم وجود داشته و با گذشت زمان به تدریج این مکان‌ها اشغال شده و منجر به پس‌زده فلز از سطح جذب و کاهش فرآیند جذب می‌شود (جمالی ارمنندی و شامحمدی حیدری، ۱۳۸۹؛ Saravanane et al., 2002). بنابراین زمان‌های بالا به‌طور معمول در میزان جذب تأثیر زیادی را نمی‌توانند ایجاد کنند. Sari and Tuzun (۲۰۰۸) در بررسی بر روی جلبک سبز *Ulva lactuca* بهترین مدت‌زمان جذب فلز کادمیوم را یک ساعت گزارش نمودند. Apiratikul and Pavasant (۲۰۰۹) در بررسی بر روی جلبک سبز *Caulerpa lentillifera* بهترین زمان جذب را ۳۰ دقیقه گزارش کردند.

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی جذب نقش اساسی دارند (حسین زاده، رحمانی، ۱۳۹۳). دو مدل ایزوترم لانگمویر و فرنللیچ مورد بررسی قرار گرفت که جذب به‌وسیله مدل فرنللیچ توصیف گردید و نشان داد مکان‌های جذب درون ساختار جذب به‌صورت ناهمگون بوده و دارای قدرت جذب متفاوت می‌باشند و جذب به‌صورت چندلایه صورت می‌پذیرد (Woodard, 2006; Ho and Chiang, 2001). مقادیر مربوط به q_{max} در مدل لانگمویر برای جذب کادمیوم ۸۹/۲۸ می‌باشد. مطالعات Katircioglu و همکاران (۲۰۰۸) بر روی میکرو جلبک (سیانوباکتر) *Oscillatoria sp.* Zou و همکاران (۲۰۱۴) جلبک دریایی *Sargassum fusiforme* Edris و همکاران (۲۰۱۴) جلبک سبز *Chlorella vulgaris* از مدل لانگمویر تبعیت کرده که نشان داد جذب به‌وسیله مکان‌های همگن مخصوص که درون ساختار جذب وجود دارد صورت می‌گیرد و هر یک از این مکان‌ها تنها قابلیت جذب یک ردیف مولکول را داشته و در صورت ورود مولکول دیگر هیچ‌گونه تغییری در آن مکان که قبلاً عمل جذب صورت گرفته رخ نمی‌دهد و می‌توان گفت فرآیند جذب به‌صورت تک لایه انجام می‌شود. در نتیجه با این پژوهش متفاوت بوده است که دلیل آن می‌تواند به علت تفاوت در مشخصات سطحی جذب، کشش جذب و فلز به یکدیگر و همچنین ظرفیت جذب فلز باشد (راموندی و همکاران، ۱۳۹۳).

در مطالعات سینتیک عوامل تعیین‌کننده در معادلات، مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی می‌باشد (نقی‌زاده و اسماعیلی، ۱۳۹۳)، در این مطالعه دو مدل لاگ‌رگن و هو بررسی شد که مدل هو توصیف بهتری از جذب را نشان داد و مشخص شد سرعت اشغال سایت‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده است (Woodard, 2006; Ho and Chiang, 2001) در نتیجه تغییرات غلظت یون کادمیوم نسبت به زمان، متناسب با مجذور غلظت کادمیوم می‌باشد و این بدان معنی است که هرچه غلظت اولیه کادمیوم بیشتر باشد نرخ تغییر غلظت یون کادمیوم نسبت به زمان افزایش می‌یابد. پس هرچه میزان کادمیوم جذب‌شده بیشتر باشد، سرعت جذب بالاتر است که این مطلب تا حدود زیادی صدق می‌کند چراکه پس از طی زمانی، میزان جذب ثابت می‌ماند که مشابه این پژوهش مطالعات بر روی میکرو جلبک (سیانوباکتر) *Oscillatoria sp.* و جلبک دریایی *Sargassum fusiforme* بوده و با مطالعه جلبک *Chlorella vulgaris* متفاوت بوده است.

در بررسی مدل ترمودینامیک در این مطالعه انرژی آزاد گیس، آنتالپی و آنتروپی منفی بوده که نشان می‌دهد واکنش به‌صورت خود به خودی همچنین گرمازا بوده و تعداد مول‌ها در واکنش کاهش می‌یابد. مطالعه بر روی جلبک دریایی *Sargassum fusiforme* انجام‌شده با این پژوهش مشابه و هر سه انرژی آزاد گیس، آنتالپی و آنتروپی منفی گزارش‌شده بوده است.

در بررسی گروه‌های عاملی پنج پیک به دست آمد که دو پیک مهم‌تر از بقیه شناخته شدند که عبارت‌اند از گروه‌های عاملی $C=O$ ، OH - و NH - که در جذب تأثیرگذارتر بوده‌اند.

طبق نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش مشخص شد جذب یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی توسط جلبک *Scenedesmus sp.* به‌صورت چندلایه صورت می‌پذیرد و سرعت جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده است. فرآیند جذب به‌صورت خود به خودی و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفته و با افزایش دما میزان جذب کاهش یافت که نشان داد تعداد مول‌های کادمیوم در واکنش نیز کاهش یافت. در نهایت می‌توان گفت جلبک *Scenedesmus sp.* پتانسیل بسیار خوبی دارد که به‌عنوان بیوجاذب فلز سنگین کادمیوم مورد استفاده قرار گیرد، زیرا غلظت بالای از فلز کادمیوم (۹۸/۷۱ درصد) را می‌تواند در خود انباشته و از محیط حذف نماید.

منابع

- اسماعیلی، الف.، بیرامی، پ.، روستاییان، ع.، قاسمی، س.، اسدیان، ف. و سهرابی پور، ج.، ۱۳۸۷. بررسی گیاه دریایی گراسیلاریا برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی یون نیکل (II). فصل‌نامه گیاهان دارویی، سال هفتم، دوره دوم، شماره مسلسل بیست و ششم. صفحات ۴۵-۵۲.
- جمالی ارمندی، ح. و شامحمدی حیدری، ز.، ۱۳۸۹. تأثیر غلظت بر بازده و زمان تعادل سرب از محیط آبی توسط جاذب پوسته شلتوک. مجله علوم و تکنولوژی محیط‌زیست، دوره دوازدهم، شماره یک، صفحات ۶۱-۵۱.
- حسین زاده، الف. و رحمانی، ع.، ۱۳۹۳. بررسی کارایی حذف یون‌های کادمیوم از محیط آبی با کربن فعال تولیدی از تایرهای فرسوده. کومش، جلد ۱۵، شماره چهارم (پیاپی ۵۲). صفحات ۵۶۶-۵۵۷.
- دیوبند، ل.، برومندنسب، س.، بهزاد، م. و عابدی کویایی، ج.، ۱۳۹۲. امکان کاربرد برگ سدر و خاکستر آن برای جداسازی کادمیوم از آب به‌وسیله فرآیند جذب سطحی ناپوسته. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب‌و‌خاک، سال هفدهم، شماره شصت و پنجم، صفحات ۱۲۵-۱۳۷.
- راجی، ف. و رحیمی، الف.، ۱۳۹۴. حذف یون فلزی نیکل (II) از محلول‌های آبی به‌وسیله جاذب نانو ساختار MCM-41 اصلاح‌شده بانمک فلزی $ZnCl_2$. مجله محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره اول، شماره اول، صفحات ۱۶-۱.
- ربانی، پ.، عبدالعلی، ع.، منتظر رحمتی، م. م.، کشتکار، ع. ر. و دباغ، ر.، ۱۳۸۸. جذب زیستی فلزهای کادمیوم و نیکل توسط جلبک *Cystoseira indica* به‌صورت خام و فرآوری شده. نشریه مهندسی شیمی و نفت، دوره چهل و سوم، شماره یک، صفحات ۴۵-۳۷.
- رمضانپور، ز.، ۱۳۸۶. تهیه هرباریوم جلبک از جلبک‌های منطقه ساحلی دریای خزر. ناشر موسسه تحقیقات شیلات ایران، معاونت تکثیر و پرورش شیلات ایران، ۵۰ ص.

- رماوندی، ب. و لیلی، م.، ۱۳۹۳. بررسی کارایی پوسته میگو در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های مائی. مجله سلامت و بهداشت، دوره پنجم، شماره چهارم، صفحات ۳۲۵-۳۱۰.
- رماوندی، ب.، شمسی، م. و عبدالمهی، ن.، ۱۳۹۳. مطالعه پارامتری و ایزو متری جذب مس از فاضلاب توسط جاذب پودر استخوان شتر. مجله علمی پژوهشی پژوهان، دوره دوازدهم، شماره سوم، صفحات ۶۵-۵۸.
- کیارستمی، و.، احمدی، س.ج.، صارمی، الف. و حسین پور، م.، ۱۳۹۲. کاربرد کامپوزیت Fe₂O₃-CuO برای حذف یون‌های سرب (II) از محلول‌های آبی. نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، سال هفتم، شماره ۳، صفحات ۸۳-۹۰.
- گنجیان خناری، ع.، شکوری، م.، قلیچی، الف.، قاسم نژاد، م.، گنجیان خناری، ف.، خسروی، م. و فارابی، م.، ۱۳۹۲. بررسی تأثیر بی‌کربنات سدیم بر رشد میکرو جلبک سندسموس (*Scenedesmus* sp.) در محیط کشت (AG) TMRL. مجله شیلات، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آزادشهر، سال هفتم، شماره چهارم، صفحات ۹۲-۸۵.
- نقی زاده، ص. و اسماعیلی، الف.، ۱۳۹۳. جذب بیولوژیکی سرب موجود در شیر توسط جاذب پوست پرتقال با اصلاح قلیایی. فصلنامه علوم و صنایع غذایی، دوره یازدهم، شماره چهل و سوم، صفحات ۸۹-۷۹.

- Alloway, B. J. and Axres, D. C., 1997. Chemical principles of environmental pollution. London: Chapman & Hall.
- Apiratikul, R., and Pavasant, P., 2009. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. Bioresource Technology, 99: 2766-2777.
- Conti, M. E. and Cecchetti, G., 2003. A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas. Environmental Resource, 93(1):99-112.
- Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G. and Wang, X., 2001. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chemical Engineering Journal, 172(1):326-34.
- Derk, P., 1999. Guide to electrochemical technology. Southampton: Southampton University Electrosynthesis Company.
- Edris, G., Alhamed, Y. and Alzahrani, A., 2014. Biosorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solutions by *Chlorella vulgaris* Biomass: Equilibrium and Kinetic Study. Arab Journal Science Enegey, 39:87-93.
- Freundlich, H. M., 1906. Uber die adsorption in lasungen. Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 57(A):385-470.
- Ho, Y. S. and Chiang, C. C., 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. Adsorption, 7:139-147.
- Ho, Y. S., Wase, D. A. and Forster, C. F., 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. Environment Technology, 17:71-77.
- Katirciog'lu, H., Ashim, B., Tu'rker, A. R., Atci, T. and Beyatl, Y., 2008. Removal of cadmium(II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria* sp.H1 isolated from freshwater (Mogan Lake). Bioresource Technology, 99:4185-4191.
- Lagergren, S., 1898. About the theory so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898: 24(4):1-39.
- Lameiras, S., Quintelas, C. and Tavares, T., 2008. Biosorption of Cr (VI) using a bacterial biofilm supported on granular activated carbon and on zeolite. Bioresource Technology, 99: 801-806.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, 38(11):2221-2295.
- Maleki, A., Khadem Erfan, M. B., Mohammadi, A. and Ebrahimi, R., 2007. Application of commercial powdered activated carbon for adsorption of carbolic acid in aqueous solution. Pakistan Journal of Biological Sciences, 10:2348-2352.
- Maleki, A., Mahvi, A. H. and Rezaee, R., 2011. Cadmium adsorption using a bacterial biofilm supported on clinoptilolite from aqueous solution. Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences, 16:65-75.
- Malakootian, M., Toolabi, A., Moussavi, S. G. and Ahmadian, M., 2011. Equilibrium and Kinetic Modeling of Heavy Metals Biosorption from Three Different Real Industrial Wastewaters On to *Ulothrix Zonata* Algae. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5(12):1030-1037.

- Miller, W. E., Greene, J. C. and Shiroyama, T., 1987.** The *Selenastrum capricornutum* Printz algal assay bottle test. U.S. EPA Rep. Division. Report No.600/9-78-O 18.
- Mirghaffari, N., Chennouf, S., Gaballah, I. and Kilbertus, G., 1999.** Use of agricultural wastes for eliminating heavy metal ions from synthetic solutions. In Global Symposium on Recycling. Waste Treatment and Clean Technology, 3: 2277-2287.
- Mirghaffari, N., Moeini, E. and Farhadian, O., 2015.** Biosorption of Cd and Pb ions from aqueous solutions by biomass of the green microalga, *Scenedesmus quadricauda*. Journal of Applied Phycology, 27(1):311-320.
- Monteiro, C. M., Castro, P. M. L. and Xavier, F. X., 2009.** Use of the microalga *Scenedesmus obliquus* to remove cadmium cations from aqueous solutions. World Journal of Microbiology Biotechnology, 25:1573-1578.
- Patter Som, J. W., 1985.** Industrial wastewater treatment technology. 2nd ed. USA: Butter worth Publishers.
- Rajfur, M., Klos, A. and Waclawek, M., 2011.** Algae utilization in asseement of the large Turawa lake (Pland) pollution with heavy metals. Journal of Environmental Science and Health Part A, 46:1401-1408.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Cloirec, P. L., 2002.** Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies. Environmental Science & Technology, 36:2067-2073.
- Saravanane, R., Sundararajan, T. and Sivamurthyreddy, S., 2002.** Efficiency of chemically modified low cost adsorbents for the removal of heavy metals from wastewater: A comparative study. Indian Journal of Environmental Health, 44:78-81.
- Sarı, A. and Tüzen, M., 2008.** Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. J Hazard Mater, 152(1):302-8.
- Sud, D., Mahajan, G. and Kaur, M. P., 2008.** Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. Areview. Bioresource Technology, 99:6017-6027.
- Svecova, L., Spanelova, M., Kubal, M. and Guibal, E., 2006.** Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I.Equilibrium studies. Separation and Purification Technology, 52:142-153.
- Taty, V. C., Costodes Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., 2003.** Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. Journal of Hazardous Material, 105:121-142.
- Tobin, J. M. and Roux, J. C., 1998.** *Mucor* biosorbent for chromium removal. Water Research, 32(5):1407-1416.
- Van Netten, C., Hoption Cann, S. A., Morley, D. R. and Van Netten, J. P., 2000.** Elemental and radioactive analysis of commercially available seaweed. Science Total Environment, 255(1-3):75-169.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K. and Velan, M., 2004.** Copper removal from aqueous solution by marine green alga *Ulva eticulata*. Electronic Journal of Biotechnology, 7(1):61-71.
- Whitton, B. A., 1984.** Algae as monitors of heavy metals in freshwaters. In: L.E. Shubert, Algae as ecological indicators. London: Academic Press.
- Woodard, F., 2006.** Industrial waste treatment handbook. Woburn: Butterworth-Heinemann.
- Zavvar-Mousavi, H. and Lotfi, Z., 2012.** Adsorption of heavy metal ions on olive leaves: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Applied Chemistry, 7(23):49-56.
- Zou, H. X., Li, N., Wang, L. H., Yu, P. and Yan, X. F., 2014.** Equilibrium and Kinetic Studies of Cd Biosorption by the Brown Algae *Sargassum fusiforme*. PLOS ONE, 9(4):1-9.
- Zulkali, M. M. D., Ahmad, A.L., Norulakmal, N. H. and Oryza sativa, L., 2006.** Husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution. Bioresource Technology, 97:21-25.