



جذب سطحی فلز سرب توسط توده سلولی غیرزنده نانوجلبک *Scenedesmus sp.* از محلول‌های آبی

محمد حسین گرجیان عربی^{۱*}، سید عباس حسینی^۲، حسن رضایی^۳، حسین یوسفی^۴، مهدی مفتاح هلقی^۵

^۱مرکز پژوهشی حوضه اقلیمی خزر، دانشگاه مازندران، بابلسر

^۲گروه شیلات، دانشکده شیلات و محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۳گروه محیط‌زیست، دانشکده شیلات و محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۴گروه مهندسی و تکنولوژی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۵گروه مهندسی آب، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

نوع مقاله:	چکیده
پژوهشی	در تلاش برای حذف فلز سمی سرب، نوع متمایزی از زیست‌توده غیرزنده جلبک به‌صورت نانو به‌عنوان جایگزین در فناوری‌های متعارف فیزیکی مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب سرب توسط نانو جلبک <i>Scenedesmus sp.</i> تحت تأثیر پارامترهای غلظت (۱۰ تا ۱۰۰ mg/L)، pH (۳ تا ۸)، درجه حرارت (۱۵ تا ۴۰ °C) و زمان تماس (۱۰ تا ۶۰ دقیقه) در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته بررسی شد. غلظت سرب توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. سپس یافته‌های جذب به‌وسیله ایزوترم‌های لانگمویر و فرنرندلیچ و سینتیک جذب توسط مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و معادله ترمودینامیک شرح داده شدند. نتایج نشان دادند بهینه‌های جذب شامل مقدار جذب برابر ۰/۵ گرم، غلظت ۴۰ mg/L، pH=۴، درجه حرارت ۳۰ °C و زمان تعادلی ۲۰ دقیقه می‌باشد که در این شرایط میزان حذف ۹۹/۱۳ درصد است. در بررسی ضریب همبستگی، سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم و تعادل توسط ایزوترم فرنرندلیچ توصیف شدند. نتایج ترمودینامیک جذب نشان داد واکنش به‌صورت خود به خودی، گرماگیر و تصادفی است. با بررسی طیف FTIR مشخص شد گروه‌های عاملی C-O، OH- و NH- نقش زیادی در جذب دارند.
تاریخچه مقاله: دریافت: ۹۴/۰۹/۱۶ اصلاح: ۹۴/۱۱/۱۰ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۹	
کلمات کلیدی: پساب جاذب‌های طبیعی فلزات سنگین نانو جلبک <i>Scenedesmus</i>	

مقدمه

یکی از عمده‌ترین مشکلات جهانی، آلودگی به‌وسیله فلزات سنگین می‌باشد که به دلیل سمی بودن تهدیدی برای انسان و محیط‌زیست محسوب می‌شوند (Ceribasi and Yetis, 2001). فلزات سنگین آلاینده‌هایی می‌باشند که به‌طور مداوم در نتیجه فعالیت‌هایی از قبیل صنعتی، معدنی و کشاورزی به محیط‌زیست انتشار پیدا کرده و اثرات این آلاینده‌ها تخریب یا نابودی قسمت‌های مختلف محیط‌زیست می‌باشد (Coral et al., 2005; Esposito et al., 2001). فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی در محیط تجزیه نشده لذا به‌طور پایدار و دائمی در محیط حضور خواهند داشت و قادر به آلوده سازی آب‌های سطحی و زیرزمینی به‌طور گسترده‌ای هستند (Safargholitabar, 2011).

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: h.gorjian@umz.ac.ir

سرچشمه سرب معمولاً در محیط زیست از انواع فعالیت‌های صنعتی مانند معدن، ذوب و آبکاری فلز، تولید باتری، تولید مهمات، تولید رنگ و خمیر کاغذ می‌باشد. سرب به علت اثرات مضر بر روی سیستم عصبی انسان، سیستم گردش خون، کلیه و سیستم تناسلی به‌عنوان یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین شناخته شده است (Li *et al.*, 2009; Tunali *et al.*, 2006).

به‌طور عمده روش‌های از بین بردن فلزات سنگین شامل روش‌های تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است. روش‌های فیزیکی شامل جداسازی بر اساس وزن مخصوص، هوادهی، فیلتراسیون، سانتریفیوژ نمودن تحت خلأ، تبخیر و جذب روی کربن فعال می‌باشد (Veglio and Beolchini, 1997). از روش‌های تصفیه شیمیایی می‌توان اکسیداسیون و احیا شیمیایی، رسوب‌دهی شیمیایی، استخراج به کمک حلال، تبادل یونی اسمز معکوس، جداسازی غشایی (الکترودیالیز)، پیش‌تصفیه‌های شیمیایی را نام برد (Volesky, 1990; Gouyal *et al.*, 2003). روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای تصفیه مقدار زیادی آب و فاضلاب حاوی فلز سنگین در غلظت کم به‌شدت گران و پرهزینه است و در مقیاس صنعتی قابل استفاده نمی‌باشد و با توجه به اینکه صنعت بدون هرگونه تعصبی، به دنبال روش ارزان و مناسب برای اهداف خویش است لذا پس از آزمایش روش‌های فوق، در نهایت در چند سال اخیر به روش‌های بیولوژیکی و به‌خصوص روش‌های زیستی و میکروبی جهت حذف فلزات سنگین سمی متوسل شده است. فرآیندهای بیولوژیکی مرسوم در پاک‌سازی زیستی فلزات شامل جذب زیستی، تجمع زیستی و ته‌نشینی زیستی می‌باشد (Soares and Coninck, 2002). در ته‌نشینی زیستی (Bioprecipitation)، میکروارگانیسم‌ها می‌توانند توسط گروه سولفیدی، آنزیم فسفاتاز و احیاء شیمیایی فلزات را رسوب داده و آن‌ها را به فرم غیر سمی یا با سمیت کمتر تبدیل نمایند (Tfezos, 2007). در تجمع زیستی (Bioaccumulation)، سلول‌های میکروبی قادر به جمع‌آوری فلزات به‌واسطه فرآیندهای متابولیکی خود هستند (Gavrilescu, 2004; Gadd, 1990). در جذب زیستی (Biosorption) توانایی زیست‌توده میکروبی (غیرفعال، زنده و مرده) در متصل شدن به فلزات سنگین یا آلاینده‌های موجود در محلول‌های رقیق تعریف می‌شود (Skountzon and Soupioni, 2003). جلبک‌ها نوعی از زیست‌توده‌ها می‌باشند که برای اصلاح زیستی مفید هستند. استفاده از زیست‌توده غیرزنده جلبک به‌عنوان جاذب، یک ابزار مؤثر برای از بین بردن و یا بازیابی فلزات سنگین از محیط‌های آبی می‌باشد. ظرفیت جلبک‌ها برای حذف فلزات سنگین به‌طور عمده به جذب فلز بر روی دیواره سلولی نسبت داده می‌شود که با تشکیل جاذبه الکترواستاتیک و کمپلکس می‌باشد. مشخص شده است میزان حذف فلزات توسط جلبک به عوامل درونی مانند ویژگی‌های خاص سطح میکروارگانیسم و عوامل بیرونی مانند دما، pH، غلظت یون فلزی و غلظت زیست‌توده وابسته است (Mehta and Gaur, 2005; Aksu and Doğanmez, 2006). در میان میکرو جلبک‌ها، جلبک *Scenedesmus sp.* از شاخه Chlorophyta دارای توزیع تقریباً گسترده در تمام محیط‌های آبی بوده و این خانواده را به آسانی می‌توان جمع‌آوری کرد و این قابلیت را دارد که کشت و ازدیاد آن در شرایط آسانی صورت گیرد (Richmond, 2004; Bellinger and Sigeo, 2010). همچنین نانو کردن این جلبک باعث می‌شود تا سطح ویژه در توده سلولی بیشتر شده در نتیجه انتظار جذب بیشتر نسبت به حالت طبیعی خواهیم داشت. از مزایای جذب زیستی توسط سلول‌های مرده (جلبک) می‌توان به چند مورد اشاره کرد: مشکل آلودگی وجود ندارد، اتلاف زمان برای تکثیر در محیط کشت لازم نیست، زیست‌توده غیرفعال برای رشد و نگهداری به مواد غذایی نیاز ندارد، بعد از تصفیه پساب‌های آلوده به فلزات سنگین، جداسازی زیست‌توده مشکل است که چنین مشکلی در زیست‌توده‌های غیرزنده وجود ندارد، حساسیت کمتر به غلظت‌های بالای یون‌های فلزات سنگین دارند، جذب زیستی در شرایط محیطی (pH - دما) متنوع‌تر نسبت به استفاده از زیست‌توده زنده انجام می‌گیرد (Cabuk *et al.*, 2005).

در بحث جذب سرب به‌وسیله جلبک‌های سبز، Jalali و همکاران ۲۰۰۲، بر روی *Ulva lactuca* و *Cladophora glomerata*، Pavasant و همکاران ۲۰۰۶، Apiratikul And Pavasant ۲۰۰۹ بر روی *Caulerpa lentillifera*، Sıker و همکاران ۲۰۰۸، بر روی *Spirulina platensis*، Nirmal Kumar و همکاران ۲۰۰۹، بر روی *Cladophora fascicularis*، *Valoniopsis*، *Ulva lactuca pachynema*، *Chaetomorpha sp.*، *Ribeiroa* و همکاران ۲۰۱۰، بر روی *Microcystis novacekii*، Malakootian و همکاران ۲۰۱۱، بر روی *Ulothrix Zonata*، Dekhil و همکاران ۲۰۱۱، بر روی *Caulerpa racemosa*، Mirghaffari و همکاران ۲۰۱۵، بر روی *Scenedesmus quadricauda* به مطالعه پرداختند.

هدف از این مطالعه به دست آوردن بالاترین میزان جذب فلز سنگین سرب به‌وسیله نانو جلبک *Scenedesmus sp.* از طریق تعیین بهینه‌های غلظت فلز، درجه حرارت، pH، زمان جذب و میزان نانو جلبک می‌باشد که با استفاده از مدل‌های ایزوترمی، معادلات سینتیک و ترمودینامیک جذب، توصیف صورت می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش میزان جذب یون فلز سنگین سرب به‌وسیله نانو جلبک *Scenedesmus sp.* مورد بررسی قرار گرفت. استوک اولیه جلبک از گروه پژوهشی شیلات و آلاینده‌های خزر (ساری) تهیه شد. مقدار 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 (Ganjian Khenari et al., 2014). 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 می‌شدند. هوادهی ارلن‌ها که شامل محیط کشت و میکرو جلبک بوده با استفاده از پمپ هوای مرکزی انجام شد. برای به دست آوردن ماده خشک از آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت استفاده شد (Rabani et al., 2009). پس از خشک شدن جلبک‌ها به‌صورت کلونی‌های ریزی درآمدند که با استفاده از الک مشخص شد سائزشان بین ۲۰۰ تا ۴۰۰ میکرون می‌باشد. برای تبدیل جلبک به سائز نانومتر از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی مدل MKCA6-2 استفاده شد تا بر اثر نیروهای برشی و فشاری، نانو فیبرهای جلبک تولید شوند (Hadilam et al., 2013). سپس به‌وسیله فریز درایر CHRIST مدل ALPHA 1-2 LD PLUS بعد از مدت ۹۶ ساعت جلبک خشک شده و به‌وسیله دستگاه آسیاب معمولی خرد شد. برای اندازه‌گیری سائز جلبک از دستگاه‌های پراش دینامیکی نور (DLS) مدل Zetasizer Nano Serie و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEOL-2010 استفاده شد. برای تهیه محلول مادر فلز سنگین سرب از نمک آن $Pb(NO_3)_2$ استفاده شد، به این صورت که غلظت تهیه‌شده از فلز 1000 mg/L بود که با حل شدن در آب دو بار تقطیر به دست آمد. برای تهیه سایر محلول‌ها از این محلول مادر استفاده گردید. در آزمایش‌های صورت گرفته برای بررسی میزان جذب فلز سنگین سرب به‌وسیله نانو جلبک *Scenedesmus sp.* به ترتیب غلظت (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار بیوجاذب (۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۳۵، ۴۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان قرار گرفتن بیوجاذب (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ دقیقه) مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم pH در محدوده مورد نظر از محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ مولار و کلریدریک اسید (HCL) ۰/۱ مولار (Zulkali et al., 2009) و برای اندازه‌گیری از pH متر CRISON مدل mV T 25⁺ استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها ترکیب محلول و بیوجاذب بر روی شیکرانکوباتور IKA® KS مدل ic control 4000 با ۱۵۰ دور در دقیقه (Mirghaffari et al., 2015) قرار داده شد. پس از پایان هر آزمایش محلول‌ها سانتریفوژ می‌شدند، سانتریفوژ Eppendorf مدل 5810R با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و مدت ۱۵ دقیقه (Vijayaraghavan et al., 2004) انجام می‌شد تا جداسازی کامل محلول از نانوجلبک صورت پذیرد. نانو جلبک ته‌نشین شده در دمای اتاق به مرور زمان خشک و از ابزار پیشرفته طیف‌سنج مادون قرمز Perkin Elmer (FTIR) مدل Spectrum RX1 برای شناسایی مولکول‌ها و گروه‌های عاملی و مقایسه آن با شاهد استفاده شد. همچنین برای تعیین غلظت نهایی محلول سانتریفوژ شده از دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorbption) Perkin Elmer مدل 3110 استفاده شد. در نهایت با مدل‌هایی که در زیر ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت.

- درصد جذب:

$$\text{Biosorption (\%)} = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

C_i : غلظت اولیه (mg/L)، C_f : غلظت پایانی (mg/L) (Mirghaffari et al., 2015)

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

C_0 : غلظت اولیه (mg/L)، C_e : غلظت تعادل پایانی (mg/L)، V : حجم نمونه (L)
 M : جرم بیومس (g)، q_e : ظرفیت جذب تعادل (mg/g) (Mirghaffari et al., 2015)

- مدل‌های هم‌دما لانگمویر و فرن‌دلیچ

دو مدل جذب کلاسیک برای توصیف تعادل بین یون‌های جذب‌شده در بیومس و یون‌های در محلول هستند.

- مدل ایزوترم لانگمویر:

$$q_e = \frac{q_{\max} \times C_e b}{1 + C_e b} \quad (3)$$

بعد از مرتب شدن داریم:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

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).

- مدل ایزوترم فروندلیچ:

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad (5)$$

K_f : ثابت نشانه ظرفیت جذب، n : نشانه اثر غلظت بر ظرفیت جذب
 شکل لگاریتمی معادله به صورت زیر می‌باشد:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

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

- مدل‌های سینتیک جذب:

مدل‌های جذب سینتیک شامل مدل شبه مرتبه اول (لاگرگن) و مدل شبه مرتبه دوم (هو) می‌باشد.

- معادله ثابت سرعت شبه مرتبه اول مدل لاگرگن:

$$\ln (q_1 - q_t) = \ln q_1 - k_1 t \quad (7)$$

q_1 و q_t به ترتیب مقادیر یون جذب‌شده (mg/g) در زمان تعادل و زمان t می‌باشند و k_1 ثابت جذب در مدل لاگرگن 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:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

K_2 : ثابت سرعت مرتبه دوم ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)، $K_2 q_e^2$: ثابت سرعت اولیه ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)
 q_e و K_2 به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t بر حسب t به دست می‌آید (Ho et al., 1996).

- 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:

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (9)$$

T: دما (کلوین)، R: ثابت عمومی گاز ایدئال و برابر $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ می‌باشد

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

$$K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad (10)$$

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

C_e : غلظت تعادلی محلول (mg/L)

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

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

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).

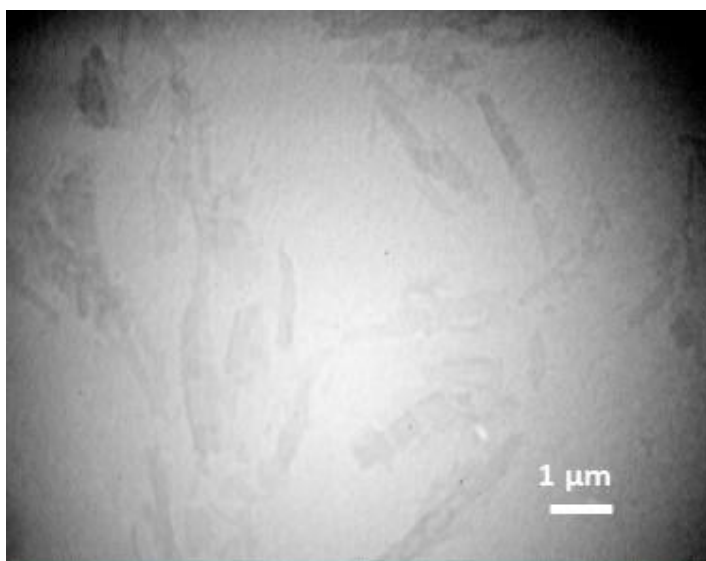
نتایج

اندازه جلبک *Scenedesmus sp.* با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش دینامیکی نور (DLS)، ۴۲۸/۷ نانومتر ثبت شد که در شکل (۲و۱) قابل مشاهده می‌باشد.

- بررسی پارامترها در فرآیند جذب

اثرات پارامترهای مختلف بر درصد حذف فلز سرب در جدول (۱) نمایش داده شده است.

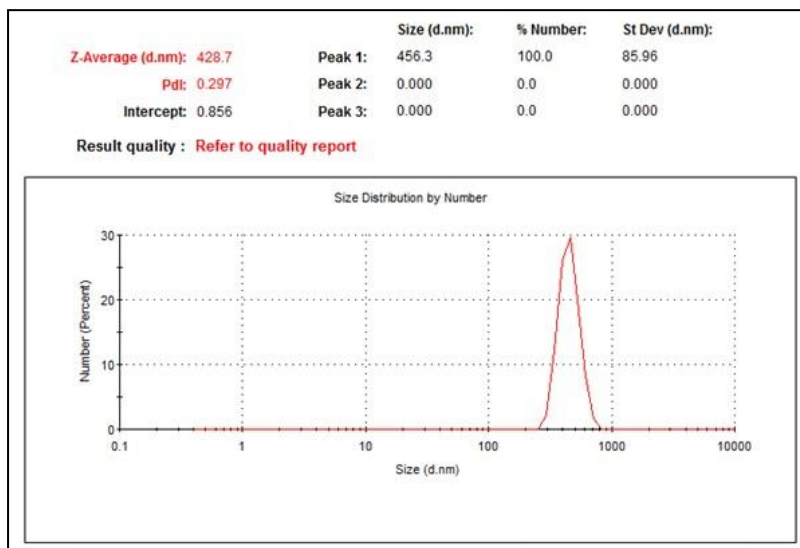
۱- اثرات غلظت سرب بر تغییرات جذب: غلظت‌های سرب (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم برلیتر) در پارامترهای دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵، میزان جاذب ۰/۱ گرم و مدت زمان ۲۰ دقیقه آزمایش شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، ظرفیت جذب سطحی توسط نانو جلبک تا غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت به طوری که بیشترین درصد حذف فلز سرب در این غلظت بوده و بعد از آن به یک حد تعادل رسید (جدول ۱).



شکل ۱. تعیین اندازه جلبک

Scenedesmus sp. به وسیله دستگاه

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)



شکل ۲. تعیین اندازه جلبک *Scenedesmus* به وسیله دستگاه پراش دینامیکی نور (DLS)

جدول ۱. تأثیر غلظت فلز، مقدار بیوجاذب، pH، درجه حرارت و زمان تماس (میانگین \pm انحراف معیار) بر درصد جذب توسط نانو جلبک *Scenedesmus*

غلظت فلز (mg/L)	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۱۰۰
درصد جذب	۸۳/۱۵ \pm ۰/۱۷۸	۸۸/۰۵ \pm ۰/۱۵۱	۹۱/۴۵ \pm ۰/۱۶۵	۹۵/۸۲ \pm ۰/۱۴۳	۹۲/۲۵ \pm ۰/۱۴۱	۹۱/۱۶ \pm ۰/۱۴۵
مقدار بیوجاذب (gr)	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۱	۰/۲
درصد جذب	۸۴/۶۸ \pm ۰/۱۱۲	۸۸/۵۴ \pm ۰/۱۲۱	۹۳/۱۲ \pm ۰/۰۹۹	۹۰/۱۰ \pm ۰/۱۰۴	۸۷/۱۶ \pm ۰/۱۵۱	۸۷/۰۲ \pm ۰/۱۶۵
pH محلول	۳	۴	۵	۶	۷	۸
درصد جذب	۸۹/۸۷ \pm ۰/۱۶۱	۹۸/۲۶ \pm ۰/۱۳۲	۹۴/۲۱ \pm ۰/۱۵۱	۹۱/۱۸ \pm ۰/۱۷۵	۸۸/۱۴ \pm ۰/۱۴۲	۸۲/۵۶ \pm ۰/۱۳۶
درجه حرارت (°C)	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰
درصد جذب	۸۸/۱۹ \pm ۰/۱۲۹	۹۰/۲۱ \pm ۰/۱۴۱	۹۵/۷۱ \pm ۰/۱۴۴	۹۹/۰۴ \pm ۰/۱۱۷	۹۸/۵۷ \pm ۰/۱۳۶	۹۷/۱۵ \pm ۰/۱۱۱
زمان تماس (min)	۱۰	۱۵	۲۰	۳۰	۴۵	۶۰
درصد جذب	۹۵/۳۵ \pm ۰/۱۱۷	۹۸/۵۶ \pm ۰/۱۴۴	۹۹/۱۳ \pm ۰/۱۵۱	۹۸/۱۶ \pm ۰/۱۲۸	۹۸/۱۲ \pm ۰/۱۴۷	۹۸/۱۶ \pm ۰/۱۱۸

۲- میزان ماده جاذب در تغییرات جذب: برای تعیین دوز مؤثر جاذب که یکی از پارامترهای بسیار مهم در فرآیند جذب می‌باشد، دوزهای (۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷، ۰/۱ و ۰/۲ گرم) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵ و مدت زمان ۲۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفتند. فرآیند جذب نشان داد میزان جذب در ۰/۰۵ گرم بیشترین میزان می‌باشد که می‌توان گفت جذب فلز سنگین به‌وسیله جاذب تا این وزن افزایش و از آن به بعد کارایی جذب کمتر می‌شود (جدول ۱).

۳- میزان pH در تغییرات جذب: به‌منظور بررسی تأثیر pH روی جذب یون سرب، آزمایش‌ها در pH های (۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ و ۸) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۰۵ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام شد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش، بیشترین راندمان جذب در pH=۴ بود و از آن به بعد جذب رو به کاهش بوده است (جدول ۱). علت آن این است که در pH های بالاتر از ۶، یون‌های سرب به‌صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند (Sud et al., 2008).

۴- میزان درجه حرارت در تغییرات جذب: بررسی درجه حرارت‌های (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جذب ۰/۵ گرم، pH برابر ۴ و مدت زمان ۲۰ دقیقه نشان داد با افزایش دما در ۳۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین درصد جذب را خواهیم داشت و بعد از آن میزان جذب به تدریج کاهش می‌یابد (جدول ۱).

۵- اثرات مدت زمان جذب در تغییرات جذب: برای تعیین زمان تعادل از زمان‌های (۵، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه) به همراه پارامترهای غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جذب ۰/۵ گرم، pH برابر ۴ و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب پس از گذشت ۲۰ دقیقه به حالت تعادل رسیده که بیشترین درصد حذف فلز (۹۹/۱۳ درصد) می‌باشد که پس از زمان تعادل میزان جذب فلز توسط نانو جلبک تقریباً به یک ثبات می‌رسد (جدول ۱).

- بررسی ایزوترم‌های تعادلی در جذب زیستی: در بررسی ایزوترم‌های تعادلی از دو مدل لانگمویر و فرن‌دلیچ برای تعیین میزان جذب سرب به‌وسیله نانو جلبک *Scenedesmus* sp. استفاده گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۲) ارائه شده است. مبنای انتخاب بهترین ایزوترم جذب، ضریب همبستگی (R^2) می‌باشد که در ایزوترم لانگمویر ۰/۷۵۵ و در ایزوترم فرن‌دلیچ ۰/۹۳۹ می‌باشد. در نتیجه جذب از ایزوترم فرن‌دلیچ پیروی می‌کند.

- مطالعات سینتیک: در مطالعات سینتیک به بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب پرداخته می‌شود که دو مدل سینتیک شبه مرتبه اول (لاگ‌رگن) و سینتیک شبه مرتبه دوم (هو) می‌باشند. جدول (۳) مقادیر پارامترهای سینتیک جذب را نشان می‌دهد. فرآیند جذب در مدل لاگ‌رگن برابر ۰/۹۹۸۸ و مدل هو دارای ضریب همبستگی برابر با ۱ است. در نتیجه توصیف سینتیک از مدل هو بهتر تبعیت می‌کند.

- مدل ترمودینامیک: برای توصیف و تأیید مکانیسم جذب سرب به‌وسیله نانو جلبک *Scenedesmus* sp. پارامترهای ترمودینامیک شامل تغییرات انرژی آزاد گیس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) بررسی شد. ضریب همبستگی برابر ۰/۹۱۳۴ بود که قابل قبول می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد پارامترهای انرژی آزاد گیس، آنتالپی مثبت و آنتروپی در این مطالعه منفی می‌باشد (جدول ۴).

- بررسی گروه‌های عاملی: طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} برای شناسایی مولکول‌ها و گروه‌های عاملی بر روی نانو جلبک *Scenedesmus* sp. قبل و بعد از جذب سرب انجام شد که نتایج حاصل از طیف‌نگاری در شکل (۳) آمده است. در مجموع پنج پیک مهم مشخص شد. پیک‌های قبل و بعد جذب به ترتیب $1031/34 \text{ cm}^{-1}$ و $1025/59 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی C-O می‌باشند. $1628/44 \text{ cm}^{-1}$ و $1629/95 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی C=O می‌باشند. $2354/16 \text{ cm}^{-1}$ و $2353/83 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی C≡N، C=C می‌باشند. $2912/35 \text{ cm}^{-1}$ و $2911/64 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی -CH و C-C می‌باشند. $3365/76 \text{ cm}^{-1}$ و $3388/71 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از ارتعاش کششی -OH و -NH می‌باشند.

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

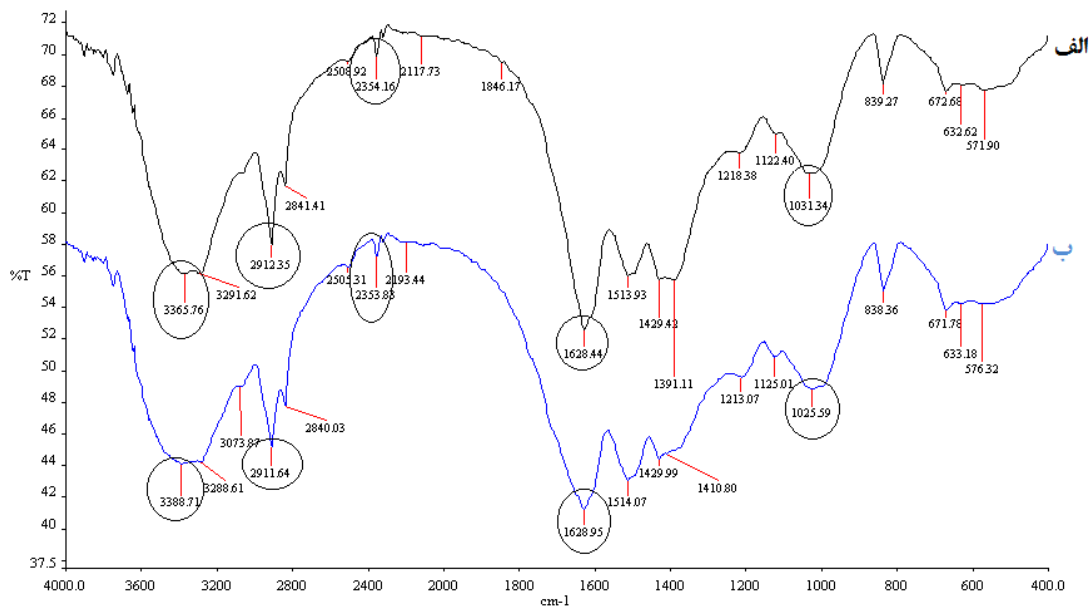
ایزوترم	پارامتر	مقدار
	معادله	$y = -0.0104x + 0.017$
لانگمویر	q_{\max} (mg/g)	۹۶/۱۵
	b (mg/L)	۰/۶۱۱
	R^2	۰/۷۵۵
	معادله	$y = 1.0262x + 4.5612$
فرن‌دلیچ	K_f	۹۵/۷
	$1/n$	۰/۹۷
	R^2	۰/۹۳۹

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

سینتیک	پارامتر	مقدار
لاگرن	معادله	$y = -0.0376x + 4.3818$
	K_1	۰/۰۳۸۲
	q_e	۸۰
	R^2	۰/۹۹۸۸
هو	معادله	$y = 0.0128x - 6E-05$
	K_2	۲/۷۳۰
	q_e	۷۸/۱۲۵
	R^2	۱

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

ΔG° (KJ/mol)						ΔS° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)
۳۱۳ K	۳۰۸ K	۳۰۳ K	۲۹۸ K	۲۹۳ K	۲۸۸	۱۰۲/۵۶۱	۱۸/۴۱۸×۱۰ ^۳
-۱۳/۵۲۵×۱۰ ^۳	-۱۳/۰۸۵×۱۰ ^۳	-۱۳/۲۱۰×۱۰ ^۳	-۱۲/۹۹۲×۱۰ ^۳	-۱۱/۳۱۹×۱۰ ^۳	-۱۱/۰۰۲×۱۰ ^۳		

شکل ۳. نتایج طیف‌سنجی نانوجلیبک *Scenedesmus* sp.؛ الف: قبل از جذب سرب؛ ب: بعد از جذب سرب.

بحث

بررسی غلظت سرب بر تغییرات جذب: بیشترین درصد حذف سرب در غلظت ۴۰ mg/L بوده و در غلظت‌های بالاتر، این درصد کاهش پیدا کرده است که با توجه به این مطلب که در غلظت‌های بالاتر مکان‌های موجود برای جذب بر روی سطح جاذب کمتر می‌شوند، بنابراین درصد حذف یون‌های فلزی کاهش می‌یابد که در این تحقیق در غلظت‌های بالای ۴۰ mg/L صادق بوده است (نقی زاده و اسماعیلی، ۱۳۹۳؛ اسماعیلی و همکاران، ۱۳۸۷). در مقاله Mirghaffari و همکاران ۲۰۱۵

بیشترین درصد حذف فلز سرب در میکرو جلبک سبز *Scenedesmus quadricauda* مشخص شده است بین ۴۰ تا ۵۰ mg/L می‌باشد که مشابه این تحقیق می‌باشد.

بررسی میزان ماده جاذب بر تغییرات جذب: بهترین عملکرد استفاده از دوزهای جاذب (۱/۰، ۳/۰، ۵/۰، ۷/۰، ۱۰/۰ و ۱۲/۰ گرم) مربوط به دوز ۵/۰ گرم بود یعنی در این جرم از نانو جلبک، بیشترین دسترسی به سایت‌های فعال جلبک وجود دارد (Kiarostami et al., 2013). در نتیجه راندمان حذف افزایش ولی سطح جاذب کاهش می‌یابد که دلیل آن پر شدن سطوح پلی ساکاریدی و فیبرهای موجود در دیواره سلولی جلبک می‌باشد (Malakootian et al., 2011). همچنین اندازه ماده جاذب نیز کاهش و سطح جذب افزایش یافته است چرا که در اندازه‌های کوچک‌تر سطح تماس جاذب با فلز بیشتر است در نتیجه سطح جذب بالاتر می‌رود.

بررسی pH در تغییرات جذب: برای جلوگیری از بارش هیدروکسیل فلزی و جلوگیری از اشتباه خواندن جذب، آزمایش‌ها بهتر است بین pH ۳ تا ۷ انجام شود (Malakootian et al., 2011). آزمایش‌های انجام شده در این مقاله از pH ۳ تا ۸ انجام شد که بالاترین سطح جذب در pH برابر ۴ اتفاق افتاد و بعد از این pH مقدار جذب کاهش یافت. در pH ۵ تا ۸ به دلیل بالا بودن راندمان جذب به وسیله بیوجاذب در محیط‌های اسیدی سطح جذب کاهش می‌یابد (Malakootian et al., 2011). البته در pH های 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; Divband et al., 2013) که در این مطالعه یون‌های فلزی سرب به درستی بر روی باندهای جاذب قرار گرفتند و مانع از پر شدن سطح جاذب به وسیله یون‌های H⁺ شدند. Riberoa و همکاران ۲۰۱۰ بهترین pH جذب سرب در جلبک سبز *Microcystis novacekii* را ۵ اعلام نمودند. Jalali و همکاران ۲۰۰۲ در بررسی بر روی جلبک‌های سبز *Ulva lactuca* و *Cladophora glomerata* بهترین pH جذب سرب را در هر دو جلبک ۴/۵ گزارش نمودند. Malakootian و همکاران ۲۰۱۱ در جذب سرب به وسیله جلبک سبز *Ulothrix Zonata* بهترین pH را ۴ گزارش کردند. در مجموع گزارش‌ها صورت گرفته نزدیک به این تحقیق می‌باشد.

بررسی درجه حرارت در تغییرات جذب: با افزایش دما میزان جذب نیز افزایش یافته به طوری که کمترین جذب در دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد و بهترین دما برای جذب فلز سرب به وسیله نانوجلبک *Scenedesmus sp.*، ۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. افزایش دما باعث افزایش فعل و انفعالات میان یون‌های فلزی شده در نتیجه باعث شکل گرفتن کمپلکس‌های فعال میان یون‌ها می‌شود. همچنین در دماهای بالا ترکیب پلی ساکاریدی همراه با ویژگی‌های انتخابی دیواره سلولی جلبک را بهتر می‌توان مشاهده نمود. صحت مطالب فوق زمانی تأیید می‌شود که با بررسی سینتیک جذب همراه باشد و با توجه به بررسی معادله سینتیک جذب که نشان می‌دهد فرآیند جذب به صورت گرماگیر (جدول ۴) می‌باشد، در نتیجه عوامل پویا و سطوح فعال از جمله افزایش باندهای آزاد و سطح تماس جاذب که در اثر افزایش دما ایجاد شده‌اند صحیح می‌باشد. Malakootian و همکاران ۲۰۱۱ در جذب سرب به وسیله جلبک سبز *Ulothrix Zonata* بهترین دما را ۳۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند. Jalali و همکاران ۲۰۰۲ در مطالعه‌ای بر روی جلبک‌های سبز *Ulva lactuca* و *Cladophora glomerata* بهترین دمای جذب در هر دو جلبک را ۳۰ درجه سانتی‌گراد اعلام نمودند که مشابه این تحقیق می‌باشد.

بررسی مدت زمان جذب در تغییرات جذب: در آزمایش‌های انجام شده مشخص گردید در زمان ۲۰ دقیقه بالاترین میزان جذب رخ داده است و می‌توان گفت در این زمان فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با بیوجاذب در بالاترین سطح قرار داشته است و ایجاد حالت تعادل بعد از این زمان به علت اشباع شدن مکان‌های جذب موجود بر روی بیوجاذب به وسیله یون‌های فلزی می‌باشد (Jamali-Armandi and shamohamadi-Heidari, 2010). Jalali و همکاران ۲۰۰۲ در بررسی بر روی جلبک سبز *Ulva lactuca* بهترین مدت زمان جذب را ۳۰ دقیقه اعلام نمودند. Apiratikul And Pavasant ۲۰۰۹ و Pavasant و همکاران ۲۰۰۶ در بررسی بر روی جلبک سبز *Caulerpa lentillifera* بهترین زمان جذب را به ترتیب ۳۰ و ۲۰ دقیقه گزارش کردند. گزارش‌ها فوق نزدیک و مشابه این تحقیق می‌باشد.

بررسی مطالعات ایزوترم: ارائه موفق دینامیک جداسازی آلاینده از محلول بستگی به توصیف مناسب جداسازی تعادلی بین دوفاز دارد (Asgari et al., 2014). ایزوترم جذب دارای مقادیر ثابت معینی است که مشخصات سطح و وابستگی جاذب و

ظرفیت جذب آلاینده‌های مختلف را مشخص می‌کنند (Ramavandi and Leili, 2014). بنابراین ایزوترم می‌تواند اطلاعاتی در خصوص حداکثر ظرفیت جذب تهیه‌شده از نانوجلبلک *Scenedesmus sp.* برای جذب فلز سرب ارائه نماید. طبق نتایج به دست آمده جذب فلز سرب از ایزوترم فرندلیچ پیروی می‌کند. ایزوترم فرندلیچ فرآیند جذب بر روی سطح ناهمگون را تشریح می‌نماید لذا انرژی جذب برای همه سایت‌های جذب دارای مقدار برابری نبوده که منجر به ایجاد جذب چندلایه‌ای (Hoseinzadeh and Rahmanie, 2014) برای فلز سرب شده است. Nirmal Kumar و همکاران ۲۰۰۹، با بررسی ایزوترم در پنج نوع جلبک سبز گزارش کردند جلبک‌های *C. fascicularis* و *V. pachynema* از مدل فرندلیچ و جلبک‌های *U. lactuca*، *Chaetomorpha sp.* و *C. sertularioides* از مدل لانگمویر پیروی می‌کنند. مقادیر q_{max} در جلبک‌های *C. fascicularis*، *V. pachynema*، *U. lactuca*، *Chaetomorpha sp.* و *C. sertularioides* به ترتیب ۳۱/۲۵۰، ۸۳/۳۳۳، ۴۳/۴۷۸، ۱۱/۴۹۴، ۲۱/۲۷۷ می‌باشد. مقادیر مربوط به q_{max} در مدل لانگمویر برای جذب سرب در این تحقیق ۹۶/۱۵ می‌باشد که نسبت جلبک‌های سبز فوق بیشتر بوده که نشان می‌دهد از فرآیند جذب موفق‌تری برخوردار بوده است.

بررسی مطالعات سینتیک: معادلات سینتیک جذب برای بررسی مکانیسم کنترل کننده فرآیند جذب مانند انتشار، جذب سطحی، نفوذ با جذب درون مولکولی و جذب شیمیایی استفاده می‌شوند. در صورتی که عامل کنترل کننده جذب، نفوذ در لایه مرزی باشد سینتیک جذب معمولاً از مدل شبه درجه اول (لاگرگن) تبعیت می‌کند که در آن تغییرات با نرخ جذب با زمان، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است (Ofomaja, 2010) و در مدل شبه درجه دوم (هو) فرض بر این است که جذب شیمیایی کنترل کننده پدیده جذب است و سرعت اشغال سایت‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده است (Ho and Chiang, 2001; Woodard, 2006) در این مطالعه همان‌طور که مشخص شده از مدل هو تبعیت کامل‌تری نسبت به مدل لاگرگن انجام شده است. Dekhil و همکاران ۲۰۱۱ در بررسی بر روی جلبک سبز *Caulerpa racemosa*، Mirghaffari و همکاران ۲۰۱۵ در بررسی روی جلبک سبز *Scenedesmus quadricauda* گزارش کردند که جذب از مدل هو پیروی می‌کند که با این تحقیق همخوانی دارد.

بررسی مدل ترمودینامیک: نتایج انرژی آزاد گیس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) مشخص کرده است، مقدار ΔH° دارای طبیعتی گرماگیر بوده که این رفتار نشان می‌دهد که افزایش درجه حرارت می‌تواند باعث افزایش میزان جذب شود که به میزان انرژی دریافت شده از جاذب و دهیدراته شدن یون‌های فلزی علاوه بر انرژی مرتبط با جذب ذاتی مرتبط می‌باشد. البته عوامل فیزیکی یا شیمیایی که بتوانند تغییراتی در سایت‌های جذب ایجاد کنند را می‌توان دخیل در نتایج محسوب نمود. محاسبه ΔG° حاکی از خود به خودی بودن واکنش دارد و نشان می‌دهد واکنش‌های جذب تا حد زیادی به سمت محصولات رانده شده‌اند. نتایج ΔS° نشان می‌دهد بی‌نظمی بیشتر با فرآیند جذب در ارتباط است و جذب شدن فلز سنگین در بیوجاذبی که دارای انرژی بالایی بوده در اثر دهیدراته شدن یون‌های فلز سنگین می‌باشد. فرآیند جذب دارای ماهیت پیچیده بوده و به تصویر کشیدن ارتباط در سیستم‌های مختلف مایع - جامد چندان آسان نیست زیرا مطابقت شرایط تجربی با هم متفاوت می‌باشد ولی با این حال اطلاعات خوبی در ارتباط با توصیف و تأیید مکانیسم‌های جذب می‌توان به دست آورد. S_eker و همکاران ۲۰۰۸ در بررسی ترمودینامیکی بر روی جلبک سبز *Spirulina platensis* پارامترهای ΔG° ، ΔH° را مثبت و ΔS° را منفی گزارش کردند که مشابه این تحقیق می‌باشد.

بررسی گروه‌های عاملی: در 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 می‌باشند.

به‌طور کلی، آنچه از این تحقیق به دست آمده درصد حذف ۹۹/۱۳ و q_{max} برابر ۹۶/۱۵mg/g می‌باشد که نشان‌دهنده جذب بالای فلز سرب به‌وسیله نانوجلبلک *Scenedesmus sp.* است. همچنین حداکثر راندمان جذب در مقدار جاذب، غلظت، pH، درجه حرارت و زمان تعادلی به ترتیب ۵/۰ گرم، ۴۰ mg/L، ۴۰، ۳۰ °C و ۲۰ دقیقه می‌باشد.

مزیت اصلی این جلبک وجود آن در محیط‌های آبی است که با یک برنامه‌ریزی مناسب می‌توان به یک پالایش زیستی و کم‌هزینه دست یافت؛ بدون آن که در ارتباط با ایجاد مشکلات ثانویه در اثر استفاده از سایر جاذب‌هایی که جزئی از محیط‌زیست نبوده و برای از بین بردن فلزات سنگین به محیط‌های آبی وارد می‌شوند، نگرانی‌های بعدی پدید آید.

منابع

- Aksu, Z., Doñmez, G. 2006. Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: co-ion effect on monocomponent isotherm parameters. *Process Biochemistry*. 41: 860-868.
- Apiratikul, R., Pavasant, P. 2009. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*. 99: 2766-2777.
- Asgari, G., Ramavandi, B., Sahebi, S. 2014. Removal of a cationic dye from wastewater during purification by *Phoenix dactylifera*. *Desalin and Water Treatment*. 52(37-39): 7354-7365.
- Bellinger, E.D., Sigeo, D. 2010. *Freshwater algae: identification and use as bioindicators*. John Wiley & Sons, Ltd., UK. 271 p.
- Binaye motlagh, P. 2010. Instructions and methods for measuring physicochemical factor and toxic chemical substances in drinking water. *Health Deputy, Center for Health and Work*. 73 p. (in Persian).
- Cabuk, A., Ilhan, S., Filik, C., Caliskan, F. 2005. Pb²⁺ Biosorption by pretreated funyal biomass. *Turkish Journal of Biology*. 29: 23-28.
- Ceribasi, I.H., Yetis, U. 2001. Biosorption of Ni (ii) and Pb (ii) by *Phanaerochaete chysosporium* from a binary metal system- kinetics. *Water SA*. 27(1): 15-19.
- Coral, M.N., Korkmaz, H., Arıkan, B., Coral, G. 2005. Plasmid mediated heavy metal resistance in *Enterobacter* spp. Isolated from Sofulu landfill, in Adana, Turkey. *Annals of Microbiology*. 55(3): 175-179.
- Dekhil, A.B., Hannachi, Y., Ghorbel, A., Boubaker, T. 2011. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using dried marine green macroalga (*Caulerpa racemosa*). *International Journal of Environmental Research*. 5(3): 725-732.
- Divband, L., Boroomand-Nasab, S., Behzad, M., Abedi-Koupai, J. 2013. Efficiency of Cedar (*Zizyphus spinachristi*) leaf and its fly ash in removing cadmium (II) from water by batch adsorption. *Journal of Sciences and Technology of Agriculture and Natural Resources*. 17(65): 125-137. (in Persian)
- Esmaili, A., Beyrami, P., Roustaeian, A.H, Ghasemi, S., Asadian, F., Sohrabpour, J. 2008. Biosorption of Nickel (II) from aqueous solutions by marine red alga *Gracilaria corticata*. *Journal of Medicinal Plants*. 7(26): 45-52. (in Persian)
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Beolchini, F., Dovi, V., Veglio, F. 2001. Cadmium and copper biosorption on *Sphaerotilus natans*: influence of pH and biomass concentration on the biosorption modeling. *Hydrometallurgy*. 60: 129-141.
- Freundlich, H.M. 1906. Uber die adsorption in lasungen. *Zeitschrift fur physikalische chemie*. 57(A): 385- 470.
- Gadd, G.M. 1990. Fungi and yeasts for metal accumulation. In: Ehrlich, H. (ed.). *Microbial Mineral Recovery*. Brierley, C.L. pp. 249-275.
- Ganjian Khenari, A., Shakouri, M., Ghelichi, A., Ghasemnejad, M., Ganjian Khenari, F., Khsravi, M., Farabi, M.V. 2014. Effect of the various sodium bicarbonate (NaHCO₃) concentrations on the growth of micro-algae (*Scenedesmus* sp.) in the TMRL (AG) culture medium. *Journal of Fisheries*. 4(28): 85-92. (in Persian)
- Gavrilescu, M. 2004. Removal of heavy metals from environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*. 4(3): 219-232.
- Gouyal, N., Jain, S.C., Banerjee, U.C. 2003. Comparative studies on the microbial adsorption of hearymetals. *Advances in Environmental Research*. 7: 311-9.

- Hadilam, M.M., Afra, A., Yousefi, H. 2013. Effect of cellulose nanofibers on the properties of bagasse paper. *Journal of forest and wood product*. Iranian Journal of Natural Recources. 6: 351-366.
- Ho, Y.S., Chiang, C.C. 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption*. 7: 139-147.
- Ho, Y.S., Wase, D.A., Forster, C.F. 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environment Technology*. 17: 71-77.
- Hoseinzadeh, E., Rahmanie, A.R. 2014. Evaluation of cadmium removal efficiency from aqueous solution by activated carbon derived from scrap tire. *Koomesh*. 15(4): 557-566. (in Persian)
- Kiarostami, V., Ahmadi, J., Saremi, E., Hosseinpour, M. 2013. Remove of Pb (II) ions from aqueous solutions using Fe₂O₃-CuO magnetic nanocomposite. *Journal of Applied Researches in Chemeistry*. 7(3): 83-90. (in Persian)
- Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S.J., Sepehr, S. 2002. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. *Journal of Hazardous Materials*. B92: 253-262.
- Jamali-Armandi, H., shamohamadi-Heidari, Z. 2010. Effect of concentration on efficiency and adsorption equilibrium time of lead from aqueous solution by rice husk adsorbent. *Journal of Environmental Science and Technolgy*. 12(1): 51-62. (in Persian)
- Lagergren, S. 1898. About the theory so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 24(4): 1- 39.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 38(11): 2221- 2295.
- Li, QZ., Chai, L.Y., Yang, Z.H., Wang, Q.W. 2009. Kinetics and thermodynamics of Pb (II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions. *Applied Surface Science*. 255: 4298-4303.
- Malakootian, M., Toolabi, A., Moussavi, S.G., Ahmadian, M. 2011. Equilibrium and kinetic modeling of heavy metals biosorption from three different real industrial wastewaters onto *Ulothrix Zonata* algae. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 5(12): 1030-1037.
- Mehta, S.K., Gaur, J.P. 2005. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical Reviews Biotechnology*. 25: 113-152.
- Miller, W.E., Greene, J.C., 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., Moeini, E., 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.
- Naghizade, S., Esmaili, A. 2014. Biosorption of lead from milk by naoh_treated orange peel. *Iranian Journal of Food Science and Technology*. 11(43):79-89. (in Persian)
- Nirmal Kumar, J.I., Oommen, C., Kumar, R.N. 2009. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by green marine macroalgae from Okha Port, Gulf of Kutch, India. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*. 6 (3): 317-323.
- Ofomaja, A.E. 2010. Intra particle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource Technology*. 101: 5868-5876.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S., Marhaba, T.F. 2006. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*. 97: 2321--2329.
- Rabani, P., Abdol-Ali, A., Montazer-Rahmati, M.M., Keshtkar, A.R., Dabagh, R. 2009. Biosorption of Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solution by raw and pre-treated *Cystoseira Indica* algae. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. 43(1): 37-45. (in Persian)
- Ramavandi, B., Leili, M. 2014. Efficiency of shrimp shell to remove methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Health and Hygiene*. 5(4): 310-325. (in Persian)
- Ribeiro, R.F.L., Magalhaes, S.M.S., Barbosa, F.A.R., Nascentes, C.C., Campos, I.C., Moreas, D.C. 2010. Evaluation of the potential of microalgae *Microcystis novacekii* in the removal of Pb²⁺ from an aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*.179: 947-953.
- Richmond, A. 2004. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. Blackwell Publishing, UK. 566 p.

- Safargholitabar, S. 2011. Bioremediation of heavy metal (Ni, V) in tarball in intertidal zone of khark island. M.Sc thesis. Islamic Azad University North Tehran Branch. 135 p. (in Persian)
- Seker, A., Shahwan, T., Eroglu, A.E., Yilmaz, S., Demirel, Z., Conk Dalay, M. 2008. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*. Journal of Hazardous Materials. 154: 973-980.
- Skountzon, P., Soupioni, M. 2003. Lead (II) up take during baker's yeast production by aerobic fermentation of molasses. Process Biochemistry. 38: 1479-14782.
- Soares, E.V., Coninck, G.D.E., Fernonda, M.V.M. 2002. Use of *Sacharomyces cerevisiae* for cu^{2+} removal from solution: the advantages of using a flocculent strain. Biotechnology Letters. 24: 663-666.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions. A review. Bioresource Technology. 99: 6017-6027.
- Taty, V.C., Costodes Fauduet, H., Porte, C., Abedi-Koupai, J. 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.
- Tunali, S.C., Abuk, A., Akar, T. 2006. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. Chemical Engineering Journal. 115: 203-211.
- Tfezos, M. 2007. Biological removal of ions: principles and application. Advanced Materials Research. 20-21: 589-596.
- Veglio, F., Beolchini, F. 1997. Removal of metal by biosorption: a review. Hydrometallurgy. 44: 301-16.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M. 2004. Copper removal from aqueous solution by marine green alga *Ulva eticulata*. Electronic Journal of Biotechnology. 7(1): 61-71.
- Volesky, B. 1990. Bio sorption and biosorbents. In:volesky. Editor. Bio sorption of heavy metals. Florida: CRC press. p. 3-5. B.
- Woodard, F. 2006. Industrial waste treatment handbook. Woburn: Butterworth-Heinemann. 461 p.
- Zavvar-Mousavi, H., Lotfi, Z. 2012. Adsorption of heavy metal ions on olive leaves: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Applied Chemistry. 7(23): 49-56.
- Zulkali, M.M.D., Ahmad, A.L., Norulakmal, N.H. 2009. *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution. Bioresource Technology. 97: 21-25.