

حذف فلزات سنگین با استفاده از میکروجلبک غیر زنده

اصغر علیزاده داخل^۱

^۱ گروه شیمی و مهندسی شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

Alizadeh@iaurasht.ac.ir

چکیده

توسعه فعالیتهای صنعتی سبب افزایش تولید آلاینده های مختلف آب شده است که فلزات سنگین بدلیل سمی بودن و اثرات مخرب زیست محیطی از جمله مهمترین آنها هستند. جذب زیستی یک فناوری امیدوار کننده و دوستدار محیط زیست است که استفاده از آن در کاربردهای مختلف تصفیه فاضلاب در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. از بین جاذبههای زیستی، میکروجلبکها به دلیل بازده جذب بالا، در دسترس و به صرفه بودن از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. در این تحقیق با توجه به مزیت های استفاده از میکروجلبک های غیر زنده، استفاده از آنها به عنوان جاذب زیستی برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر عوامل مختلف از جمله موثر عوامل مرتبط با زیست توده و نیز شرایط فرآیندی (pH محلول، مقدار دوز جاذب، زمان تماس، دما، ارتفاع بستر جاذب زیستی، دبی جریان پساب حاوی فلزات سنگین و غلظت اولیه یون های فلزات سنگین) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین مکانیسمهای جذب زیستی یونهای فلزات سنگین در میکروجلبکها و مدلهای تعادلی و سینتیکی مختلف برای توصیف و مدلسازی فرآیند جذب فلزات سنگین توسط ریزجلبکها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. این مطالعه نشان می دهد که ریزجلبکها جاذبههای زیستی موثری و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین از فاضلابهای صنعتی هستند و با توجه به قابلیت پیش بینی آنها با معادلات ریاضی ساده تعادلی و سینتیکی، برای کاربرد در مقیاس های بزرگ در فرآیندهای پیوسته مناسب هستند.

کلید واژه ها: میکروجلبک، جذب سطحی، فلزات سنگین، فاضلاب.

Removal of heavy metals using nonliving Microalgae

Asgar Alizadehdakhel¹

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Rasht branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran

Alizadeh@iaurasht.ac.ir

Abstract

The development of industrial activities has led to an increase in the production of various water pollutants, which heavy metals due to their toxicity and environmental destructive effects are of the most important ones. Biosorption is a promising and eco-friendly technology that recently has become a research topic of great interest for many wastewater treatment applications. Among different types of biosorbents, microalgae, due to its high uptake capacity, availability and cost efficiency is of particular importance. In this paper, considering the advantages of using non-living microalgae, their use as biosorbents to remove heavy metals from aqueous solutions has been studied. The influence of various factors such as the factors related to biomass and also process conditions (pH, biosorbent dose, contact time, temperature, height of adsorption bed, flow rate of effluent containing heavy metals and initial concentrations of heavy metal ions) were investigated. The mechanisms of biological absorption of heavy metal ions into microalgae and different equilibrium and kinetic models for describing and modeling this have been discussed. This study shows that microorganisms are good bioactive adsorbents for the removal of heavy metals from industrial wastewater and are suitable for large-scale applications in continuous processes, due to their predictive ability with simple equilibrium and kinetic equations.

Keywords: Microalgae, Adsorption, Heavy Metals, Waste Water

مقدمه

برای استفاده از میکروجلبکها به عنوان جاذب های زیستی، مخصوصاً برای حذف فلزات سنگین از محیطهای آبی انجام شده است^{۱۱}. دیرباز و روستا^{۱۲} مطالعه ای بر روی سینتیک و ترمودینامیک جذب زیستی کادمیوم توسط میکروجلبک پاراکلورلا انجام دادند. آنها مشاهده کردند که ظرفیت جذب این میکروجلبک در دمای ۳۰°C و pH برابر ۰٫۷، ۹۰/۷۲mg/g است که بین ۵/۵ تا ۳ برابر دیگر جاذبهای مطالعه شده است. فونگو و همکارانش^{۱۳} مروری بر طراحی های مختلف و کاربردهای فتوبیوراكتورها بر پایه میکروجلبک برای تصفیه آلاینده ها ارائه دادند. آنها در مقاله مروری خود علاوه بر جمع بندی پیشرفت های انجام شده در زمینه حذف آلاینده ها به کمک میکروجلبک ها، چشم اندازی از آینده استفاده از فتوبیوراكتورها در این زمینه ارائه نمودند. موریرا و همکاران^{۱۴} حذف زیستی فلز مس با استفاده از میکروجلبک پیرنویدوزا را با آزمایشات طراحی شده به روش فاکتوریال باکس-بنکن مورد بررسی قرار دادند. طیف های مادون قرمز بدست آمده، مکانیسمی را پیشنهاد کرد که با تغییرات انتالپی و پارامترهای حاصل از ایزوترمهای تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ تایید شد. آنها حذف ۸۳/۱۴٪ را در شرایط بهینه ۳۳/۶ pH، غلظت ۵ میلیگرم در لیتر یون فلزی و دوز ۱/۲۸ گرم در لیتر جاذب گزارش نمودند. اشفق احمد و همکاران^{۱۵} جذب زیستی یونهای آهن (II)، منگنز (II) و روی (II) از محلولهای آبی توسط توده زیستی میکروجلبک کلورلا وولگاریس آزاد و تثبیت شده بر روی آلژینات کلسیم و عوامل تاثیر گذار بر این فرآیند را به صورت آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بررسی های آنها نشان داد که جذب بیولوژیکی تمام یونهای فلزی آزمایش شده توسط سلولهای آزاد و تثبیت شده بر روی آلژینات کلسیم، خودبخودی، گرمایز و اقتصادی می باشد. ساودرا و همکاران^{۱۶} یک مطالعه مقایسه ای بر روی حذف عناصر سمی آرسنیک، بور، مس، منگنز و روی از محلولهای شامل یونهای فلزی تکی و مخلوط یونهای

آلودگی آب با آلاینده های مختلف مانند مواد مغذی، فلزات، شبه فلزات، آفت کش ها، داروها و سایر آلودگی های آلی پایدار، تبدیل به یک نگرانی عمده در سراسر جهان شده است^۱. از انواع مختلف آلاینده های آب، فلزات سنگین به علت سمیت، پایداری، مقاومت در برابر تخریب زیست محیطی و انباشت درازمدت در زنجیره غذایی از جمله خطرناک ترین آنها هستند^۲. با وجود اثرات منفی زیست محیطی، فلزات سنگین همچنان به طور عمده و به عنوان مواد اصلی و مهم در صنایع مختلف مانند معدن، پوشش، ذوب، پلاستیک، پارچه، نقاشی و غیره مورد استفاده قرار می گیرند^۳. بنابراین حذف فلزات سنگین از فاضلابهای صنعتی برای کاهش تاثیر آنها بر محیط زیست ضروری است. همچنین جداسازی فلزات سنگین از فاضلابها به دلیل قیمت بالای این فلزات به لحاظ اقتصادی نیز می تواند دارای اهمیت باشد. روش های متداول حذف فلزات سنگین از فاضلاب عبارتند از: انعقاد و ترسیب شیمیایی^۴، تبادل یونی^۵، فرآیندهای غشائی^۶، تکنیک های الکتروشیمیایی^۷ و جذب بر روی کربن فعال و پسماندهای گیاهی^{۸،۹}. انتخاب یک روش تصفیه خاص به عوامل مختلفی بستگی دارد مانند نوع و غلظت فلزات سنگین، همگن و یا ناهمگن بودن پساب، درصد حذف مورد نیاز و نیز هزینه فرایند تصفیه^{۱۰}. در سال های اخیر، جذب بیولوژیکی به یک روش جایگزین امیدوار کننده برای تصفیه فاضلاب تبدیل شده است. مزایای استفاده از این روش عبارتند از: ظرفیت جذب بالا، بهره وری اقتصادی (به ویژه هنگامی که جاذب زیستی بتواند بازیافت شود و فلزات سنگین برای استفاده مجدد مورد استفاده قرار گیرند)، قابلیت استفاده در گستره وسیع تغییرات شرایط عملیاتی، راندمان بالا در پساب رقیق شده و سازگاری زیست محیطی. استفاده از میکروجلبکها برای حذف فلزات سنگین از فاضلابها از بیش از ۴۰ سال پیش مورد توجه قرار گرفته است و مطالعات زیادی

دلیل که: زیست توده مرده را می توان در دمای اتاق و به مدت طولانی ذخیره و نگهداری نمود، سمیت فلزات سنگین موجود در فاضلاب بر آنها اثر نمی گذارد، میکروجلبکهای غیر زنده دارای ظرفیت جذب پذیری قابل مقایسه یا حتی بالاتر از میکروجلبکهای زنده هستند و قابلیت جذب آنها را می توان با روش های مختلف شیمیایی به طور قابل توجهی بهبود داد. در این تحقیق، استفاده بالقوه میکروجلبکهای غیر زنده برای تصفیه زیستی پساب های حاوی یون های فلزات سنگین بررسی شده است و عوامل موثر بر فرایند جذب فلزات سنگین توسط میکرو جلبکها، ایزوترمها و مدل های سینتیکی ارائه شده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

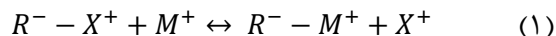
در این مقاله پژوهش های انجام شده در زمینه استفاده از میکروجلبکها برای حذف فلزات سنگین از پسابها از سال ۱۹۷۷ تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته است. خصوصیات اصلی میکروجلبکها که سبب ظرفیت بالای جذب یونهای فلزات سنگین در آنها می گردد بررسی شده و مکانیسم های جذب بیولوژیکی، ایزوترمهای تعادلی و سینتیک جذب فلزات بر روی میکروجلبک ها مرور شده است. همچنین چگونگی تاثیر پارامترهای عملیاتی بر روی کارایی جذب فلزات سنگین توسط میکروجلبکها و شرایط فرآیندی گزارش شده برای جذب بهینه یونهای فلزات سنگین بر روی ریزجلبکها مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

ویژگیهای میکروجلبک ها

میکروجلبکها به عنوان موجودات فتوسنتز میکروسکوپی محسوب می شوند که در تمام محیط های آبی (آب شیرین و آب شور) یافت شوند و کشت آنها در محیط های بسته و فضای باز امکانپذیر است. اندازه میکروجلبکها می تواند از چند میکرومتر تا چند صد میکرومتر باشد. معیارهای مختلفی برای طبقه بندی میکروجلبکها می تواند مورد استفاده قرار گیرد از جمله رنگدانه آنها، چرخه عمر یا ساختار سلولی اولیه. با در نظر گرفتن فراوانی آنها، مهم ترین انواع میکروجلبکها عبارتند از: دیاتوم ها (Bacillariophyceae)، میکروجلبک سبز

فلزی توسط چهار گونه میکروجلبک سبز مختلف انجام دادند. نتایج آنها علاوه بر تایید میکروجلبکها به عنوان جاذبهایی کارا و اقتصادی برای حذف فلزات سنگین، نشان داد که وجود یونهای فلزات دیگر به شدت بر روی میزان حذف یونهای فلزی توسط میکروجلبکها تاثیر گذار است. اریکو و همکاران^{۱۷} اثر یون فلز روی بر رشد و متابولیسم فتوسنتز میکروجلبک بوتریوکوکوس براونی و نیز توانایی این میکرو جلبک در حذف یون فلزی از محلولهای آبی را مورد مطالعه قرار دادند. آنها غلظتهای ۰ تا ۸۰ میلی گرم در لیتر از یون فلزی را مطالعه کردند و مشاهده نمودند که افزایش غلظت یون فلز روی در محلول به صورت قابل ملاحظه ای از رشد میکروجلبک می - کاهد. همچنین ظرفیت جذب فلز در بازه زمانی ۲۰۰ روزه ۳/۴ گرم به ازای گرم جاذب بدست آمد. در پژوهش دیگری پرادهان و همکاران^{۱۸} حذف کروم شش ظرفیتی را با استفاده از میکروجلبک سندسموس مورد مطالعه قرار دادند. آنها عوامل موثر بر این فرآیند، از جمله pH اولیه، زمان تماس، غلظت اولیه یون فلزی، دوز جاذب، اندازه ذرات و دما را مورد بررسی قرار دادند و حذف موثر کروم شش ظرفیتی با بیشینه ۹۲٪/۸۹ را گزارش نمودند. آنها همچنین با بررسی طیف های FTIR گرفته شده از میکرو جلبک مورد استفاده، وجود گروههای عاملی آلدئید، آمید، کربوکسیلیک اسید، فسفات و هالید را در این فرآیند موثر دانستند. آنها در مورد مکانیسم جذب به این نتیجه رسیدند که حذف با جذب سطحی آنیونی و به دنبال آن سینتیک شبه درجه اول انجام می شود. همچنین داده های خاص بر ایزوترمهای جذب لانگمویر و فروندلیچ تطابق داشت.

گرچه میکروجلبکها ی زنده قابلیت های امیدوار کننده ای در فرآیند حذف فلزات سنگین از انواع مختلف فاضلاب نشان داده اند، استفاده از آنها توسط عوامل مختلفی که بر رشد آنها تأثیر می گذارد (pH فاضلاب، غلظت فلزات سنگین در فاضلاب و غیره) محدود می شود و می تواند کارایی فرآیند تصفیه را به شدت تحت تاثیر قرار دهد. از این نظر، میکروجلبکهای غیر زنده برای کاربردی صنعتی اقتصادی تر هستند، عمدتاً به این



که در آن R^{-} گروه عاملی سطح میکروجلبک، X^{+} یون فلزی متحرک و M^{+} یون فلز سنگین موجود در محلول آبی است.

مکانیسم تشکیل کمپلکس شامل تشکیل یک کمپلکس روی سطح سلول، بین یونهای فلز سنگین موجود در محلول و یک گروه عاملی میکروجلبک است. به عنوان مثال در یک تحقیق نشان داده است که جذب یونهای $Cu(II)$ بر *Chlorella vulgaris* بوسیله یک مکانیسم تشکیل کمپلکس صورت می‌گیرد که در آن پیوندهای داتیو بین یون های فلزی و گروه های آمینو و کربوکسیل پلی ساکارید دیواره سلولی میکروجلبک تشکیل می شود ^{۲۳}.

ته‌نشینی میکروسکوپی زمانیکه pH محلول در جذب زیستی به شدت افزایش یابد و/یا غلظت یونهای فلزی در محلول آبی به سطح اشباع افزایش یابد، اتفاق می افتد. در این حالت، فلزات سنگین محلول آبی می تواند رسوب نماید و رسوبات میکروسکوپی حاصل بر روی سطح جاذب زیستی نشست می نماید.

عوامل موثر بر جذب زیستی فلزات سنگین بر روی

میکروجلبکها

در مورد میکروجلبکها، مهمترین عوامل تاثیرگذار بر عملکرد بیولوژیکی آنها در فرآیند حذف را می توان به دو دسته تقسیم کرد: (۱) عوامل زیست توده مانند محیط رشد، خصوصیات سطحی خاص میکروجلبک و پیش درمان سلول ها. (۲) عوامل فرایند مانند pH اولیه محلول آبی، غلظت جاذب زیستی، زمان تماس، دما، روش آزمایش، ارتفاع بستر، شدت جریان محلول و غلظت فلزات سنگین ^{۲۴}. شرایط رشد و پرورش می تواند عملکرد بیولوژیکی میکروجلبکها را تحت تاثیر قرار دهد. با اینکه داده های گزارش شده در مقالات نشان می دهد که میکروجلبکهای رشد داده شده در محیط شور نسبت به میکروجلبکهای آب شیرین حاوی مقادیر بالاتری از پلی ساکاریدها هستند، کارایی آنها در فرایند جذب بیولوژیکی

(Chlorophyceae) و میکروجلبک طلایی

(Chrysophyceae) ^{۱۹}. تفاوت بین این گونه جلبک های دریایی عمدتاً در ساختار دیواره های سلولی است، جایی که جذب یون های فلزات سنگین رخ می دهد. دیواره سلولی میکروجلبکها به طور کلی حاوی مقادیر قابل توجهی نشاسته و گلیکوژن، همچنین سلولز، همی سلولز و پلی ساکارید است ^{۲۰}، ^{۲۱} این ترکیبات حاوی گروه های فعال واکنش پذیر متعددی هستند (مثلا آمینو، هیدروکسیل، کربوکسیل، سولفات و غیره) که می توانند در اتصال شیمیایی با یون های فلزی دخیل بوده و عامل اصلی پتانسل جذب بیولوژیکی بسیار خوب میکروجلبکها شناخته می شوند.

مکانیسم حذف فلزات سنگین توسط میکرو جلبکها

معمولاً فرایندهای جذب بسیار پیچیده هستند و مکانیسم جذب فلز شامل ترکیبی از مکانیسم های مختلف ابتدایی مانند برخوردهای الکترواستاتیک، تبادل یون، تشکیل کمپلکس، جذب با تشکیل کی لیت، ته نشینی میکرو و غیره است که به صورت همزمان یا به طور متوالی رخ می دهند ^{۲۲}. مکانیسم ابتدایی فرآیند جذب بیولوژیکی را می توان به دو دسته جذب بیولوژیکی شیمیایی و جذب بیولوژیکی فیزیکی تقسیم کرد. همانطور که از اسم آنها پیداست، دسته اول شامل واکنش شیمیایی و در دسته دوم جذب یون های فلزی بواسطه نیروهای واندروالس یا نیروهای جاذبه الکترواستاتیک رخ می دهد. تبادل یون، تشکیل کمپلکس و ته نشینی میکروسکوپی اصلی ترین مکانیسمهای جذب فلزات سنگین توسط میکروجلبکها هستند.

تعاملات ابتدایی در مکانیسم مبادله یون می تواند از نیروهای الکترواستاتیکی یا واندروالس تا پیوندهای شیمیایی (یونی یا کووالانسی) باشد. به طور کلی میکروجلبکها در ساختار خود دارای یونهای فلزی متحرک مانند K^{+} ، Na^{+} ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} و ... هستند که به گروههای عاملی میکروجلبک متصل هستند. در فرایند جذب زیستی، این یونهای فلزی متحرک طبق واکنش زیر با یون فلزات سنگین مبادله می شوند:

گذاشت و فرایند تصفیه زیستی با کارایی پایین برای کاربردهای صنعتی قابل استفاده نخواهد بود. زمان تماس نیز نقش مهمی در تضمین کارایی فرایند جذب بیولوژیک دارد. مقدار نامناسب این پارامتر می تواند به طور قابل توجهی استفاده عملی و صنعتی یک فرایند جذب بیولوژیکی را محدود کند، حتی اگر کارایی آن در حذف یون های سنگین فلزات بالا باشد. میزان جذب یون های فلزات سنگین بر روی میکروجلبک با افزایش زمان تماس افزایش می یابد و فرآیند جذب معمولاً در بازه زمانی حدود ۱۸۰ دقیقه به تعادل می رسد (جدول ۱). اهمیت تأثیر دما در مورد جاذبهای زیستی میکروجلبک، برای توصیف ترمودینامیکی فرایند جذب مهم تر از افزایش کارایی جذب فلزات سنگین است. مطالعات بسیاری نشان داده است که افزایش یا کاهش درجه حرارت (حتی تا ۴۰ درجه سانتیگراد) تأثیر اندکی را در میزان جذب میکروجلبک سبب می گرد. سیستم های ناپیوسته معمولاً فقط برای تصفیه زیستی حجمهای کم فاضلاب مناسب هستند و برای مقیاسهای بزرگتر لازم است از سیستم های پیوسته استفاده شود که در آنها جاذبهای زیستی در چندین چرخه جذب و واجذب (بازیابی) مورد بهره برداری قرار می-گیرند. با این حال، لازم به ذکر است که استفاده از میکروجلبکها در سیستم های مداوم دارای یک عیب مهم است و آن مسدود شدن ستون، به دلیل اندازه کوچک ذرات جاذب زیستی می باشد. بنابراین، برای اطمینان از شدت جریان کافی فاضلاب از درون ستون، در تحقیقات بسیاری، بی حرکت سازی میکروجلبکها در ماتریس های مختلف پیشنهاد شده است که این کار باعث افزایش مقاومت مکانیکی، اندازه ذرات و مقاومت در برابر مواد شیمیایی موجود در فاضلاب می شود ۳۲. با توجه به نتایج گزارش شده در مقالات در سیستم های پیوسته، ظرفیت جذب فلز و زمان رخنه (breakthrough time) با افزایش ارتفاع بستر، که به معنی افزایش سطح کل جاذب سطحی است، افزایش می یابد. ظرفیت جذب فلز در طی جذب با افزایش غلظت اولیه فلز در محلول کاهش می یابد، زیرا جاذب زیستی در غلظت بالا

در بازه وسیعی تغییر می کند. همچنین نشان داده شد که میکروجلبکهایی که دارای تعداد زیادی گروه های عاملی در دسترس بر روی سطح خود هستند، ویژگی های جذب زیستی بهتری را نشان می دهند. البته این امر به ماهیت میکروجلبک و پیش تیمار سلول های زیست توده قبل از استفاده به عنوان جاذب زیستی نیز بستگی دارد. به طور معمول برای بدست آوردن جاذب زیستی خام، زیست توده میکروجلبک با سرعتهای مختلف و نیز در بازه های زمانی مختلف با سانتریفیوژ جداسازی می شود. این زیست توده پس از آن پیش تیمار می شود. در اغلب موارد پیش تیمار شامل خشک کردن زیست توده است تا به سهولت و برای مدت زمان طولانی تری قابل نگهداری باشد. عوامل اصلی فرایند که بر عملکرد بیولوژیکی میکروجلبکها ها تأثیر می گذارند و باید بهینه سازی شوند برای سیستم ناپیوسته عبارتند از pH محلول، مقدار دوز جاذب، زمان تماس و دما. این عوامل برای فرآیند پیوسته عبارتند از: pH محلول، ارتفاع بستر جاذب زیستی، دبی جریان پساب حاوی فلزات سنگین و غلظت اولیه یون های فلزات سنگین. خلاصه ای از شرایط بهینه فرآیندی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب با میکروجلبکها در جدول ۱ ارائه شده است. pH محلول یکی از مهمترین پارامترهای تجربی است که نه تنها بر خصوصیات و حلالیت یونهای فلزات سنگین تأثیر می گذارد، بلکه میزان جدایی و گسسته شدن گروه های عاملی که به عنوان سایت های جذب در نظر گرفته می شوند (مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، کربنیل، آمینو و غیره) را از سطوح جاذب زیستی تحت تأثیر قرار می دهد ۲۵. دوز جاذب زیستی یکی دیگر از پارامترهایی است که باید به منظور اطمینان از بهره وری اقتصادی و محیط زیستی فرآیند تصفیه زیستی بهینه سازی شود. استفاده از مقادیر زیاد جاذب زیستی نه تنها باعث افزایش هزینه فرآیند جذب زیستی می شود بلکه مقدار زیادی از پسماند آلوده به فلزات سنگین را بر جا خواهد که تأثیر منفی بر محیط زیست دارد. از سوی دیگر، استفاده از مقادیر بسیار کم میکروجلبکها به طور قابل توجهی بر کارایی جذب بیولوژیکی تأثیر خواهد

جدول ۱- شرایط بهینه حذف فلزات سنگین با استفاده از میکروجلبکها

مرجع	دما	دوز جاذب (گرم در لیتر)	زمان تماس (دقیقه)	pH	فلز سنگین مورد بررسی	میکروجلبک مورد بررسی
۲۶	۲۶°C	۰/۱	۷۰	۳-۲	Au(III)	Chlamydomonas reinhardtii
۲۷	دمای ثابت ۲۵°C	۱	۲۴۰	۲	Cr(VI)	Chlorella vulgaris
۲۸	دمای محیط	۰/۲	۶۰	۷-۶ ۵-۴	Ra ^{۲۲۶} و U ^{۲۳۸}	Cyanophyta و Chlorophyta
۲۹	۲۶°C	۲	۹۰	۸	Cd ^{۲+}	Spirulina platensis
۳۰	دمای محیط	۰/۰۳	۶۰	۷-۵	Cu(II)	Scenedesmus obliquus
۳۱	دمای محیط	۰/۲	۶۰	۵	Cd(II) و Pb(II)	Scenedesmus quadricauda

(L) Qm حداکثر ظرفیت جذب فلز سنگین بر روی جاذب (mg / g)، و KL ثابت لانگمویر (L / mg) است و به انرژی آزاد جذب بیولوژیک مرتبط است ۳۵. پارامترهای Qm و KL به ترتیب از روی عرض از مبدا و شیب نمودار خطی Ce/Qe بر حسب Ce قابل محاسبه است. مدل فروندلیچ یک مدل تجربی است که می تواند برای توصیف فرآیند جذب زیستی بر روی سطوح ناهمگن یا سطوحی که دارای سایتیهای با خصوصیات متفاوت هستند به کار رود. در این مدل که با رابطه ریاضی زیر بیان می گردد، فرض می شود که سایتیهای با قدرت پیوندی یا اتصال قویتر زودتر اشغال می شوند و قدرت پیوندی با افزایش سایتیهای اشغال شده کاهش می یابد:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

در این رابطه K_f ثابت فروندلیچ مربوط به ظرفیت جذب بیولوژیکی است و n یک پارامتر تجربی مربوط به شدت جذب زیستی است و به ناهمگونی سطح جاذب مرتبط می شود. K_f و n را می توان به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی Q_e بر حسب log C_e بدست آورد. مقادیر پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بدست آمده برای جذب برخی از فلزات سنگین بر روی جاذب میکروجلبک در جدول ۲ خلاصه شده است.

سریعتر اشباع می شود. به همین دلیل، برای کاربردهای عملی باید مقادیر بهینه ای برای هر یک از این پارامترها تعیین شود.

ایزوترمهای تعادلی توصیف کننده فرآیند جذب بیولوژیکی

مدل های ریاضی زیادی برای توصیف تعادل در فرآیندهای جذب زیستی ارائه شده است، اما مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بیش از همه مورد استفاده قرار می گیرد ۳۳، ۳۴. مدل لانگمویر برای جذب فلزات سنگین بر روی میکروجلبکها بر سه فرضیه اصلی استوار است: (۱) فرآیند جذب زیستی تا زمانی اتفاق می افتد که یونهای فلزات سنگین یک پوشش یکنواخت روی سطح بیرونی جاذب زیستی میکروجلبک ایجاد کنند (۲) سطح جاذب زیستی میکروجلبک را می توان یکنواخت در نظر گرفت و تمام سایت های اتصال از موقعیت یکسانی برخوردار هستند (۳) هر فلز سنگین از محلول آبی با یک سایت اتصال متناظر از سطح میکروجلبک برهم کنش دارد و این فرآیند مستقل از درجه اشغال سایت ها است. این ایزوترم با رابطه زیر بیان می شود:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L C_e}{1 + [K_L C_e]} \quad (2)$$

که در آن Q_e جذب تعادلی فلز سنگین بر روی جاذب زیستی (mg / g)، C_e غلظت تعادلی فلز سنگین در محلول (mg /

جدول ۲- ثابتهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب فلزات سنگین توسط میکروجلبکها

ثابت‌های ایزوترم لانگمویر					
مرجع	KL (g/L)	Qm, (mg/g)	R ^۲	فلز سنگین مورد بررسی	میکروجلبک مورد بررسی
۲۶	۰/۰۰۰۱۳	۹۲/۷۶	۱/۰۰	Au(III)	Tetradesmus obliquus
۳۶	۴/۲۲۲	۱۳/۱۵۷	۰/۹۷۵	Cd(II)	Chlorella vulgaris
	۰/۸۹۲	۲۰/۰۰۰	۰/۸۵۹	Pb(II)	
۳۷	۰/۰۷۱۴	۰/۶۷۲	۰/۶۶۸	Co (II)	Scenedesmus dimorphus
۲۷	۰/۰۷۲	۱۶۱/۴۱	۰/۵۴۷۱	Cr(VI)	Chlorella vulgaris
۲۹	-	-	۰/۹۱۶	Cd ^{۲+}	Spirulina platensis
۳۱	۰/۰۷	۱۳۵/۱۳	۰/۹۹۶	Cd(II)	Scenedesmus quadricauda
	۰/۰۳	۳۳۳/۳۳	۰/۹۸۳	Pb(II)	

ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ					
مرجع	۱/n	Kf (g/L)	R ^۲	فلز سنگین مورد بررسی	میکروجلبک مورد بررسی
۲۶	۰/۰۲۷	۶۹/۷۴	۰/۷۸	Au(III)	Tetradesmus obliquus
۳۸	۰/۲۹۳	۸/۹۵۳	۰/۹۸۱	Cd(II)	Chlorella vulgaris
	۰/۶۶۶	۸/۵۷۰	۰/۹۳۳	Pb(II)	
۳۶	۰/۹۹۶	۰/۱۳۶	۰/۹۹۸۱	Co (II)	Scenedesmus dimorphus
۲۷	۰/۸۳۳	۸/۵	۰/۹۴۶۵	Cr(VI)	Chlorella vulgaris
۲۹	-	-	۰/۸۱۹	Cd ^{۲+}	Spirulina platensis
۳۱	۰/۴۹۸	۱۰/۰۶	۰/۸۰۷	Cd(II)	Scenedesmus quadricauda
	۰/۷۰۴	۱۰/۰۱	۰/۸۴۰	Pb(II)	

های اشغال نشده است و شکل خطی آن را می توان به صورت زیر نوشت^{۳۸}:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (۴)$$

که Q_e و Q_t مقادیر یونهای فلزی باقی مانده در جاذب زیستی میکروجلبک به ترتیب در تعادل و در زمان t (mg/g) و k_1 ثابت مدل سینتیکی شبه درجه اول (۱/min) است. مدل سینتیکی شبه درجه دوم بر اساس این واقعیت است که یونهای فلزی جایگزین یونهای قلیایی خاکی سایت های جذب میکروجلبک می شوند و بنابراین با توجه به سایت های جذب،

مدلسازی سینتیک جذب فلزات سنگین بر روی میکروجلبکها

پراکاربردترین مدل‌های سینتیک ارائه شده برای توصیف مکانیزم جذب یون های فلزی از محلول های آبی بر روی میکروجلبکهای مختلف و تبادل یون های فلزی به سطح جاذب زیستی مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند. مدل سینتیک شبه درجه اول، فرض می کند که میزان اشغال سایت های جذب پذیر متناسب با تعداد سایت

بالای یون های فلزات سنگین، اثبات شده است^{۳۳}. تهنشینی میکروسکوپی می تواند بسته به ماهیت میکروجلبک و یا مستقل از آن رخ دهد و می تواند باعث تحریف نتایج حاصل از جذب بیولوژیکی و جلوگیری از تعیین میزان جذب یون های فلزی شود^{۴۱}. گرچه از فرآیندهایی مانند آهکی کردن^{۴۲} و تبدیل کردن به کربن فعال^{۴۳} نیز برای افزایش ظرفیت جذب میکروجلبکها استفاده می شود، در صورتیکه پیش تیمار میکروجلبک فقط با خشک کردن در دمای ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد (معمولاً در بازه زمانی ۱۲ تا ۲۴ ساعت) انجام شود، زیست توده تجزیه و تخریب نمی شود و گروه های عاملی سطح آن تغییر نمی کنند. مطالعات بسیاری نشان داده اند که مقادیر pH در محدوده ۲ تا ۸ منجر به افزایش ظرفیت جذب اکثر فلزات سنگین توسط میکروجلبک ها می شود. در این محدوده pH، فلزات سنگین دارای حلالیت بالا هستند و در محلول به عنوان یونهای ساده و دارای سمی ترین اثر و بالاترین جذب زیستی هستند. در مقادیر پایین تر pH، ظرفیت جذب میکروجلبک ها به علت رقابت بین پروتون ها و یون های فلزات سنگین برای اتصال به سایت های جاذب زیستی، پایین تر است. در pH بالاتر، یون های سنگین فلزات به صورت هیدروکسید ها رسوب می کنند و تنها مقدار کمی از فلزات سنگین در محلول ها باقی می ماند تا با برهمکنش با گروه های سطحی میکرو جلبک جذب شوند^{۴۴}،^{۴۵}. با توجه به تاثیر ناچیز دما بر ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط میکروجلبکها، توصیه می شود که برای کاربرد در مقیاس بزرگ، جذب فلزات سنگین از محلول های آبی در میکروجلبک در دمای محیط انجام شود، زیرا هزینه های عملیاتی در این حالت کمتر خواهد بود. استفاده از میکروجلبکها برای جذب فلزات سنگین در سیستم های مداوم، تصفیه حجم زیادی از پساب های آبی را تسهیل می کند، با این حال هنوز تحقیقات در زمینه های مرتبط با جذب بیولوژیکی در سیستم های مداوم ادامه دارد. در بررسی ایزوترم های جذب فلزات سنگین بر روی میکروجلبکها، هرچه ضریب K_L حاصل بزرگتر باشد، مطلوبتر است. همچنین در

جذب زیستی یون های فلزی می تواند به عنوان یک واکنش شبهه درجه دوم در نظر گرفته شود^{۳۹}. بیان خطی این مدل با معادله (۵) که در آن k_2 ثابت سرعت مدل جنبشی مرتبه شبه دوم (g.min/mg) است (g mg⁻¹ min) نشان داده می شود:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t \quad (5)$$

تفاوت بین جذب بیولوژیکی شیمیایی و جذب بیولوژیکی فیزیکی به وسیله اندازه گیری تغییرات آنتالپی (ΔH) فرآیند جذب مشخص می شود. این مقدار از روی ایزوترم های جذبی به دست آمده در دماهای مختلف محاسبه می شود. اگر مقدار تغییرات آنتالپی بین ۰/۵ تا ۵ kcal/mol بدست آید، نشان دهنده یک مکانیزم جذب بیولوژیکی فیزیکی است، در حالی که مقدار تغییرات آنتالپی بین ۵ تا ۱۰۰ kcal/mol نشان می دهد که تعاملات شیمیایی در فرایند جذبی غالب هستند. عموماً فرآیند جذب بیولوژیکی در میکروجلبک های غیر زنده از یک مکانیزم شیمیایی پیروی می کند و عوامل اصلی تعیین کننده ماهیت فرآیندهای ابتدایی عبارتند از: نوع گروه های عاملی در سطح میکروجلبک، ماهیت فلزات سنگین موجود در محلول آبی و ویژگی های محلول آبی (pH، قدرت یونی، حضور یون های رقیب و غیره). جذب فلزات سنگین مختلف مانند Pb (II)، Cd (II)، Cu (II)، Zn (II) و غیره با استفاده از انواع مختلف میکروجلبکها عمدتاً بوسیله تبادل یون صورت می گیرد. در تایید این نکته، مطالعات آزمایشگاهی نشان داد که غلظت یونهای فلزات سبک در پایان فرآیند جذب بیولوژیکی افزایش می یابد^{۴۰}. در مکانیزم تشکیل کمپلکس، هم برهم کنش های الکترواستاتیک و هم پیوندهای کووالانسی و/یا داتیو مشارکت دارند و در مقایسه با مکانیسم تبادل یونی، کمپلکس های سطحی تشکیل شده پایدارتر هستند. از این جهت بازایی چنین جاذبهایی زیستی نیازمند استفاده از عوامل قوی می باشد. با این وجود، مکانیزم تشکیل کمپلکس ، به عنوان تعامل ابتدایی در بسیاری از فرآیندهای جذب بر روی انواع مختلف میکروجلبکها، به ویژه در غلظتهای اولیه

مختلف آب و هوایی و در آبهای شور و شیرین قابل رشد و پرورش هستند. عملکرد میکرو جلبکها در جذب فلزات سنگین عمدتاً، به علت وجود گروههای عاملی مختلف روی سطح میکرو جلبکها و تمایل جایگزینی یونهای فلزات قلیایی خاکی موجود در آنها با یونهای فلزات سنگین است. کارایی فرایند جذب بیولوژیکی فلزات بر روی میکرو جلبکها بستگی به چند عامل مربوط به هر دو ویژگی های میکرو جلبک (اندازه ذرات، شرایط رشد و پرورش، پیش درمان زیست توده و غیره) و شرایط عملیاتی فرایند (pH محلول، دوز جاذب، زمان تماس، دما، روش کار، ارتفاع بستر جاذب، سرعت جریان فاضلاب از درون ستون جذب، غلظت فلزات سنگین و غیره) دارد که باید بهینه سازی شوند. فرایند جذب بیوشیمیایی می تواند به راحتی با استفاده از چندین مدل تعادلی و سینتیکی بسیار شناخته شده مدل سازی شود که اطلاعات مفیدی را در مورد مکانیزم جذب فلزات سنگین بر روی میکرو جلبکها ارائه می دهند. آزمایشات ابتدایی جذب باید در سیستم های ناپیوسته انجام شود تا اطلاعات اولیه بدست آید. سپس طراحی و تعیین اندازه تجهیزات سیستم جذب مقیاس صنعتی و برآوردهای اقتصادی لازم با انجام آزمایشات در سیستمهای پیوسته و پویا مورد بررسی قرار می گیرد. به طور کلی مطالعات انجام شده در این تحقیق نشان می دهد که میکرو جلبک ها از پتانسیل بسیار بالایی برای استفاده به عنوان جاذب زیستی به صرفه و کارا در حذف انواع فلزات سنگین از پسابهای صنعتی برخوردار هستند.

سپاسگزاری

بدینوسیله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت برای حمایت از انجام این طرح سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

۱. Gonçalves AL, Pires JCM, Simões M. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. *Algal Res* ۲۰۱۷; ۲۴: ۴۰۳-۱۵.

ایزوترم فروندلیچ، K_f عددی بین ۱ و ۱۰ می باشد ^{۴۶}. مقادیر بزرگتر n (مقادیر کوچکتر برای $n / 1$) نشان دهنده تعامل قوی بین یون های جاذب و فلزات سنگین است، در حالی که مقدار n برابر ۱، یک فرآیند جذب بیولوژیکی خطی را نشان می دهد که به معنی انرژی مشابه برای همه ی سایت ها است. مدل های ریاضی که سینتیک فرایند جذب زیستی را که تحت شرایط آزمایشگاهی مختلف توصیف می کنند، برای انجام مطالعات افزایش مقیاس و بهینه سازی فرایند بسیار مفید هستند. در اغلب موارد، اتصال فلزات سنگین به میکرو جلبک ها با مدل جنبشی شبه درجه دوم تطابق دارد که نشان می دهد مرحله کنترل کننده در فرایند جذب، تعامل شیمیایی شامل تبادل یونی و/ یا به اشتراک گذاشتن الکترون ها بین یون های سنگین فلزات محلول آبی و گروه های عاملی سطحی جاذب زیستی است. علاوه بر این، مقادیر بالای ثابت های سرعت (k_2) در مورد این زیست جاذبها نشان می دهد که در دسترس بودن یون های فلزات سنگین و دسترسی به گروه های عاملی سطح جاذب زیستی محدود کننده سرعت جذب هستند. بنابراین هنگامی که دسترسی به گروه های عاملی سطحی بیشتر باشد (مانند میکرو جلبکهای آب شور) سرعت جذب نیز بیشتر است.

نتیجه گیری

تصفیه زیستی فاضلابهای حاوی فلزات سنگین مختلف با جذب بیولوژیکی روی ریز جلبکها روش ساده ای است که با توجه به کارایی بالا، بر جا گذاشتن کمترین پسماندهای ثانویه و استفاده از مواد ارزان قیمت در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. تحقیقات انجام شده نشان می دهد که این جاذبهای زیستی برای حذف فلزات سنگین از مقادیر زیاد فاضلاب با غلظتهای پایین فلزات سنگین عملکرد بسیار خوبی دارند. میکرو جلبک ها در مقادیر زیاد و در مناطق

۲. Mendoza CA, Cortes G, Muoz D. Heavy metal pollution in soils and sediments of rural developing district ۰۶۳, Mexico. *Environ Toxicol Water Qual* ۱۹۹۶; ۱۱(۴): ۳۲۷-۳۳.

- .۳ Abdel-Ghani NT. E-CG. Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies. IJLRST ۲۰۱۴;۳.(۱)
- .۴ Liu R, Liu B, Zhu L, et al. Effects of fluoride on the removal of cadmium and phosphate by aluminum coagulation. J Environ Sci ۲۰۱۵;۳۲: ۱۱۸-۲۵.
- .۵ Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere ۲۰۰۴;۵۶(۲): ۹۱-۱۰۶
- .۶ Llanos J, Williams PM, Cheng S, et al. Characterization of a ceramic ultrafiltration membrane in different operational states after its use in a heavy-metal ion removal process. Water Res ۲۰۱۰;۴۴(۱۱): ۳۵۲۲-۳۰.
- .۷ Huang C-H, Chen L, Yang C-L. Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal. Sep Purif Technol ۲۰۰۹;۶۵(۲): ۱۳۷-۴۶.
- .۸ Gautam RK, Mudhoo A, Lofrano G, Chattopadhyaya MC. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. J Environ Chem Eng ۲۰۱۴;۲(۱): ۲۳۹-۵۹.
- .۹ Wan Ngah WS, Hanafiah MA. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. Bioresour Technol ۲۰۰۸;۹۹(۱۰): ۳۹۳۵-۴۸.
- .۱۰ Gavrilesco M. Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. ENG LIFE SCI ۲۰۰۴;۴(۳): ۲۱۹-۳۲.
- .۱۱ Horikoshi T, Nakajima A, Sakaguchi T. Uptake of Uranium by *Chlorella regularis*. Agric Biol Chem ۱۹۷۹;۴۳(۳): ۶۱۷-۲۳.
- .۱۲ Dirbaz M, Roosta A. Adsorption ,kinetic and thermodynamic studies for the biosorption of cadmium onto microalgae *Parachlorella* sp. Journal of Environmental Chemical Engineering ۲۰۱۸;۶(۲): ۲۳۰۲-۹.
- .۱۳ Vo HNP, Ngo HH, Guo W, et al. A critical review on designs and applications of microalgae-based photobioreactors for pollutants treatment. Sci Total Environ ۲۰۱۹;۶۵۱(Pt ۱): ۱۵۴۹-۶۸.
- .۱۴ Moreira VR, Lebron YAR, Freire SJ, et al. Biosorption of copper ions from aqueous solution using *Chlorella pyrenoidosa*: Optimization, equilibrium and kinetics studies. Microchemical Journal ۲۰۱۹;۱۴۵: ۱۱۹-۲۹.
- .۱۵ Ahmad A, Bhat AH, Buang A. Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. Journal of Cleaner Production ۲۰۲۰;۱۳۶۱: ۱۷۱;۱۸
- .۱۶ Saavedra R, Munoz R, Taboada ME, et al. Comparative uptake study of arsenic, boron, copper, manganese and zinc from water by different green microalgae. Bioresour Technol ۲۰۱۸;۲۶۳: ۴۹-۵۷.
- .۱۷ Areco MM, Haug E, Curutchet G. Studies on bioremediation of Zn and acid waters using *Botryococcus braunii*. Journal of Environmental Chemical Engineering ۲۰۱۸;۶(۴): ۳۸۴۹-۵۹.
- .۱۸ Pradhan D, Sukla LB, Mishra BB, Devi N. Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus* sp. Journal of Cleaner Production ۲۰۱۹;۲۰۹: ۶۱۷-۲۹.
- .۱۹ Demirbas A. Use of algae as biofuel sources. Energy Convers Manag ۲۰۱۰;۵۱(۱۲): ۲۷۳۸-۴۹.
- .۲۰ Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. Biotechnol Adv ۲۰۰۹;۲۷(۲): ۱۹۵-۲۲۶.
- .۲۱ Arief VO, Trilestari K, Sunarso J, et al. Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. Clean ۲۰۰۸;۳۶(۱۲): ۹۳۷-۶۲.
- .۲۲ Volesky B. Biosorbents for metal recovery. Trends Biotechnol ۱۹۸۷;۵(۴): ۹۶-۱۰۱.
- .۲۳ Aksu Z, Sag Y, Kutsal T. The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. Environ Technol ۱۹۹۲;۱۳(۶): ۵۷۹-۸۶.
- .۲۴ Han X, Wong YS, Wong MH, Tam NF. Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. J Hazard Mater ۲۰۰۷;۱۴۶(۱-۲): ۶۵-۷۲.
- .۲۵ Gao R, Wang J. Effects of pH and temperature on isotherm parameters of

- chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. *J Hazard Mater* ۲۰۰۷; ۱۴۵(۳): ۳۹۸-۴۰۳.
- ۲۶ Shen N, Chirwa EMN. Equilibrium and kinetic modeling for biosorption of Au(III) on freshwater microalgae. *J Appl Phycol* ۲۰۱۸.
- ۲۷ Sibi G. Biosorption of chromium from electroplating and galvanizing industrial effluents under extreme conditions using *Chlorella vulgaris*. *Green Energ Environ* ۲۰۱۶; ۱(۲): ۱۷۲-۷.
- ۲۸ Heidari F, Riahi H, Aghamiri MR, et al. Isolation of an efficient biosorbent of radionuclides (^{226}Ra , ^{238}U): green algae from high-background radiation areas in Iran. *J Appl Phycol* ۲۰۱۷; ۲۹(۶): ۲۸۸۷-۹۸.
- ۲۹ Al-Homaidan AA, Alabdullatif JA, Al-Hazzani AA, et al. Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass. *Saudi J Biol Sci* ۲۰۱۵; ۲۲(۶): ۷۹۵-۸۰۰.
- ۳۰ Kumar R, Singh K, Sarkar S, Narayan Sethi L. Accumulation of Cu by Microalgae *Scenedesmus obliquus* and *Synechocystis* sp. PCC ۶۸۰۳. *IOSR JESTFT* ۲۰۱۴; ۸(۶): ۶۴-۸.
- ۳۱ Mirghaffari N, Moeini E, Farhadian O. Biosorption of Cd and Pb ions from aqueous solutions by biomass of the green microalga, *Scenedesmus quadricauda*. *J Appl Phycol* ۲۰۱۴; ۲۷(۱): ۳۱۱.۲۰-
- ۳۲ Valdman E, Leite SGF. Biosorption of Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Eng* ۲۰۰۰; ۲۲(۲): ۱۷۱-۳.
- ۳۳ Pehlivan E, Arslan G. Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents. *Fuel Process Technol* ۲۰۰۷; (۱)۸۸; ۱۰۶-۹۹
- ۳۴ Bulgariu L, Lupea M, Bulgariu D, et al. EQUILIBRIUM STUDY OF Pb(II) AND Cd(II) BIOSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION ON MARINE GREEN ALGAE BIOMASS. *Environ Eng Manage J* ۲۰۱۳; ۱۲(۱): ۱۸۳-۹۰.
- ۳۵ Xie Y, Li H, Wang X, et al. Kinetic simulating of Cr(VI) removal by the waste *Chlorella vulgaris* biomass. *J Taiwan Inst Chem Eng* ۲۰۱۴; ۴۵(۴): ۱۷۷۳-۸۲.
- ۳۶ Lalmunsiana, Gupta PL, Jung H, et al. Insight into the mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal by sustainable magnetic biosorbent precursor to *Chlorella vulgaris*. *J Taiwan Inst Chem Eng* ۲۰۱۷; ۷۱: ۲۰۶-۱۳.
- ۳۷ Bordoloi N, Goswami R, Kumar M, Katak R. Biosorption of Co (II) from aqueous solution using algal biochar: Kinetics and isotherm studies. *Bioresour Technol* ۲۰۱۷; ۲۴۴(Pt ۲): ۱۴۶۵-۹.
- ۳۸ Anastopoulos I, Kyzas GZ. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *J Mol Liq* ۲۰۱۵; ۲۰۹: ۷۷-۸۶.
- ۳۹ Gerente C, Lee VKC, Cloirec PL, McKay G. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review. *Crit Rev Environ Sci Technol* ۲۰۰۷; ۳۷(۱): ۴۱-۱۲۷.
- ۴۰ L. B, M. G. Bioremediation of Heavy Metals by Microalgae. In: SK S-KK, editor. *Handbook of Marine Microalgae, Biotechnology Advances* ۲۰۱۵. p. ۴۵۷-۶۹.
- ۴۱ Han X, Wong YS, Tam NF. Surface complexation mechanism and modeling in Cr(III) biosorption by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. *J Colloid Interface Sci* ۲۰۰۶; ۳۰۲(۲): ۳۶۵-۷۱.
- ۴۲ Van Den Hende S, Vervaeren H, Boon N. Flue gas compounds and microalgae: (bio-)chemical interactions leading to biotechnological opportunities. *Biotechnol Adv* ۲۰۱۲; ۳۰(۶): ۱۴۰۵-۲۴.
- ۴۳ Durán I, Rubiera F, Pevida C. Microalgae: Potential precursors of CO₂ adsorbents. *J CO₂ Util* ۲۰۱۸; ۲۶: ۴۵۴-۶۴.
- ۴۴ Zhao Y, Wang B, Liu C, Wu Y. Biosorption of trace metals from aqueous multimetal solutions by green microalgae. *Chin J Geochem* ۲۰۱۳; ۳۲(۴): ۳۸۵-۹۱.
- ۴۵ I. P, D. S, B. R. Microalgal bioremediation: current practices and perspectives. *J Biochem Tech* ۲۰۱۱; ۳: ۲۹۹-۳۰۴.
- ۴۶ Febrianto J, Kosasih AN, Sunarso J, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J Hazard Mater* ۲۰۰۹; ۱۶۲(۲-۳): ۶۱۶-۴۵.