

جذب زیستی یون کادمیم از محلول آبی با بهره‌گیری از جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالیس

مسعود نیک‌پور^۱، حسین اسماعیلی^{۲*}، رئوف فروتن^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

۳- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، بوشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۱۹

پیام‌نگار: esmaeili.hossein@gmail.com

چکیده

در این مطالعه، برای حذف یون کادمیم از محلول آبی، جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالیس به کار گرفته و اثر پارامترهای مهمی چون pH محلول، دما، غلظت اولیه یون کادمیم، زمان تماس و دوز جذب بر بازدهی فرایند جذب بررسی شد. بیشترین بازدهی جذب با استفاده از این جلبک معادل ۹۷/۳۹٪ به دست آمد که این بازدهی در شرایط بهینه شامل pH دما، زمان، غلظت یون کادمیم و دوز جذب، به ترتیب، ۶، ۵۰°C، ۸۰ دقیقه، ۲۰ mg/L و ۶ g/L به دست آمد. در این مطالعه سینتیکی، تعادلی و همدمایی فرایند جذب بررسی شد. بنابر نتایج به دست آمده، فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند و بیشینه ظرفیت جذب تعیین شده با بهره‌گیری از این جلبک و به کمک روش لانگمویر ۷/۴۲۴ mg/g به دست آمد. فرایند مطلوب جذب، فیزیکی، خود به خودی و گرماگیر نیز هست.

کلیدواژه‌ها: یون کادمیم، جذب سطحی، جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالیس، مطالعه سینتیکی، تعادلی و ترمودینامیکی.

۱. مقدمه

باتری‌سازی، صنایع آهن و استیل، صنایع پردازش سطح، تولید کاغذ و پلاستیک و دیگر صنایع، تولید و درون محیط تخلیه می‌شوند [۳ و ۲]. فلزات سنگین در غلظت‌های پایین، بسیار سمی و تجزیه‌ناپذیرند و می‌توانند درون اندامگانه‌های زنده انباشته شوند و باعث ابتلا به امراض و اختلالات مختلفی شوند [۴-۵]. از فلزات سمی خطرناک که درون آب و فاضلاب تشخیص داده شده است، می‌توان به سرب، کادمیم، روی و مس اشاره کرد [۶]. فلزات سنگین سرب و

وجود فلزات سنگین درون محیط از جمله نگرانی‌های عمده به‌شمار می‌رود، زیرا سمی‌اند و برای حیات حیوانات و گیاهان تهدیدی جدی محسوب می‌شوند [۱]. فلزات سنگین بر اثر فعالیت صنایع مختلفی مانند معدن کاری و ذوب فلزات، تولید سوخت و انرژی، الکتروپلاتین، الکترولیز، عکاسی، هوافضا و نیروگاه‌های اتمی،

* بوشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بوشهر، دانشکده مهندسی شیمی

در این بررسی، برای جذب یون کادمیم از محلول آبی، از جلبک قهوه‌ای *پادینا اوسترالیس*^۱ استفاده شد و اثر پارامترهایی مانند pH اولیه محلول، غلظت اولیه یون کادمیم، مدت زمان تماس، دوز جذب و دما بر بازدهی فرایند جذب یون کادمیم مطالعه شد. همچنین، در این مطالعه، رفتارهای سینتیکی، تعادلی و ترمودینامیکی جذب بررسی شد.

۲. مواد و روش

۲-۱ تهیه جلبک و بررسی خواص سطحی آن

جلبک *پادینا اوسترالیس* از سواحل خلیج فارس در استان بوشهر جمع‌آوری شد. جلبک، پس از جمع‌آوری، چندین بار با آب شسته و به مدت یک هفته در زیر نور خورشید قرار داده شد تا خشک شود. پس از خشک شدن، جلبک یادشده به وسیله آسیاب خانگی پودر شد و با الک شماره ۲۵ (ASTM E 11) دانه‌بندی شد. پس از دانه‌بندی، جلبک درون ظروف پلاستیکی دردار ضد رطوبت ذخیره و در آزمایش‌های جذب سطحی یون کادمیم به کار گرفته شد.

به منظور بررسی سطح جذب و حالت ظاهری آن، قبل و بعد از فرایند جذب سطحی یون کادمیم از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY-EM3200 ساخت کشور چین استفاده شد. برای تصویربرداری از سطح جذب زیستی تهیه شده، ابتدا سطح جذب در خلا با لایه نازکی از طلا پوشانده و پس از آن مطالعه و بررسی سطح جذب زیستی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد.

۲-۲ تهیه محلول کادمیم

محلول استوک یون فلز کادمیم (1000 mg/L) با استفاده از انحلال $2/744 \text{ g}$ نمک $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ درون آب وایونیده تهیه شد. برای تهیه محلول‌هایی حاوی یون کادمیم با غلظت‌هایی در محدوده 3 mg/L تا 20 mg/L ، با استفاده از رقیق کردن محلول استوک تهیه شد. برای تهیه محلول در همه مراحل انجام آزمایش جذب سطحی از آب وایونیده استفاده شد.

۲-۳ آزمایش جذب سطحی

آزمایش جذب سطحی یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای

کادمیم اغلب درون فاضلاب صنایع یافت می‌شوند و برای بوم‌سازگان و سلامت بشر خطرناک و زیان‌آورند [۷]. از منابع مهم تولید و رهاسازی کادمیم درون محیط زیست می‌توان به کارخانه‌های تولید رنگ، باتری‌سازی، ذوب آهن، کارخانه‌های آلیاژ سازی، پلاستیک و معدن کاری اشاره کرد [۸]. فلز کادمیم یکی از سمی‌ترین فلزات است و می‌تواند برای سلامتی انسان زیانبار و باعث بیماری‌هایی چون نارسایی‌های کلیوی، فشار خون، هپاتیت، صدمه به ریه، آسیب‌دیدن استخوان و بروز سرطان شود [۹-۱۲]. مقدار مجاز یون کادمیم درون فاضلاب و آبهای آشامیدنی باید، به ترتیب، $0/1 \text{ mg/L}$ و $0/05 \text{ mg/L}$ باشد [۱۳].

در سال‌های اخیر، به منظور بازیابی و حذف یون فلزات سنگین از فاضلاب، روش‌های مختلفی بررسی شده است. از روش‌های فیزیکی و شیمیایی که برای حذف یون فلزات سنگین از فاضلاب و محلول‌های آبی به کار رفته است، می‌توان به روش ترسیب شیمیایی، استخراج با حلال، فرایندهای غشایی، صافش، اسمز معکوس، تبخیر، لخته‌سازی، اکسایش، تغییر یون و جذب سطحی اشاره کرد [۱۴-۱۶]. هرچند برخی از این روش‌ها به دلیل هزینه‌گزار و امکان‌پذیری کم‌دامنه در مقیاس صنعتی به طور گسترده به کار نمی‌روند [۱۷]. در سال‌های اخیر، فرایند جذب سطحی بسیار به کار رفته، زیرا این روش از لحاظ اقتصادی امکان‌پذیر، متنوع، موثر، ساده و زیست‌سازگار است [۱۵]. در فرایند جذب سطحی، جاذب‌های مختلفی مانند کربن فعال، زغال تهیه شده از گیاهان، الیاف، خاکستر پوست برنج، خاک اره و نشاسته [۱۸]، خاک رس، آلومینای فعال شده، کیتوزان، سیلیکا، زئولیت و هیدروکسی آپاتیت [۱۹] برای بازیابی و حذف یون فلزات از محلول‌های آبی به کار رفته‌اند. کربن فعال از رایج‌ترین جاذب‌های به کار رفته در سراسر جهان است که در فرایند جذب یون فلزات از فاضلاب مصرف می‌شود، ولی به دلیل هزینه‌گزار، کاربردش محدود شده است [۲۰]. امروزه، استفاده از مواد زیستی مانند قارچ [۲۱] و جلبک [۱۵] به عنوان جاذب زیستی در فرایند جذب سطحی مورد توجه قرار گرفته است. فرایند جذب سطحی از طریق جاذب‌های زیستی برای بازیابی و حذف یون فلزات سنگین مختلفی از فاضلاب به کار رفته است، زیرا فرایند جذب زیستی در مقایسه با روش‌های شیمیایی و فیزیکی مانند ترسیب شیمیایی، تغییر یون و فرایندهای غشایی ارزان‌تر و مؤثرتر است [۲۲ و ۲۳].

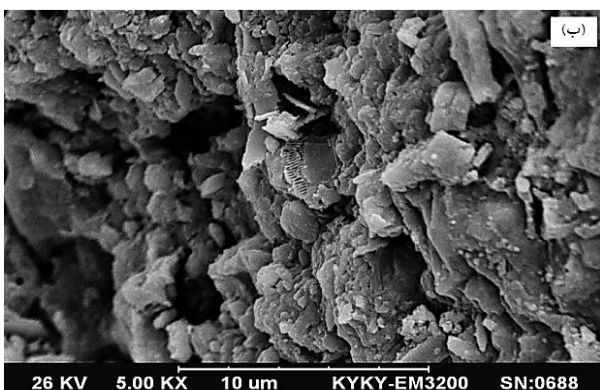
1. *Padina Australis*

در رابطه (۲)، C_i و C_0 (mg/L)، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلزی، V حجم محلول مورد استفاده (L) و W جرم جاذب استفاده شده (g) است. همه آزمایش ها با دو بار تکرار و مقدار حجم محلول استفاده شده ۱۰۰ mL صورت گرفت و در هر مرحله میانگین نتایج به دست آمده، گزارش شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ بررسی سطح جاذب

در تصاویر SEM به دست آمده شکل ظاهری جاذب زیستی را مشاهده می کنیم. منافذ و سوراخ های متفاوتی با اندازه های مختلف در سطح جاذب مشاهده می شود که بر اثر جذب یون کادمیم این منافذ اشغال شده اند. در شکل (۱)، سطح ظاهری جلبک قهوه ای پادینا اوسترالیس قبل و بعد از فرایند جذب یون فلز سنگین کادمیم نشان داده شده است.



شکل ۱. تصاویر SEM از جاذب زیستی تهیه شده از جلبک قهوه ای پادینا اوسترالیس: (الف) قبل از فرایند جذب؛ (ب) پس از فرایند جذب یون کادمیم.

پادینا اوسترالیس به صورت ناپیوسته بررسی شد. در این مطالعه، اثر پارامترهایی چون pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه یون کادمیم، دما و مدت زمان تماس بررسی شد. به منظور بررسی اثر pH اولیه محلول بر بازدهی جذب یون فلز کادمیم، pH در محدوده ۲ تا ۱۰ بررسی شد. برای تنظیم pH اولیه نمونه ها، از محلول ۰/۱ M سدیم هیدروکسید (NaOH) و کلریدریک اسید (HCl) به کار گرفته شد. پس از تنظیم pH نمونه ها در مقادیر مورد نظر، آزمایش جذب سطحی یون کادمیم برای بررسی اثر pH بر بازدهی فرایند در دمای اولیه 50°C ، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه یون کادمیم 10 mg/L ، دوز جاذب 6 g/L و سرعت اختلاط 200 rpm انجام شد. برای تنظیم سرعت اختلاط و هم زدن نمونه ها از همزن مغناطیسی^۱ استفاده شد. پس از تعیین pH بهینه، برای بررسی اثر غلظت اولیه یون کادمیم (3 mg/L تا 20 mg/L) بر بازدهی فرایند، آزمایش در pH بهینه، دمای 50°C ، دوز جاذب 6 g/L ، سرعت اختلاط 200 rpm و زمان های تماس مختلف (5 min تا 200 min) انجام شد. به طور مشابه، اثر دما و دوز جاذب بر بازدهی جذب یون فلز کادمیم به وسیله جلبک پادینا اوسترالیس، به ترتیب، در محدوده دمای 30°C تا 50°C و دوز جاذب 1 g/L تا 8 g/L بررسی شد. در هر مرحله پس از انجام آزمایش، برای آنالیز نمونه ها، محلول را از صافی گذراندیم و پس از جداسازی جاذب از آن، 10 mL از محلول آبی جدا و مقدار یون کادمیم موجود در آن را آنالیز کردیم. برای تعیین مقدار یون فلزات کادمیم باقی مانده درون محلول آبی در تمام مراحل آزمایش، از دستگاه جذب اتمی شعله ای (Spectr AA-10, Varian Plus) استفاده شد. در همه نمونه ها مقدار درصد جذب یون فلز کادمیم (R%) از رابطه (۱) به دست آمد:

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در اینجا C_i و C_0 (mg/L)، به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلز کادمیم درون محلول آبی، R درصد جذب یون فلز است. ظرفیت تعادلی جذب به ازای هر گرم جاذب خشک، از رابطه (۲) تعیین شد:

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{W} \right) \times V \quad (2)$$

1. Magnet Stirrer

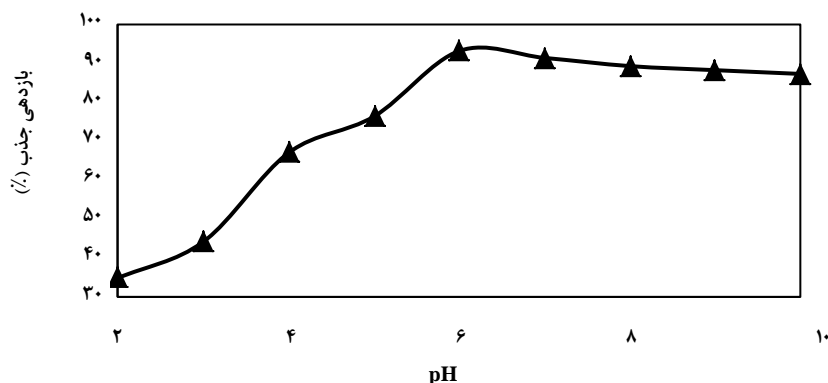
۳-۲ اثر pH

pH اولیه محلول یکی از پارامترهای مهم در جذب یون فلزات سنگین از فاضلاب و محلول‌های آبی به‌شمار می‌آید [۲۴]. در شکل (۲)، اثر pH اولیه محلول بر بازدهی جذب یون کادمیم از محلول آبی به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس را مشاهده می‌کنید. مطالعه اثر pH اولیه در شرایطی نظیر دوز جذب ۶g/L، زمان تماس ۶۰ min، غلظت اولیه یون کادمیم ۱۰ mg/L و دمای ۵۰ °C انجام شد. بازدهی جذب یون کادمیم در pHهای پایین (<۳) کم بود و با افزایش pH اولیه محلول افزایش یافت و بیشینه درصد جذب یون کادمیم در pH ۶ حاصل شد. در pHهای پایین، بازدهی جذب یون کادمیم از طریق جذب زیستی ذکر شده پایین است، زیرا مقدار یون هیدروژن (H+) درون محلول بسیار زیاد بوده و برای قرار گرفتن روی مکان‌های فعال جاذب با یون کادمیم رقابت می‌کند. در نتیجه، با اشغال مکان‌های فعال جاذب زیستی و به دلیل نیروی رانشی که بین یون هیدروژن و کادمیم برقرار شده است، از قرار گرفتن یون کادمیم بر روی مکان‌های فعال جاذب زیستی جلوگیری می‌شود. با افزایش pH، تعداد بارهای منفی بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد [۲۴]، در نتیجه سطح کافی و مناسب برای جذب یون کادمیم فراهم و بازدهی جذب یون کادمیم افزایش می‌یابد. با افزایش دوباره pH (>۶) بازدهی جذب یون کادمیم به وسیله جاذب زیستی یادشده کاهش یافت، زیرا در pH بیش از

۶ یون کادمیم رسوب کرده و مانع از تماس یون کادمیم با جاذب زیستی می‌شود. در بررسی‌های قبلی نیز نتیجه‌ای مشابه، برای کاهش جذب یون کادمیم به وسیله جاذب‌های زیستی دیگر ذکر شده است [۲۵ و ۲۶]. بنابراین، با توجه به نتایج به‌دست آمده، pH بهینه برای بازیابی و حذف یون فلز سنگین کادمیم از محلول آبی ۶ تعیین شد که در بررسی‌های قبلی نیز گزارش شده است [۲۷].

۳-۳ اثر غلظت اولیه یون فلزی و زمان تماس بر بازدهی جذب

اهنگ جذب یون فلزات سنگین تابع غلظت اولیه یون فلزات است و این عامل در فرایند جذب عاملی مهم به‌شمار می‌آید [۲۸]. بازدهی جذب یون فلز کادمیم از محلول آبی از طریق جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید. با افزایش غلظت یون کادمیم، درصد بازدهی فرایند جذب افزایش یافت و درصد جذب یون فلز کادمیم در محدوده غلظت اولیه ۳ mg/L تا ۲۰ mg/L در مدت زمان ۸۰ دقیقه از ۷۰٪ به ۹۷/۳۹٪ افزایش یافت. بنابر نتایج به‌دست آمده، با افزایش غلظت اولیه یون فلز، نیروی لازم برای انتقال جرم بین جاذب زیستی و محیط آبی فراهم می‌شود [۲۵]. بنابراین، بیشینه بازدهی جذب یون کادمیم از طریق جلبک در غلظت بالای یون کادمیم، ۲۰ mg/L به‌دست آمد.



شکل ۲. اثر pH بر بازدهی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از جلبک پادینا اوسترالایس (شرایط: دوز جاذب: ۶g/L؛ زمان تماس: ۶۰ min؛ غلظت یون کادمیم: ۱۰ mg/L؛ سرعت اختلاط: ۲۰۰ rpm؛ دما: ۵۰ °C).

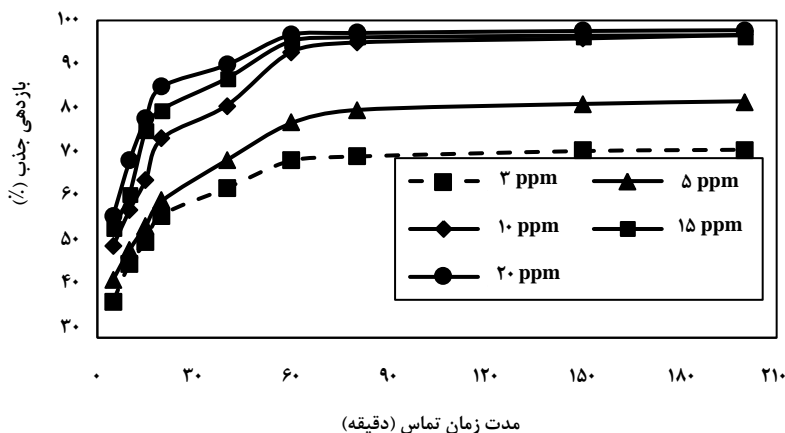
سطح جاذب افزایش یافته و لایه مرزی در برگزیده جاذب کاهش یافته است، در نتیجه بازدهی جذب افزایش می‌یابد و فرایند جذب نیز به صورت گرماگیر است [۳۰]. بنابراین، دمای بهینه برای بازیابی و حذف یون کادمیم از محلول آبی به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا/اوسترالیس 50°C به دست آمد.

دوز جاذب یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرایند جذب است، زیرا این پارامتر ظرفیت جاذب زیستی برای جذب یون فلزی را تعیین می‌کند. اثر دوز جاذب بر بازدهی جذب یون کادمیم در محدوده 1 g/L تا 8 g/L ، $\text{pH}=6$ ، مدت زمان تماس 80 دقیقه، سرعت اختلاط 200 rpm ، دمای 50°C و غلظت اولیه یون کادمیم 20 mg/L بررسی شد و نتیجه آن، در شکل (۵) مشاهده می‌کنیم. با افزایش دوز جاذب، بازدهی در محدوده 1 g/L تا 6 g/L ، بازدهی جذب از 54% به $97/39\%$ افزایش یافت. این نتیجه می‌تواند ناشی از وجود مکان‌های فعال غیر اشباع در فرایند جذب سطحی و نیز افزایش تعداد مکان‌های فعال جاذب بر اثر افزایش دوز جاذب باشد [۷]. بنابراین، مقدار بهینه و مناسب برای بازیابی و حذف یون کادمیم از محلول آبی به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا/اوسترالیس، 6 g/L به دست آمد.

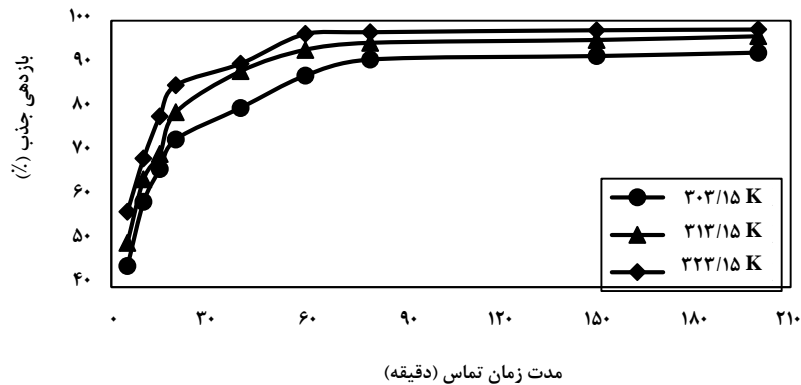
پارامتر مدت زمان تماس یکی دیگر از پارامترهای ضروری در فرایند جذب سطحی است. با توجه به شکل (۳)، با افزایش زمان تماس، بازدهی جذب یون کادمیم به وسیله جلبک یادشده افزایش یافت [۲۹]. در زمان‌های تماس اولیه، جذب یون فلز کادمیم با سرعت بیشتری صورت گرفت و نمودار دارای شیب تندی است که از وجود مکان‌های فعال اشباع نشده جاذب ناشی می‌شود. پس از مدت زمان 80 دقیقه، سرعت جذب یون کادمیم کاهش یافت که نشان می‌دهد مکان‌های فعال جاذب اشباع شده اند. بنابراین، زمان تماس 80 دقیقه به عنوان مدت زمان تعادل جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا/اوسترالیس گزارش شد.

۳-۴ اثر دما و دوز جاذب بر بازدهی جذب

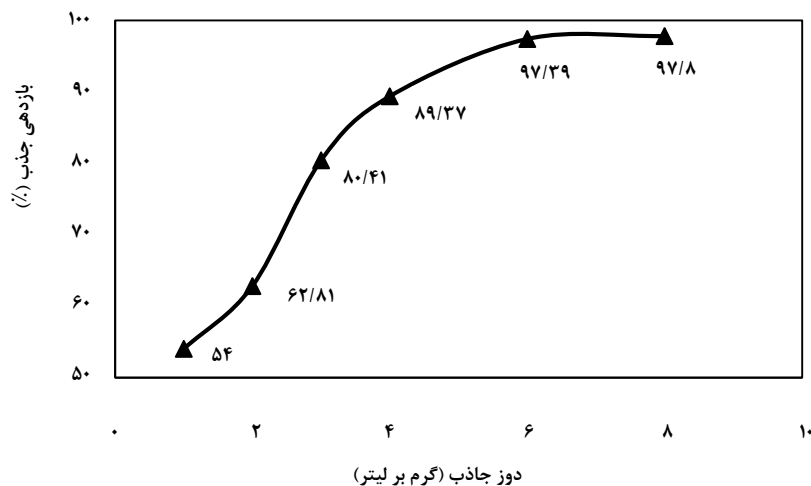
اثر دمای اولیه محلول بر بازدهی جذب یون کادمیم از محلول آبی به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا/اوسترالیس را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. با توجه به شکل، با افزایش دما بازدهی جذب یون کادمیم افزایش یافت و طی مدت زمان تعادل (80 min) با افزایش دما از 30°C به 50°C ، بازدهی جذب یون کادمیم به وسیله جاذب یادشده از $91/21\%$ به $97/39\%$ افزایش یافت. بنابراین نتایج به دست آمده، با افزایش دما، تعداد مکان‌های فعال موجود در



شکل ۳. اثر غلظت اولیه یون فلزی بر بازدهی جذب در زمانهای مختلف (شرایط: دوز جاذب: 6 g/L ; $\text{pH}=6$; سرعت اختلاط: 200 rpm ; دما: 50°C).



شکل ۴. اثر دما بر بازدهی جذب (شرایط: دوز جاذب: ۶g/L; pH = ۶; سرعت اختلاط: ۲۰۰ rpm; غلظت اولیه یون کادمیم ۲۰ mg/L).



شکل ۵. اثر دوز جاذب بر بازدهی جذب (شرایط: pH = ۶; سرعت اختلاط: ۲۰۰ rpm; مدت زمان تماس ۸۰ دقیقه; غلظت اولیه یون کادمیم ۲۰ mg/L; دما: ۵۰ °C).

۵-۳ سینتیک جذب

در رابطه (۳)، q_e مقدار یون جذب شده در حالت تعادل (mg/g) به ازای هر گرم جاذب، q_t مقدار یون جذب شده (mg/g) به ازای هر گرم جاذب در هر زمان و k_1 ثابت جذب (1/min) است. برای محاسبه ثابت آهنگ جذب (K_1)، از ترسیم منحنی نمایش تغییرات $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t بهره گرفته می‌شود. مقدار ظرفیت جذب تعیین شده با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه اول برای جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از جلبک قهوه‌ای پادینا/اوسترالیس در دماهای ۳۰°C، ۴۰°C و ۵۰°C، به ترتیب، ۱/۲۷mg/g، ۱/۰۷۳mg/g و ۱/۰۲۱۲mg/g به دست آمد. با توجه به نتایج یادشده، برای مدل سینتیکی شبه درجه اول در

برای بررسی سینتیک جذب، آزمایش ناپیوسته جذب در محدوده دمایی ۳۰ °C تا ۵۰°C و محدوده زمانی بین ۵ تا ۲۰۰ دقیقه انجام شد. برای مطالعه سینتیک فرایند جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا/اوسترالیس، مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تحلیل داده‌های تعیین شده از آزمایش جذب به کار گرفته شد.

شکل خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول به صورت معادله (۳) است [۳۱]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

جدول (۱) می‌توان گفت که مدل سینتیکی شبه درجه اول توانایی کافی برای توصیف رفتار سینتیکی فرایند جذب را ندارد، زیرا مقدار q_{e-cal} از مقدار q_{e-exp} کمتر است. مقدار ضریب همبستگی تعیین شده (R^2) با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه اول برای دماهای 30°C ، 40°C و 50°C ، به ترتیب، $0/9211$ ، $0/8785$ و $0/9097$ تعیین شد. رابطه خطی بین $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t برای جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس در دماهای مختلف، در شکل (۷) ترسیم شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ظرفیت جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از مدل سینتیکی شبه درجه دوم در دماهای 30°C ، 40°C و 50°C ، به ترتیب، $3/194 \text{ mg/g}$ ، $3/3025 \text{ mg/g}$ و $3/3389 \text{ mg/g}$ تعیین شد که حاکی از آن است که مدل سینتیکی شبه درجه دوم توانایی مناسبی برای توصیف رفتار سینتیکی فرایند جذب دارد. مقدار ضریب همبستگی تعیین شده (R^2) با بهره‌گیری از مدل سینتیکی شبه درجه دوم در دماهای 30°C ، 40°C و 50°C ، به ترتیب، $0/9998$ ، $0/9998$ و $0/9998$ به دست آمد. مقدار سایر پارامترها و ثابت‌های اندازه‌گیری شده با بهره‌گیری از مدل سینتیکی شبه درجه دوم در جدول (۱) درج شده است.

$$h = K_2 q_e^2 \quad (5)$$

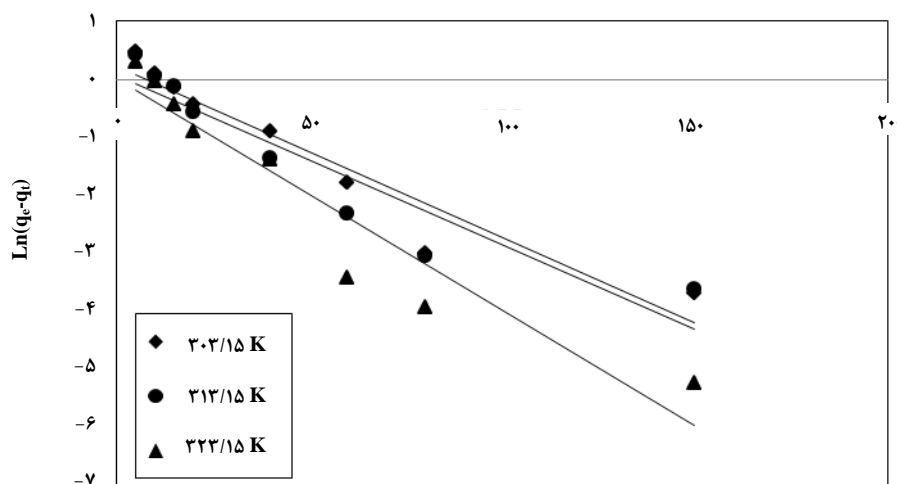
رابطه خطی بین t/q_t برحسب t برای جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس در دماهای مختلف، در شکل (۷) ترسیم شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ظرفیت جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از مدل سینتیکی شبه درجه دوم در دماهای 30°C ، 40°C و 50°C ، به ترتیب، $3/194 \text{ mg/g}$ ، $3/3025 \text{ mg/g}$ و $3/3389 \text{ mg/g}$ تعیین شد که حاکی از آن است که مدل سینتیکی شبه درجه دوم توانایی مناسبی برای توصیف رفتار سینتیکی فرایند جذب دارد. مقدار ضریب همبستگی تعیین شده (R^2) با بهره‌گیری از مدل سینتیکی شبه درجه دوم در دماهای 30°C ، 40°C و 50°C ، به ترتیب، $0/9998$ ، $0/9998$ و $0/9998$ به دست آمد. مقدار سایر پارامترها و ثابت‌های اندازه‌گیری شده با بهره‌گیری از مدل سینتیکی شبه درجه دوم در جدول (۱) درج شده است.

می‌توان گفت که مدل سینتیکی شبه درجه اول توانایی کافی برای توصیف رفتار سینتیکی فرایند جذب را ندارد، زیرا مقدار q_{e-cal} از مقدار q_{e-exp} کمتر است. مقدار ضریب همبستگی تعیین شده (R^2) با استفاده از مدل سینتیکی شبه درجه اول برای دماهای 30°C ، 40°C و 50°C ، به ترتیب، $0/9211$ ، $0/8785$ و $0/9097$ تعیین شد. رابطه خطی بین $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t برای جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از جلبک قهوه‌ای یادشده را در شکل (۶) مشاهده می‌کنیم.

مدل سینتیکی دیگری که در بسیاری از بررسی‌ها به منظور توصیف سازوکار جذب به کار رفته است، مدل سینتیکی شبه درجه دوم می‌باشد. رابطه خطی مدل سینتیکی شبه درجه دوم به صورت معادله زیر است:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در آن q_e مقدار یون جذب شده در حالت تعادل (mg/g) به ازای هر گرم جاذب، q_t مقدار یون جذب شده (mg/g) به ازای هر گرم جاذب در مدت زمان t و K_2 ثابت تعادلی سرعت سینتیک مرتبه دوم ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) است. مقدار آهنگ جذب اولیه

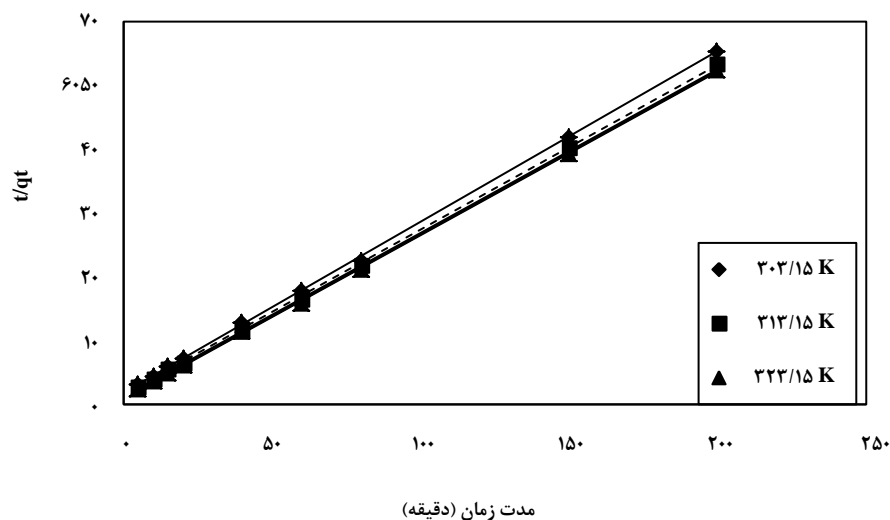


مدت زمان (دقیقه)

شکل ۶. منحنی خطی $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t برای مدل سینتیکی شبه درجه اول برای جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس.

جدول ۱. پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم برای جذب یون کادمیم با بهره‌گیری جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس.

دم			پارامترها	مدل‌های سینتیکی
۵۰ °C	۴۰ °C	۳۰ °C		
۱/۰۲۱	۱/۰۷۳	۱/۰۲۷	$q_{e,cal}$	شبه درجه اول
۰/۰۳۹	۰/۰۲۹	۰/۰۲۹	K_1	
۳/۲۶۶	۳/۲۱۵	۳/۰۹۲	$q_{e,exp}$	
۰/۹۱۰	۰/۸۷۸	۰/۹۲۱	R^2	
۳/۳۳۹	۳/۳۰۲	۳/۱۹۴	$q_{e,cal}$	شبه درجه دوم
۰/۰۸۳	۰/۰۶۲	۰/۰۵۱	K_2	
۳/۲۶۶	۳/۲۱۶	۳/۰۹۲	$q_{e,exp}$	
۰/۹۲۳	۰/۶۷۴	۰/۵۲۴	h	
۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۸	۰/۹۹۹۸	R^2	



شکل ۷. منحنی خطی t/qt بر حسب t برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم به منظور جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس.

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (7)$$

در اینجا، q_e مقدار یون کادمیم جذب شده به وسیله جاذب (mg/g)، C_e غلظت یون فلز در حال تعادل (mg/L)، K_f و n ثابت‌های مدل فرندلیچ، q_m و k_L به ترتیب، مقدار ظرفیت جذب سطحی (mg/g) و انرژی جذب (L/g) هستند که از جمله ثابت‌های مدل لانگمویر به‌شمار می‌روند. از پارامترهای مهم و مؤثر دیگری که مشخصه و

خواص اصلی معادله لانگمویر را بیان می‌کند، R_L است. مقدار R_L

۳-۶ تکدمای جذب

برای بررسی رفتار تکدمای فرایند جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس، داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از مدل‌های تکدمایی لانگمویر، فرندلیچ و دوبینین کاگنر رداش کوپچ مورد بررسی شدند. شکل خطی مدل لانگمویر و فرندلیچ، به ترتیب، در قالب معادله‌های (۶) و (۷) بیان شده است [۲۴ و ۱۵]:

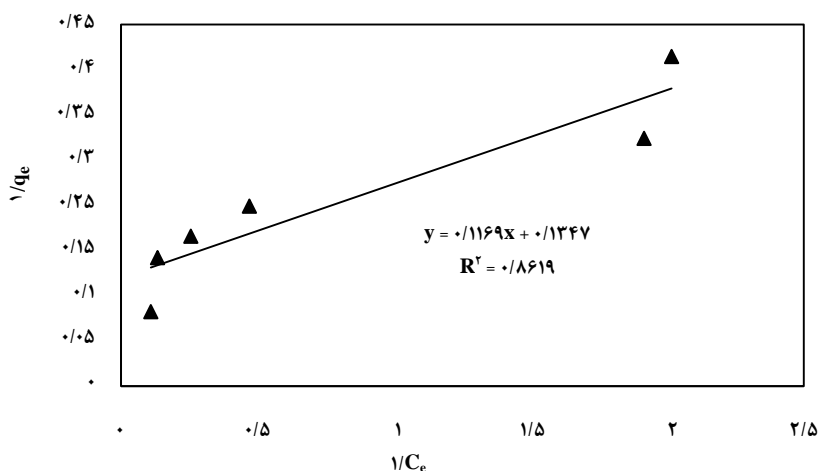
$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

مدل تکدمای لانگمویر است اما این مدل از تکدمای لانگمویر بسیار کلی‌تر است و نمی‌تواند ثابت پتانسیل جذب یا یکنواختی سطح را نشان دهد [۳۳]. رابطه خطی تکدمای جذب دوبینین کاگنر رداش کویچ از این قرار نوشته می‌شود:

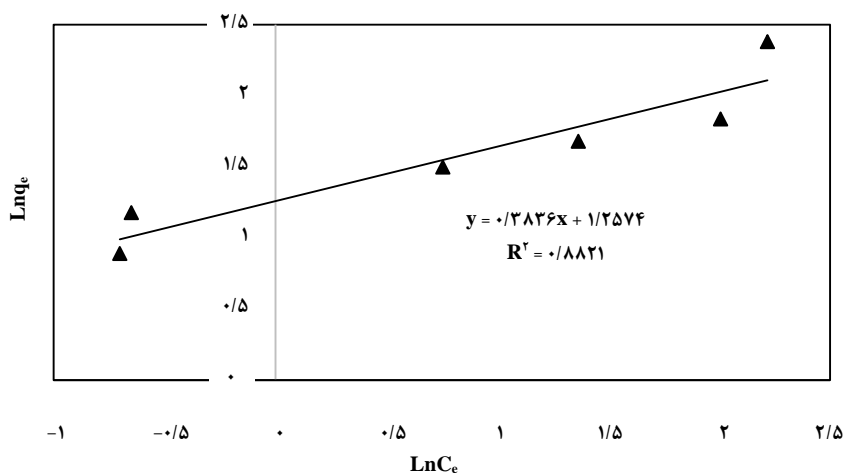
$$\ln q_e = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (۸)$$

نشان‌دهنده حالت و چگونگی مدل تکدمای جذب است. اگر $R_L > 1$ ، $R_L = 0$ ، $R_L = 1$ و $0 < R_L < 1$ ، فرایند، به ترتیب، به صورت نامطلوب، برگشت‌ناپذیر، خطی و مطلوب است [۳۲]. منحنی نمایش خطی بین $1/q_e$ برحسب $1/C_e$ برای مدل لانگمویر و منحنی نمایش خطی $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ برای مدل فرن‌دلیچ، به ترتیب، در شکل‌های (۸) و (۹) ترسیم شده‌اند.

تکدمای جذب دوبینین کاگنر رداش کویچ^۱ (DKR) تقریباً مشابه



شکل ۸. منحنی خطی $1/q_e$ برحسب $1/C_e$ در مدل لانگمویر برای جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالیس.



شکل ۹. منحنی خطی $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ در مدل فرن‌دلیچ برای جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالیس.

از مدل تک‌دمای دوبینین کاگنر رداش کوپچ کمتر از ۸ شده (۲/۲۳۶) که حاکی از جذب فیزیکی فرایند است.

جدول ۲. پارامترهای مدل تک‌دمای لانگمویر، فرندلیچ و دوبینین کاگنر رداش کوپچ برای جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس

مقدار	پارامترها	مدل‌های تک‌دما
۷/۴۲۴	q_m	لانگمویر
۱/۱۵۲	K_L	
۰/۰۴۲	R_L	
۰/۸۶۲	R^2	
۲/۶۰۷	n	فرندلیچ
۳/۵۱۶	K_f	
۰/۸۸۲	R^2	دوبینین کاگنر رداش کوپچ
۶/۷۰۶	X_m (mg/g)	
۲/۲۳۶	E (kJ/mol)	
۰/۷۱۶	R^2	

ضریب همبستگی به‌دست آمده (R^2) با استفاده از مدل تک‌دمای لانگمویر و فرندلیچ برای فرایند جذب یون کادمیم، به ترتیب، ۰/۸۶۱۹ و ۰/۸۸۲۱ به‌دست آمد که نشان می‌دهد مدل‌های تک‌دمای یادشده توانایی مناسبی برای توصیف رفتار تک‌دمایی فرایند داشته‌اند. همچنین، ضریب همبستگی به‌دست آمده (R^2) با استفاده از مدل تک‌دمای دوبینین کاگنر رداش کوپچ برای فرایند جذب یون کادمیم ۰/۷۱۶ تعیین شد که حاکی از این است که این مدل نمی‌تواند رفتار جذبی این فرایند را به خوبی توصیف کند.

۳-۷ مطالعه رفتار ترمودینامیکی

برای توصیف رفتار ترمودینامیکی فرایند جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس، پارامترهای ترمودینامیکی شامل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس بررسی شدند. مقدار انرژی آزاد گیبس فرایند با بهره‌گیری از معادله زیر تعیین شد [۳۴]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (11)$$

در این رابطه، مقدار یون کادمیم جذب شده به وسیله جاذب X_m (mg/g)، بیشینه ظرفیت جذب، β ضریب فعالیت به معنی انرژی جذب و ε پتانسیل پولانی است که از رابطه (۹) به دست می‌آید:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (9)$$

در رابطه (۹)، R ثابت عمومی گازها (J/mol k) و T دما بر حسب کلون است.

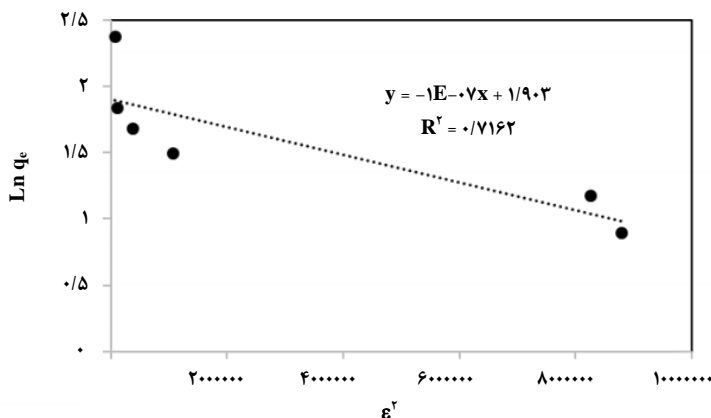
از ترسیم منحنی نمایش تغییرات q_e برحسب ε^2 ، β با یکای $(\text{mol}^2/\text{J}^2)$ ، ضریب فعالیت، به‌دست می‌آید و از عرض از مبدأ این خط، مقدار بیشینه ظرفیت جذب، X_m (mg/g)، محاسبه می‌شود. فضای جذب در مجاورت یک جاذب با یک رشته مجموعه‌ها از پتانسیل سطح جاذب همراه است. همچنین، انرژی جذب در قالب رابطه (۱۰) بیان می‌شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

مقدار E بیشتر از ۸ kJ/mol نشان می‌دهد که فرایند جذب گرماگیر است و بالا بودن دمای محلول مساعد بودن فرایند جذب را یاد می‌کند. انرژی جذب کمتر از ۸ گویای فیزیکی بودن فرایند جذب است و اگر انرژی جذب بین ۸ تا ۱۶ باشد، یعنی فرایند جذب با تبادل یون اتفاق افتاده است [۱۷].

نتایج حاصل از بررسی مدل‌های تک‌دمایی لانگمویر، فرندلیچ و دوبینین کاگنر رداش کوپچ برای جذب یون کادمیم با بهره‌گیری از جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس در جدول (۲) درج شده است. با توجه به نتایج تعیین شده، مقدار بیشینه ظرفیت جذب تعیین شده برای این جلبک، ۷/۴۲۴ mg/g و مقدار ثابت تعادل لانگمویر (K_L) معادل ۱/۱۵۲۲ L/g به‌دست آمد. همچنین، مقدار R_L برای فرایند جذب ۰/۰۴۱۶ تعیین شد که نشان می‌دهد فرایند جذب یون کادمیم مطلوب است.

ثابت‌ها و پارامترهای مدل فرندلیچ نیز در جدول (۲) درج شده‌اند و مقادیر K_f و n به ترتیب، ۳/۵۱۶۲ mg/g و ۲/۶۰۶۸ تعیین شد. مقدار n به‌دست آمده نشان می‌دهد که فرایند جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالایس به‌صورت فیزیکی است [۲۸]. همچنین، مقدار انرژی جذب به دست آمده با بهره‌گیری



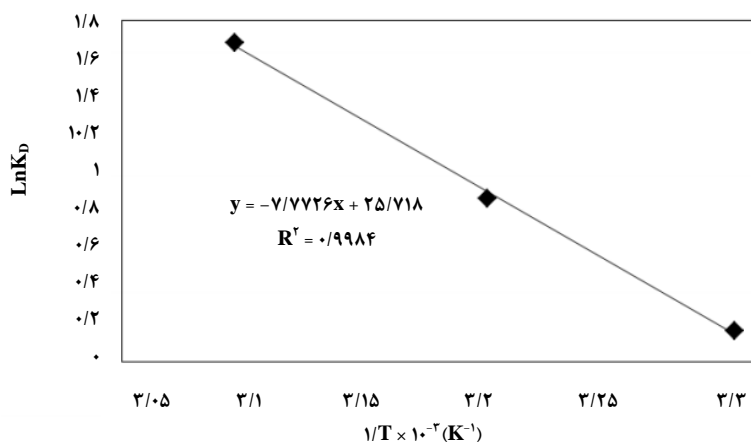
شکل ۱۰. منحنی نمایش تغییرات خطی $\text{Ln } q_e$ برحسب ϵ^2 در مدل دوبینین کاکنر رداش کویچ برای جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالیس

کادمیم با استفاده از این جلبک به صورت خود به خودی و امکان پذیر است. نتایج به دست آمده برای انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که با افزایش دما، مقدار انرژی آزاد گیبس افزایش و در دماهای بالا، درجه خود به خودی بودن فرایند افزایش یافته است. مقدار پارامتر آنتالپی برای فرایند $64/62 \text{ J/mol}$ تعیین شد که مقدار مثبت آنتالپی نشان می‌دهد فرایند جذب یون کادمیم به وسیله جلبک ذکر شده در محدوده دمایی 30°C تا 50°C به صورت گرماگیر است. علاوه بر این، مقدار مثبت آنتروپی ($0/2138 \text{ KJ/mol.K}$) نشان می‌دهد که یون کادمیم درون محلول مایع نسبت به یون کادمیم موجود در سطح جذب توزیع منظم تری دارد [۲۵].

در اینجا، R ثابت عمومی گازها ($8/314 \text{ J/mol.K}$)، T دمای واکنش (K)، و K_D (q_e/C_e) ضریب توزیع‌اند. مقدار پارامترهای آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) از معادله (۱۲) تعیین می‌شود:

$$\text{Ln } K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

بر اساس معادله (۱۲)، پارامترهای آنتالپی و آنتروپی، به ترتیب، از شیب و عرض از مبدا نمودار $\text{Ln } K_D$ برحسب $1/T$ تعیین می‌شود (شکل (۱۱)). انرژی آزاد گیبس در دماهای 30°C ، 40°C و 50°C ، به ترتیب، $-0/4137$ ، $-2/175$ و $-4/525 \text{ KJ/mol}$ به دست آمد. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس حاکی است که فرایند جذب یون فلز



شکل ۱۱. منحنی نمایش تغییرات خطی $\text{Ln } K_D$ برحسب $1/T$ برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا اوسترالیس.

۳-۸ مقایسه نتایج با بررسی‌های دیگران

در جدول (۳)، نتایج به‌دست آمده در این تحقیق با جلبک‌های دیگر توسط پژوهشگران پیشین مقایسه شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، بیشترین درصد حذف یون کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از این جلبک ۹۷/۴٪ به دست آمد که با توجه به نتایج کار دیگر پژوهشگران که با استفاده از جلبک‌های دیگر به‌دست آمده است، بازدهی چشمگیری است.

جدول ۳. مقایسه کار حاضر با نتایج دیگران

پژوهشگر	سال	جاذب	درصد حذف کادمیم (%)
سولایمون ^۱ و همکاران [۳۵]	۲۰۱۳	مخلوطی از جلبک آبی و سبز	۷۹
گنتیم ^۲ و همکاران [۳۶]	۲۰۱۴	جلبک سبز دریایی <i>اولوا لاکتوکا</i> ^۳	۹۹/۲
الخُمیدان ^۴ و همکاران [۳۷]	۲۰۱۵	زیست‌توده خشک میکرو جلبک <i>اسپیروولینا پلاتنسیس</i> ^۵	۸۷/۶۹
آبدل-آتی ^۶ و همکاران [۳۸]	۲۰۱۳	زیست‌توده جلبک <i>آناپانا اسفاریکا</i> ^۷	۹۴/۳
کار حاضر	۱۳۹۶	جلبک قهوه‌ای پادینا <i>اوسترالایس</i>	۹۷/۴

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این مطالعه، برای بازیابی و حذف یون فلز سنگین کادمیم از محلول آبی از جلبک قهوه‌ای پادینا *اوسترالایس* بهره گرفته شد. در این مطالعه، اثر پارامترهای مهمی چون pH اولیه محلول، دما، غلظت اولیه یون کادمیم موجود درون محلول آبی، زمان تماس و دوز جاذب بر بازدهی جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای

پادینا *اوسترالایس* بررسی شد. بیشترین بازده جذب یون کادمیم به وسیله جلبک ذکر شده ۹۷/۳۹٪ به‌دست آمد که این مقدار در شرایطی چون pH اولیه محلول ۶، مدت زمان تماس ۸۰ دقیقه، غلظت اولیه یون کادمیم ۲۰ mg/L و دمای ۵۰°C به‌دست آمد. برای بررسی رفتار سینتیکی فرایند از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم بهره گرفته شد که با توجه به نتایج به‌دست آمده، مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با مدل سینتیکی شبه درجه اول توانایی بیشتری در توصیف رفتار سینتیکی فرایند داشت. همچنین، در این کار رفتار تعادلی جذب نیز بررسی شد و از مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ سود جستیم و بنابر نتایج حاصل، هر دو مدل از توانایی مطلوبی برای توصیف رفتار تک‌دامایی فرایند برخوردار بودند و فرایند جذب به صورت مطلوب صورت گرفته است. علاوه بر این، در این مطالعه، پارامترهای ترمودینامیکی نظیر آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس نیز بررسی شد. با توجه به مقدار انرژی آزاد گیبس و آنتالپی به‌دست آمده، نتیجه گرفته شد که فرایند جذب یون کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای پادینا *اوسترالایس* به‌صورت خود به خودی و گرماگیر است. بنابراین، با توجه به نتایج تعیین شده می‌توان اظهار کرد که جلبک ذکر شده می‌تواند به عنوان جاذبی کم‌هزینه و مناسب برای جذب یون کادمیم از محلول‌های آبی به کار گرفته شود.

مراجع

- [1] Hashim, M. A., Chub, K. H., "Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds", Chemical Engineering Journal, 97, 249–255, (2004).
 - [2] Wang, J., Chen, C., "Biosorbents for heavy metals removal and their future", Biotechnology Advances, 27, 195–226, (2009).
 - [3] Fu, F., Wang, Q., "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", Journal of Environmental Management, 92, 407-418, (2011).
 - [4] Gandhi, M. R., Meenakshi, S., "Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II)", International Journal of Biological Macromolecules, 50, 650–657, (2012).
- [۵] شمسی‌زاده، ب.، اسماعیلی، ح.، "مطالعه رفتار سینتیکی و تعادلی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات پوست تخم مرغ". محیط زیست طبیعی، مجله منابع طبیعی ایران، دوره ۷۰، شماره ۱، ۹۹–۱۱۲، ۱۳۹۶.

1. Sulaymon
2. Ghoneim
3. *Ulva Lactuca*
4. Al-Homaidan
5. *Spirulina Platensis*
6. Abdel -Aty
7. *Anabaena Sphaerica*

- [6] Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H. R., "Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone", *Journal of Hazardous Materials*, 150, 322–327, (2008).
- [7] Sari, A., Tuzen, M., "Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass", *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1004–1011, (2009).
- [8] Tsezos, M., "Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development". *Process Metallurgy*, 9, 171–173, (1999).
- [9] Lodeiro, P., Barriada, J. L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M. E., "The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies", *Environmental Pollution*, 142, 264–273, (2006).
- [10] Kaewsarn, P., Yu, Q., "Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pretreated biomass of marine alga *Padina* sp.", *Environmental Pollution*, 112, 209–213, (2001).
- [11] Yin, J., Blanch, H. W., "A bio-mimetic cadmium adsorbent: design, synthesis, and characterization", *Biotechnology and Bioengineering*, 34, 180–188, (1989).
- [12] Sharma, Y. C., "Economic treatment of cadmium(II)-rich hazardous waste by indigenous material", *Journal of Colloid and Interface Science*, 173, 66–70, (1995).
- [13] Gupta, V. K., Rastogi, A., "Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase", *Journal of Hazardous Materials*, 153, 759–766, (2008).
- [14] Foroutan, R., Esmaili, H., Kosari Fard, M., "Equilibrium and kinetic studies of Pb (II) biosorption from aqueous solution using shrimp peel". *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 9, 1954-1965, (2015).
- [15] Foroutan, R., Esmaili, H., Abbasi, M., Rezakazemi, M., Mesbah, M., "Adsorption behavior of Cu (II) and Co (II) using chemically modified marine algae". *Environmental technology*, (2017). DOI: 10.1080/09593330.2017.1365946.
- [16] Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z., Heikkinen, H., "Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, 61, 251–263, (2013).
- [17] Lasheen, M. R., Ammar, N. S., Ibrahim, H. S., "Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies", *Solid State Sciences*, 14, 202-210, (2012).
- [18] Tao, Y., Ye, L., Pan, J., Wang, Y., Tang, B., "Removal of Pb(II) from aqueous solution on chitosan/TiO₂ hybrid film", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 718–722, (2009).
- [19] Gupta, N., Kushwaha, A. K., Chattopadhyaya, M. C., "Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 125–131, (2012).
- [20] Veli, S., Alyüz, B., "Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay", *Journal of Hazardous Materials*, 149, 226–233, (2007).
- [21] Saberzadeh Sarvestani, F., Esmaili, H., Ramavandi, B., "Modification of Sargassum angustifolium by molybdate during a facile cultivation for high-rate phosphate removal from wastewater: structural characterization and adsorptive behavior". *3 biotech Journal*, 6, 251, (2016). DOI 10.1007/s13205-016-0570-z
- [22] Yuwei, C., Jianlong, W., "Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal", *Chemical Engineering Journal*, 168, 286–292, (2011)
- [۲۳] فروتن، ر.، اسماعیلی، ح.، کوثری فرد، م.، "بررسی رفتارهای سینتیکی جذب یون سرب از محلول های آبی با استفاده از برگ درخت کنار زغالی شده". *محیط زیست طبیعی، مجله منابع طبیعی ایران*، دوره ۶۹، شماره ۴، ۱۰۶۱–۱۰۷۵، ۱۳۹۵.
- [24] Foroutan, R., Esmaili, H., Derakhshandeh Rishehri, S. M., Sadeghzadeh, F., Mirahmadi, S. R., Kosarifard, M., Ramavandi, B., "Zinc, nickel, and cobalt ions removal from aqueous solution and plating plant wastewater by modified *Aspergillus flavus* biomass: A data set", *Data in Brief*, 12, 485–492, (2017).
- [25] Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z., Wang, X., "Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials*, 160, 655–661, (2008).
- [26] Xiong, C., Yao, C., Wang, L., Ke, J., "Adsorption behavior of Cd(II) from aqueous solutions onto gel-type weak acid resin", *Hydrometallurgy*, 98, 318–324, (2009).
- [27] Vimala, R., Das, N., "Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials* 168, 376–382, (2009).
- [28] Murugesan, A., Ravikumar, L., SathyaSelvaBala, V., SenthilKumar, P., Vidhyadevi, T., Dinesh Kirupha, S., Kalaivani, S. S., Krithiga, S., Sivanesan, S., "Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyazomethineamides: Equilibrium and kinetic approach", *Desalination*, 271, 199–208, (2011).

- [29] Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77–85, (2007).
- [30] Khataee, A. R., Vafaei, F., Jannatkah, M., "Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 33-40, (2013).
- [31] Shakerian Khoo, F., Esmaili, H., "Synthesis of $\text{CaO/Fe}_3\text{O}_4$ magnetic composite for the removal of Pb (II) and Co (II) from synthetic wastewater". *Journal of the Serbian Chemical Society*, 83, 237-249, (2018).
- [32] Aftab, K., Akhtar, K., Jabbar, A., Bukhari, I. H., Noreen, R., "Physico-chemical study for zinc removal and recovery onto native/chemically modified *Aspergillus flavus* NA9 from industrial effluent", *Water Research*, 47, 4238-4246, (2013).
- [33] Kilislioglu, A., Bilgin, B., "Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin", *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 155-160, (2003).
- [34] Teimouri, A., Esmaili, H., Foroutan, R., Ramavandi, B., "Adsorptive performance of calcined *Cardita bicolor* for attenuating Hg(II) and As(III) from synthetic and real wastewaters", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35, 479–488, (2018).
- [35] Sulaymon, A. H., Mohammed, A. A., Al-Musawi, T. J., "Column Biosorption of Lead, Cadmium, Copper, and Arsenic ions onto Algae", *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, 3,1-7, (2013)
- [36] Ghoneim, M. M., El-Desoky, H. S., El-Moselhy, K. M., Amer, A., Abou El-Naga, E. H., Mohamedein, L. I., Al-Prol, A. E., "Removal of cadmium from aqueous solution using marine green algae, *Ulva lactuca*", *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40, 235-242, (2014).
- [37] Al-Homaidan, A. A., Alabdullatif, J. A., Al-Hazzani, A. A., Al-Ghanayem, A. A., Alabbad, A. F., "Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass", *Saudi Journal of Biological Sciences*, 22, 795-800, (2015).
- [38] Abdel -Aty, A.M., Ammar, N. S., Abdel Ghafar, H. H., Ali, R. K., "Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass", *Journal of advanced research*, 4, 367-374, (2013).