

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2023.378125.1266



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Study of Uranium Biosorption by Microalgae *Chlorella Vulgaris*

M. H. Khani, A. A. GHorbanpour Khamseh*

Associate Professor of Chemical Engineering, Nuclear Science and Technology Research Institute

Email: akhamseh@aeoi.org.ir

Abstract

Kinetics and thermodynamics of biosorption of uranium by microalgae Chlorella vulgaris were studied in a batch system at different temperatures and concentrations. The effect of parameters such as pH, contact time, initial pollutant concentration and temperature on the absorption was studied. By investigating the effect of pH, its optimal value was determined to be 4.5 in the studied temperature and concentration range. The maximum absorption value occurred at a temperature of 15°C and an initial concentration of 500 mg/L. It was observed that the absorption capacity of microalgae Chlorella vulgaris for uranium, decreases with increasing temperature. To study the kinetics of the adsorption process, the saturation type kinetic model was used and the correlation coefficients showed that this model is suitable for uranium biosorption. By modeling the equilibrium sorption of uranium absorption by microalgae with Langmuir and Freundlich models, it was observed that the experimental data is in good agreement with the Langmuir isotherm. Also, by using equilibrium constants at different temperatures, thermodynamic parameters (ΔS , ΔH and ΔG) were determined, which indicates exothermic and spontaneity of the process

Received: 24 December 2022

Accepted: 4 April 2023

Page Number: 117-131

Keywords:

Uranium,
Biosorption Kinetics,
Biosorption
Thermodynamics,
Microalgae Chlorella
Vulgaris,
Equilibrium Modeling

Please Cite this Article Using:

KHani, M. H., & GHorbanpour Khamseh, A. A. (2024). Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Study of Uranium Biosorption by Microalgae *Chlorella Vulgaris*. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 117-131, [In Persian].



DOI: 10.22034/ijche.2023.378125.1266

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

مطالعه سینیتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب زیستی اورانیوم به وسیله میکروجلبک کلرلا ولگاریس

محمدحسن خانی، علی اصغر قربانپور ^{*}خمسه
استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

پیام‌نگار: akhamseh@aeoi.org.ir

چکیده

سینیتیک و ترمودینامیک جذب زیستی اورانیوم به وسیله میکروجلبک کلرلا ولگاریس در یک سامانه ناپیوسته در دماها و غلظت‌های مختلف مطالعه شد. اثر مشخصه‌های مؤثر همانند pH ، زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده و دما بر میزان جذب، مطالعه شد. با بررسی اثر pH مقدار بهینه آن $4/5$ مشخص شد و در دامنه دما و غلظت مورد مطالعه بیشینه مقدار جذب در دمای $15^{\circ}C$ و غلظت اولیه 500 mg/L رخ داد. مشاهده شد که ظرفیت جذب میکروجلبک کلرلا ولگاریس برای اورانیوم با افزایش دما کاهش می‌یابد. برای مطالعه سینیتیک فرایند جذب از مدل سینیتیکی نوع اشباعی استفاده شد و ضرایب همبستگی نشان داد که این مدل برای جذب زیستی اورانیوم مناسب است. با مدل‌سازی ایزوترم جذب اورانیوم به وسیله میکروجلبک با مدل‌های لانگمیر و فرنلدلیچ مشاهده شد که داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم لانگمیر تطابق مناسبی دارد. همچنین با استفاده از ثابت‌های تعادل در دماهای مختلف، مشخصه‌های ترمودینامیکی (GA و HA ، SA) تعیین شد که حاکی از گرم‌زایی و خودبه‌خودی بودن فرایند است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۱۵

شماره صفحات: ۱۱۷ تا ۱۳۱

کلیدواژه‌ها:

اورانیوم،

سینیتیک جذب زیستی،

ترمودینامیک جذب زیستی،

میکروجلبک کلرلا ولگاریس،

مدل‌سازی تعادلی

* تهران، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

استناد به مقاله:

خانی، محمدحسن، و قربانپور خمسه، علی‌اصغر. (۱۴۰۳). مطالعه سینیتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب زیستی اورانیوم به وسیله میکروجلبک کلرلا ولگاریس، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۲)، ۱۱۷-۱۳۱.

۱. مقدمه

از آن جایی که ورود پساب‌های حاوی فلزهای سنگین از فرایندهای مختلف صنعتی از قبیل صنایع نفت و پتروشیمیایی، معدنی، آب فلزکاری، باتری‌سازی، صنایع رنگ، استخراج فلزات و به‌ویژه صنایع هسته‌ای به‌علت سمیت شیمیایی و گاهی رادیواکتیویته، سبب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌شود؛ کنترل میزان و غلظت ورودی این پساب‌ها به محیط زیست، طبق مقررات الزامی است. صنایع هسته‌ای و معادن اورانیوم سالانه مقادیر زیادی اورانیوم و دیگر مواد رادیواکتیو را وارد محیط زیست می‌کنند [۱ و ۲]. اورانیوم از خطرناک‌ترین فلزات سنگین آلاینده است که نه‌تنها به‌دلیل رادیواکتیویته؛ بلکه به‌دلیل سمیت بالای شیمیایی سلامت محیط زیست را تهدید می‌کند [۳ و ۴]. جذب فلزات سنگین ورودی به محیط با ریزاندامگان که منبع تغذیه پلانکتون‌ها هستند واقعیتی انکارناپذیر است [۵] که موجب آلودگی تمام زنجیره غذایی موجودات زنده می‌شود. این مسئله باعث شده است که کاربرد روش‌های گوناگونی مانند استخراج با حلال، رسوب‌گذاری، اکسایش یا احیای شیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس، جداسازی غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی و تبخیر برای جداسازی، حذف و بازیابی فلزات سمی همواره در حال گسترش و توسعه باشد [۶-۸]؛ اما درباره پساب‌های رقیق و خیلی رقیق روش‌های مذکور ناکارا و پرهزینه هستند و از این رو امروزه فرایندهای جداسازی زیستی نسبت به روش‌های مذکور از بازدهی و کارایی بالایی برخوردار و از نظر اقتصادی نیز مقرون به‌صرفه است. این جاذب‌ها که در طبیعت به‌آسانی قابل دسترس و به‌وفور یافت می‌شوند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۹-۱۶].

از ویژگی‌های برتر جذب بیولوژیکی می‌توان به هزینه پایین عملیاتی، بازدهی زیاد، ظرفیت جذب بالا و قابلیت‌گزینه انتخابی بدون ایجاد پسماندهای شیمیایی اشاره کرد [۱۷]. با توجه به این‌که استفاده از ریزاندامگان به‌صورت زنده نیاز زیستی و شیمیایی به اکسیژن و غذا دارد و نیز سمیت فلز و دیگر عوامل نامناسب که موجب مشکلات نگهداری آن‌ها به‌صورت زنده می‌شود، استفاده از آن‌ها به‌صورت خشک و مرده به‌عنوان جاذب ارجحیت دارد [۱۸ و ۱۹].

پژوهشگران، جلبک‌های گوناگونی را به‌منظور جذب زیستی فلزات سنگین مطالعه و بررسی کرده‌اند که از این میان میکروجلبک

کلرلا ولگاریس^۱ را بسیار مؤثرتر از دیگر گونه‌های آن نشان داده‌اند [۲۰-۲۸]. تاکنون محققان جلبک‌های مختلف را- به‌ویژه نوع قهوه‌ای- به‌منظور جذب اورانیوم از محلول‌های آبی مطالعه و ارزیابی کرده‌اند که نتایج سودمند و چشم‌گیری داشته است. از آن جمله می‌توان به مطالعه جذب اورانیوم با استفاده از جلبک قهوه‌ای سارگاسوم به‌وسیله یانگ و ولسکی [۲۹]، جلبک‌های قهوه‌ای سیستوسیرا و پادینا به‌وسیله خانی و همکاران [۳۰-۳۲] و میکروجلبک سبز کلرلا سوروکینینا^۳ [۳۳] اشاره کرد.

از آن جایی که میکروجلبک کلرلا ولگاریس در جذب فلزات سنگینی همانند مس، کادمیم، نیکل و غیره مطالعه می‌شود و بسیار مؤثر بوده است [۳۴-۳۸ و ۲۱]، بنابراین در کار حاضر میکروجلبک کلرلا ولگاریس پیش‌تصفیه‌شده با اسید کلریدریک به‌منظور جذب اورانیوم از محلول‌های آبی از لحاظ تعادل جذب، سینتیک، ترمودینامیک و همچنین اثر مشخصه‌های عملیاتی، مطالعه و بررسی شده است. انرژی اکتیواسیون جذب، یکی از شاخصه‌های تعیین نوع و سازوکار جذب زیستی است [۳۴]. از طرف دیگر از آن جایی که تخمین تغییرات گرما در فرایند جذب، عامل مهمی در طراحی راکتورهای زیستی است، لذا بررسی ترمودینامیک جذب زیستی نیز بسیار مفید خواهد بود.

۲. سینتیک جذب زیستی

هنگامی که یک زیست‌توده در یک سامانه ناپیوسته به‌خوبی هم‌زده، مطالعه می‌شود، از مقاومت‌های انتقال جرم خارجی می‌توان صرف نظر کرد. در این حالت سینتیک جذب تابعی از سرعت واکنش و سرعت نفوذ داخلی است. در شرایطی که بتوان از مقاومت‌های داخلی نیز صرف نظر کرد؛ برای مثال در مواقعی که سرعت جذب در زمان‌های اولیه مطالعه می‌شود، می‌توان فرض کرد که غلظت جذب‌شونده در سیال با غلظت آن در سطوح جایگاه‌های فعال زیست‌توده برابر است. در این حالت مشاهدات تجربی نشان داده است که در غلظت‌های پایین، سرعت اولیه جذب متناسب با غلظت اولیه فلز تغییر کرده و در غلظت‌های بالا مستقل از غلظت اولیه فلز عمل می‌کند. قابلیت توصیف‌کنندگی چنین رفتاری با معادله (۱)

۱. Chlorella Vulgaris

۲. Yang and Volesky

۳. Chlorella Sorokiniana

و شدت جذب هستند. صورت خطی معادله فرندلیچ به صورت

معادله (۶) است:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (۶)$$

۴. مشخصه‌های ترمودینامیکی جذب زیستی

فرایند جذب زیستی فلزات را می‌توان به صورت فرایند بازگشت‌پذیر

زیر بیان کرد:

جاذب- یون فلز ↔ یون فلز در محلول

ثابت تعادل ظاهری (k'_c) جذب زیستی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$k'_c = C_{e,ad} / C_e \quad (۷)$$

که C_e غلظت تعادلی فلز در محلول و $C_{e,ad}$ غلظت تعادلی فلز بر روی جاذب است. به منظور یافتن ثابت تعادل (k_c) باید از اکتیویته به جای غلظت استفاده کرد یا این‌که آن را معادل ثابت تعادل ظاهری در رقت بی‌نهایت در نظر گرفت. مقدار k'_c در رقت بی‌نهایت با محاسبه ثابت تعادل ظاهری در غلظت‌های اولیه مختلف و با روش برون‌یابی آن‌ها تا صفر به دست می‌آید. ثابت تعادل را می‌توان به صورت تابعی از دما با استفاده از معادله وانت هوف^۱ بیان کرد:

$$\ln k_c = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (۸)$$

که ΔH و ΔS به ترتیب تغییر آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب زیستی است و معادل شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رسم $\ln k_c$ بر حسب $1/T$ است [۳۹ و ۴۰]. از طرف دیگر مقدار k_c در دمای 25°C (k_c^0) برای تعیین انرژی آزاد گیبس استاندارد فرایند جذب زیستی اورانیوم با استفاده از معادله زیر به کار می‌رود [۳۹ و ۴۰]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c^0 \quad (۹)$$

مقدار انرژی آزاد گیبس درجه خودبه‌خودی بودن فرایند جذب را

بیان می‌شود.

$$\Gamma_{ad} = k_1 C_0 / (1 + k_0 C_0) \quad (۱)$$

که k_1 و k_0 ثابت‌های مدل هستند. k_1 و k_0 به ترتیب بیانگر ثابت سرعت درجه اول و درجه صفر و Γ_{ad} سرعت اولیه جذب است که از رسم کردار q (مقدار فلز جذب شده بر واحد وزن جاذب) بر حسب t (زمان) و تعیین شیب کردار در زمان صفر به دست می‌آید:

$$(dq/dt)_{t=0} = \Gamma_{ad} \quad (۲)$$

خط راستی که از رسم مقادیر $1/\Gamma_{ad}$ بر حسب $1/C_0$ حاصل می‌شود، صحت و دقت مدل سینتیک را نشان می‌دهد و شیب و عرض از مبدأ آن، به ترتیب مقادیر k_1 و k_0 را تعیین می‌کند. این مدل قابلیت پیش‌بینی رفتار جذب را برای کل دامنه غلظت‌های فلز دارد و مطابق با سازوکار جذبی است که در آن سرعت واکنش، مرحله کنترل‌کننده سرعت جذب است [۳۹-۴۰].

۳. مدل‌سازی تعادل جذب زیستی

به منظور طراحی یک سامانه جذب برای جداسازی یون‌های فلزی، یافتن رابطه‌ای مناسب (ایزوترم) برای توصیف نتایج آزمایش‌های تعادلی در جذب زیستی ضروری است. در این تحقیق ایزوترم‌های تعادلی لانگمیر و فرندلیچ برای برازش داده‌های تعادلی، مطالعه شد. مدل لانگمیر به صورت رابطه ایزوترم هیپربولیک زیر است [۴۱]:

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (۳)$$

که q_e مقدار فلز جذب شده به ازای مقدار مشخصی جاذب بر حسب (mg/g) ، C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب (mg/L) ، b ثابت لانگمیر بر حسب L/mg و q_m حداکثر مقدار ظرفیت جاذب بر حسب mg/g است. صورت خطی شده این عبارت با معادله (۴) بیان می‌شود.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (۴)$$

مدل فرندلیچ جذب سطحی ناهمگن را با جایگاه‌های دارای انرژی جذب متفاوت توصیف می‌کند که مطابق رابطه زیر بیان می‌شود [۴۲]:

$$q_e = k_F (c_e)^{\frac{1}{n}} \quad (۵)$$

که k_F بر حسب $(\text{mg/g})(L/\text{mg})^{1/n}$ و n به ترتیب ثابت ایزوترم فرندلیچ

۱. Van't Hoff

اورانیوم و تنظیم pH به ترتیب به وسیله دستگاه‌های ICP-AES^۲ و pH متر دیجیتالی انجام شد. در آزمایش‌ها سامانه پس از گذشت دو ساعت به حالت تعادل رسید. در این مقاله میزان جذب تعادلی و لحظه‌ای به ترتیب q_e و q_t برحسب میلی‌گرم اورانیوم به ازای هر گرم جلبک (بر مبنای خشک) بیان شده است. مقدار اورانیوم جذب شده در واحد جرم جاذب زیستی (mg/g) با استفاده از رابطه (۱۰) حساب شد.

$$q = (C_i - C_e)V/M \quad (10)$$

که در آن، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی (Ce) برای جذب تعادلی و C_t برای جذب لحظه‌ای) برحسب mg/L، q ظرفیت جذب (شامل جذب تعادلی، q_e و لحظه‌ای q_t) برحسب mg/g، V حجم محلول (L) و M جرم جاذب برحسب گرم است.

۶. نتایج تجربی

۱-۶ بررسی اثر pH اولیه محلول بر میزان جذب

به منظور بررسی تأثیر pH محلول‌هایی با pHهای اولیه ۲ تا ۷ تهیه شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات جذب با جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه‌شده قرار گرفت. در شکل (۱) تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، بیشترین مقدار جذب برای هر دو جاذب در دامنه pHهای ۴ تا ۵ رخ می‌دهد. یکی از علت‌های این رخداد مربوط به شیمی محلول و یا به عبارتی به نوع یون‌های اورانیوم هیدرولیز شده در داخل محلول در pHهای متفاوت است؛ یعنی عامل اصلی در تغییر میزان جذب شیمی محلول است.

در دامنه pHهای ۲ تا ۵، یون اورانیوم در محلول عمدتاً به شکل یون‌های $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ، UO_2OH^+ ، $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ، UO_2^{2+} است. در pHهای اسیدی (پایین) واکنش‌های هیدرولیز یونی به نفع UO_2^{2+} پیش می‌رود و با بالا رفتن pH، از غلظت UO_2^{2+} کاسته و به غلظت یون‌های هیدرولیز شده می‌شود [۲۹]. باتوجه به این که میزان جذب یون‌های هیدرولیز شده (UO_2OH^+ ، $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$) $(UO_2)_3(OH)_5^+$ نسبت به خود UO_2^{2+} ، خیلی بیش‌تر است و از

مشخص می‌کند و هرچه مقدار آن منفی‌تر باشد، به همان میزان فرایند جذب از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیرتر می‌شود.

۵. مواد و روش‌ها

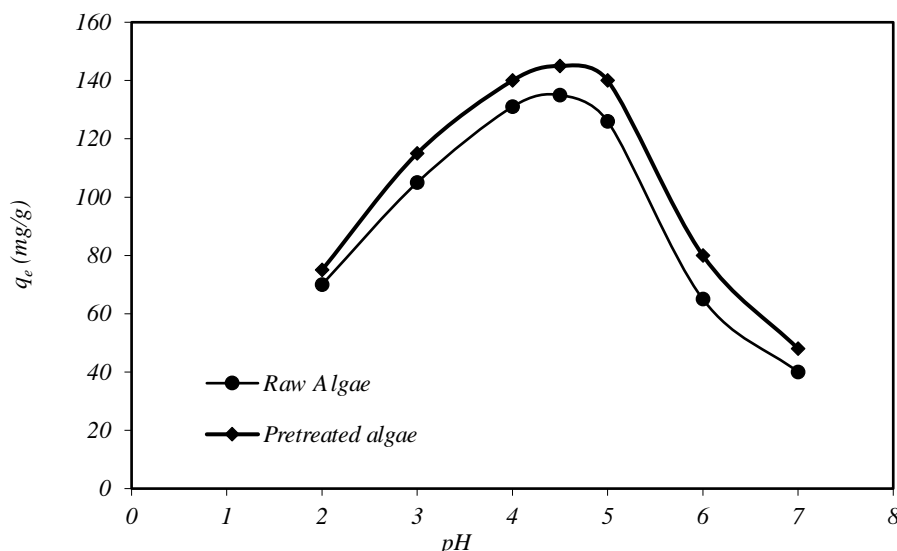
میکروجلبک کلرلا ولگاریس مورد استفاده در این تحقیق از پژوهشکده اکولوژی دریای خزر تهیه و در ارلن مایر با حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر در دمای ۲۲ درجه سلسیوس حاوی محیط کشت استاندارد زاروک کشت داده شد [۴۳]. از دو لامپ فلورسنت با شدت نور ۳۵۰۰ لوکس برای روشنایی سطح ارلن استفاده شد. هوادهی به‌طور مداوم و با استفاده از یک پمپ هوا (RESUN AC-9603) با فشار هوا ۰/۱۲ مگاپاسکال در کل دوره انجام شد. پس از رشد، جلبک‌ها با آب مقطر دیونیزه شسته شدند تا واسطه‌هایی که باعث رشد جلبک‌ها می‌شدند، حذف شوند. جلبک‌ها با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و سپس در آن با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۴۰ دقیقه خشک شدند. جاذب به‌کار برده شده در آزمایش‌ها به‌صورت خشک با اندازه ذرات حدود $10 - 20 \mu m$ بود. هم‌چنین در انجام آزمایش‌ها از اورانیل نیترات و اسید کلریدریک ساخت کمپانی مرک استفاده شد. آزمایش‌های سینتیکی بر روی دو نوع جلبک خام و پیش‌تصفیه‌شده با اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال انجام گرفت. روش پیش‌تصفیه بدین صورت بود که مقدار ۱۰ گرم زیست‌توده را در یک لیتر از اسید کلریدریک ریخته و بعد از چند ساعت تماس، چندین بار با آب مقطر شسته می‌شود، تا این‌که pH محلول شست‌وشو به مقدار ثابتی برسد. سپس عملیات خشک‌کردن با قراردادن آن‌ها در آن در درجه حرارت ۶۰ درجه سلسیوس و در طول یک شبانه روز انجام شد.

آزمایش‌های جذب در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری هر یک حاوی ۱۰۰ mL از محلول اورانیل نیترات (شش ظرفیتی) در pHهای از پیش تعیین‌شده و غلظت جاذب برابر با ۱ گرم بر لیتر (۰/۱ گرم جاذب در ۱۰۰ mL محلول اورانیل نیترات) [۳۲-۳۰]، در دستگاه شیکر انکوباتور^۱ با سرعت همزدن ۱۵۰ rpm در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سلسیوس و غلظت‌های اورانیوم ۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام گرفت. کلیه آزمایش‌های جذب سه بار تکرار و میانگین حاصل گزارش شده است. در آزمایش‌ها به‌منظور تنظیم pH از محلول‌های اسید کلریدریک و سود ۰/۰۵ نرمال استفاده شد. آنالیز

۲. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer

۱. Shaker Incubator

آن جایی که در دامنه pH ۴ تا ۵ اورانیوم بیشتر به شکل یون‌های هیدرولیز شده است، لذا بیشترین مقدار جذب در این دامنه از pH امکان می‌پذیرد. در pH‌های بالاتر از ۶، اورانیوم موجود در محلول



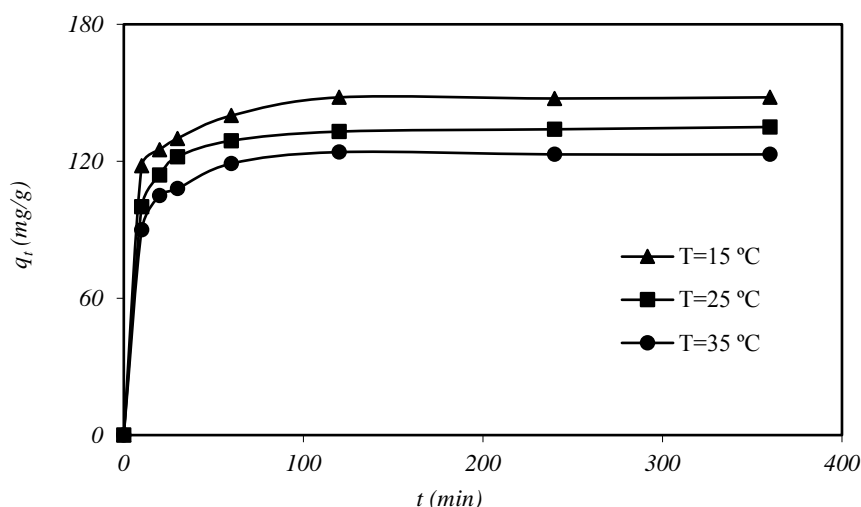
شکل ۱. تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، زمان تماس ۲۴ h، دما ۲۵ °C، غلظت جذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).
Figure 1. The effect of the initial pH on uranium uptake by the microalgae *Chlorella vulgaris* (initial concentration: 350 mg/L, contact time: 24 h, T: 25 °C, adsorbent dosage: 1 g/L, and 150 rpm).

و در دسترس بودن کلیه جایگاه‌های فعال جذب، یون‌های اورانیوم با سرعت زیادی قابلیت جذب دارند. با گذشت زمان با توجه به کم شدن جایگاه‌های در دسترس، یون‌های جذب شونده به اجبار باید خود را به سطوح داخلی جذب برسانند که این امر (مقاومت‌های انتقال جرم داخلی) موجب کندی فرایند جذب برخلاف دقایق ابتدایی می‌شود. نتیجه مهم دیگری که از شکل‌های (۲) و (۳) پیداست، زمان رسیدن به تعادل جذب حدود ۲ ساعت است. در کارهای مشابه جذب زیستی اورانیوم با استفاده از جلبک‌های متفاوت، زمان تعادل جذب در همین حدود گزارش شده است [۳۰-۳۳]. به دلیل محدود بودن تعداد جایگاه‌های قابل دسترس انتظار می‌رود که سینتیک جذب از نوع اشباعی باشد. سریع بودن فرایند جذب امکان استفاده از راکتورهای کم حجم و پر بازده را ممکن می‌کند و موجب مقرون به صرفه بودن فرایند جذب زیستی اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس می‌شود.

به صورت ترکیبات جامد محلول و در pH‌های پایین تر از ۲ به صورت ترکیبات آنیونی نیز ظاهر می‌شود که قابلیت تبادل با گروه‌های عاملی جذب موجود در جلبک‌ها را ندارد [۲۹]. بر اساس تفاسیر فوق، سازوکار جذب اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس عمدتاً به سازوکار تبادل یونی مرتبط است. با توجه به جمیع مطالب فوق، کلیه آزمایش‌های بعدی جذب در pH مناسب ۴/۵ انجام گرفت.

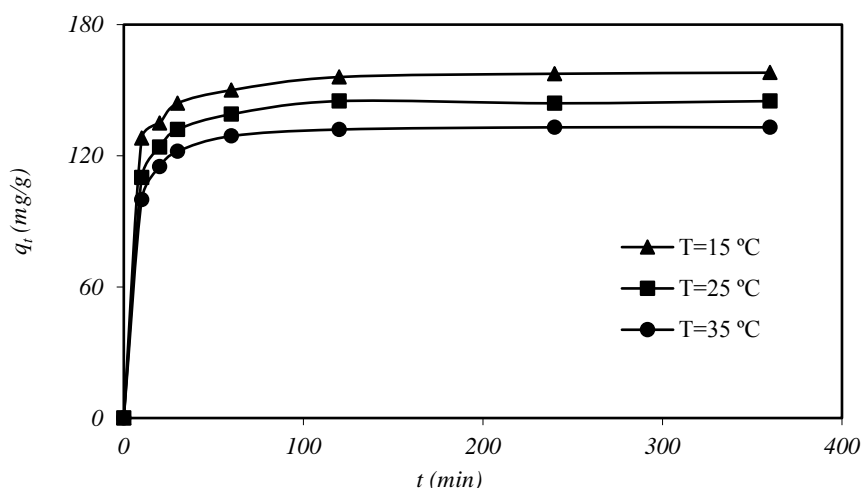
۲-۶ اثر زمان تماس بر روند جذب و تعیین زمان تعادل

شکل‌های (۲) و (۳) به ترتیب سرعت جذب اورانیوم را با جلبک خام و پیش تصفیه شده کلرلا ولگاریس در دماهای مختلف و غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L اورانیوم نشان می‌دهد که با استفاده از منحنی میزان جذب بر حسب زمان حاصل می‌شود. مطابق شکل‌های فوق الذکر، حدود ۹۰ درصد از میزان کل جذب در ۲۰ دقیقه اول فرایند انجام گرفته است که نشان دهنده سرعت بالای جذب است. دلیل این رخداد می‌تواند این باشد که در ابتدای فرایند به دلیل آزاد



شکل ۲. سرعت جذب اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس در دماهای مختلف (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، pH=۴/۵، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).

Figure 2. Uranium absorption rate by *Chlorella vulgaris* microalgae at different temperatures (initial concentration: 350 mg/L, pH: 4.5, adsorbent dosage: 1 g/L, and 150 rpm).



شکل ۳. سرعت جذب اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس پیش تصفیه شده در دماهای مختلف (غلظت اولیه ۳۵۰ mg/L، pH=۴/۵، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).

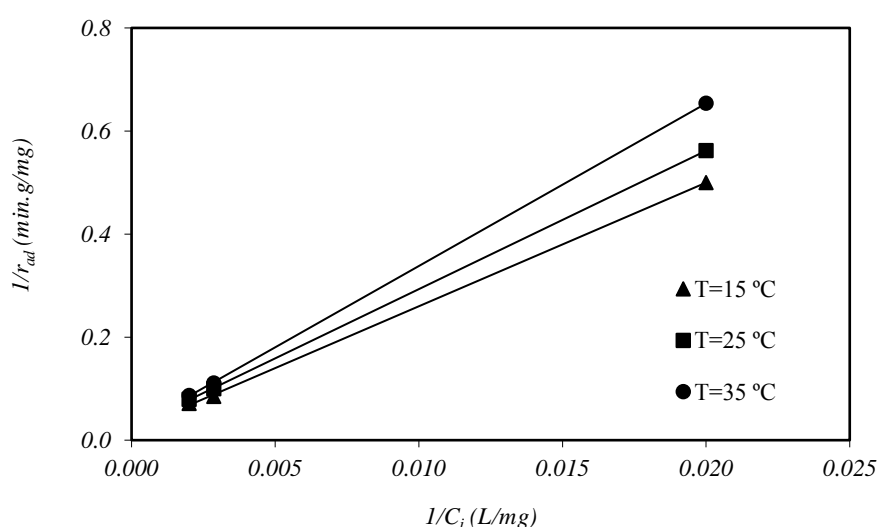
Figure 3. Uranium absorption rate by pretreated *Chlorella vulgaris* microalgae at different temperatures (initial concentration: 350 mg/L, pH: 4.5, adsorbent dosage: 1 g/L, and 150 rpm).

مطالعه نشان داده شده است. مقادیر ثابت‌های سرعت k_0 و k_1 که از شیب و عرض از مبدأ خطوط مرسوم در شکل‌های (۴) و (۵) حساب شده‌اند و مقدار ضرایب همبستگی در جدول (۱) ارائه شده است.

۳-۶ سینتیک و تعیین ثابت‌های سرعت جذب در شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب برای جلبک‌های خام و پیش تصفیه شده کردار تغییرات $1/t_{ad}$ بر حسب $1/C_i$ در دماهای مورد

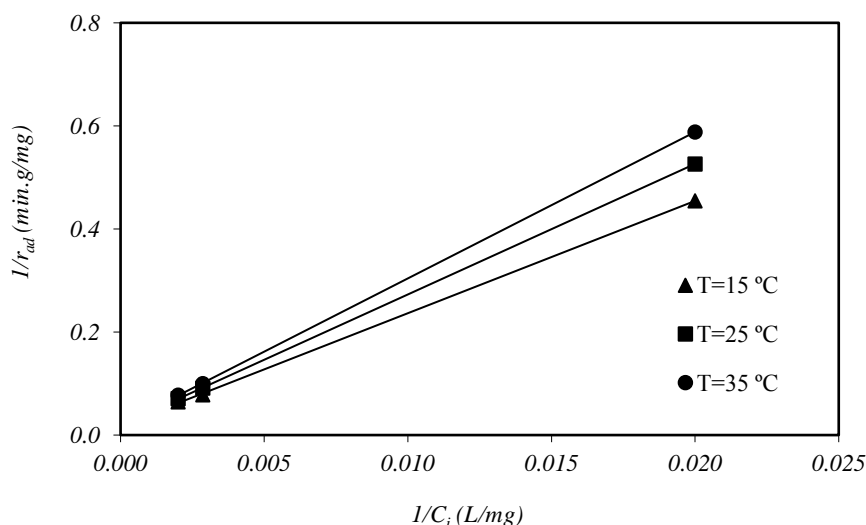
باتوجه به تغییر ثوابت سینتیک با دما می‌توان گفت که مرحله واکنش، کنترل‌کننده فرایند است. ثابت‌های سرعت درجه صفر (k_0) برای میکرو جلبک کلرلا ولگاریس پیش‌تصفیه‌شده در شرایط مشابه نسبت به جلبک خام بزرگ‌تر است. این موضوع نشان می‌دهد که جلبک پیش‌تصفیه‌شده در غلظت‌های کمتری نسبت به جلبک خام اشباع می‌شود. در کارهای مشابه جذب زیستی اورانیوم با استفاده از جلبک‌های متفاوت به نتیجه مشابهی رسیده‌اند [۳۰-۳۳].

همان‌طور که از جدول مذکور مشاهده می‌شود، ضرایب همبستگی در تمام دماها برای هر دو جلبک بزرگ‌تر از ۰/۹۹۴ است که بیان‌گر مناسب بودن مدل سینتیک اشباعی برای جذب زیستی اورانیوم با جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه‌شده کلرلا ولگاریس تحت شرایط مطالعه شده است. در منابع مشابه نیز محققان از این مدل سینتیک برای توصیف فرایند جذب زیستی استفاده کرده و به نتایج مشابهی رسیده‌اند [۳۹ و ۳۰ و ۲۱]. مطابق جدول (۱) ثابت‌های مدل با کاهش دما افزایش می‌یابند.



شکل ۴. کردار تغییرات $1/r_{ad}$ برحسب $1/C_i$ در دماهای مختلف (میکرو جلبک کلرلا ولگاریس).

Figure 4. $1/r_{ad}$ versus $1/C_i$ plots at different temperatures (Chlorococcum microalgae).



شکل ۵. کردار تغییرات $1/r_{ad}$ برحسب $1/C_i$ در دماهای مختلف (میکرو جلبک کلرلا ولگاریس پیش‌تصفیه‌شده).

Figure 4. $1/r_{ad}$ versus $1/C_i$ plots at different temperatures (pretreated *Chlorella vulgaris* microalgae).

جدول ۱. ثابت‌های سینتیکی و ضریب‌های همبستگی در دماهای مختلف برای میکرو جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه‌شده کلرلا ولگاریس.

Table 1. Kinetic constants with the correlation coefficients at different temperatures for raw and pretreated *Chlorella vulgaris* microalgae.

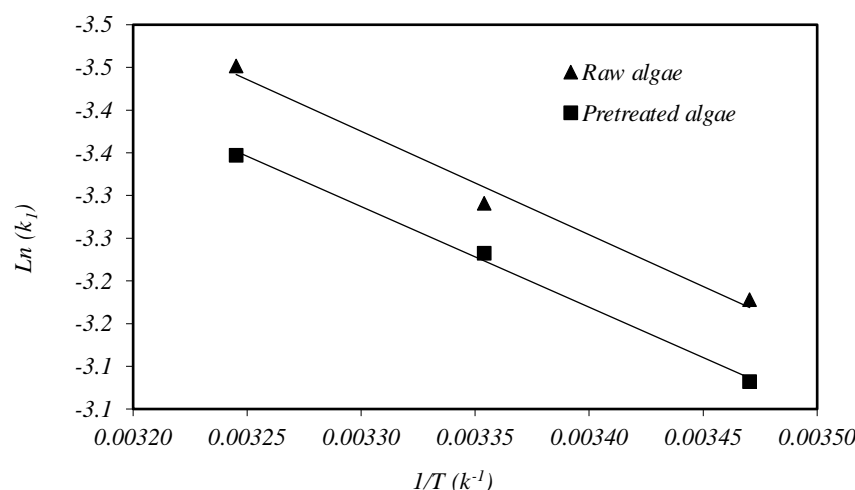
Biosorbent	T (°C)	$k_1 \times 10^2$ (L/g.min)	$k_0 \times 10^4$ (L/mg)	R ²
Raw <i>Chlorella vulgaris</i>	15	4.17	8.29	0.9995
	25	3.72	7.51	0.9997
	35	3.17	6.97	0.9998
Pretreated <i>Chlorella vulgaris</i>	15	4.59	8.45	0.9963
	25	3.95	7.66	0.9993
	35	3.52	7.01	0.9999

در کارهای مشابه جذب زیستی اورانیوم با استفاده از جلبک‌های متفاوت به نتیجه مشابهی رسیده‌اند [۳۰-۳۳]. از روی مقدار انرژی اکتیواسیون می‌توان نوع جذب (فیزیکی یا شیمیایی) را تشخیص داد. در جذب فیزیکی به دلیل کوچک بودن انرژی مورد نیاز، تعادل زودتر از جذب شیمیایی حاصل می‌شود و این نوع جذب بازگشت پذیرتر از جذب شیمیایی است. به دلیل ضعیف بودن نیروهای دخیل در جذب فیزیکی، مقدار انرژی اکتیواسیون در این حالت معمولاً کمتر از $4/2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ است [۴۴ و ۲۱]. نیروهای دخیل در جذب شیمیایی بسیار قوی‌تر از جذب فیزیکی است، بنابراین انرژی اکتیواسیون جذب شیمیایی در حدود گرمای واکنش‌های شیمیایی است. با این تفاسیر فرایند جذب زیستی اورانیوم با جلبک کلرلا ولگاریس در زمرة جذب‌های شیمیایی قرار می‌گیرد.

برای تعیین انرژی اکتیواسیون فرایند جذب، لازم است که ثابت سرعت درجه اول واکنش جذب (مشخصه k_1) که در جدول (۱) محاسبه و آورده شده است، برحسب دما طبق رابطه آرنیوس (رابطه (۱۱)) رسم شود.

$$K_1 = A_0 e^{(-E/RT)} \quad (11)$$

که A_0 ثابت و مستقل از دما برحسب $(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ ، E انرژی اکتیواسیون برحسب (J.mol^{-1}) ، R ثابت عمومی گازها $(8.13 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$ و T دما برحسب (K) است. در شکل (۶) مقادیر $\ln k_1$ بر حسب $1/T$ رسم شده و از شیب خطوط حاصل، انرژی اکتیواسیون جذب اورانیوم با دو جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه‌شده به ترتیب برابر با $10/07$ و $9/80$ کیلو ژول بر مول حساب شد و ضریب‌های همبستگی خطوط به ترتیب برابر با $0/9854$ و $0/9966$ به دست آمد.



شکل ۶. خطوط حاصل از رسم مقادیر $\ln k_1$ بر حسب $1/T$.

Figure 6. $\ln(k_1)$ versus $1/T$ plots.

زیستی اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس در دو فرم خام و پیش تصفیه شده، تعدادی آزمایش جذب در غلظت‌های اولیه معین و شرایط از پیش تعیین شده انجام گرفت (شکل (۷)). مطابق این شکل در غلظت‌های پایین تر، مقدار جذب فلز جذب شونده با بالا رفتن غلظت به طور خطی افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر، با افزایش غلظت مقدار جذب به تدریج کاهش می‌یابد و سرانجام جاذب از جذب شونده (یون‌های اورانیومی) اشباع می‌شود. هم‌چنین براساس شکل فوق، طبق انتظار در کل دامنه غلظت‌های اولیه مورد مطالعه، میزان جذب اورانیوم با جلبک پیش تصفیه شده بیشتر از جلبک خام است و این تفاوت با افزایش غلظت اولیه بیشتر نمایان می‌شود. در کارهای مشابه جذب زیستی اورانیوم با استفاده از جلبک‌های متفاوت به نتیجه مشابهی رسیده‌اند [۳۰ و ۳۳].

۴-۶ اثر غلظت اولیه و دما بر میزان و سرعت اولیه جذب

میزان و سرعت جذب زیستی یون‌های اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس علاوه بر زمان به غلظت اولیه اورانیوم و دمای سامانه نیز بستگی دارد. غلظت اولیه، نیروی محرکه مهمی برای غلبه بر مقاومت‌های انتقال جرم بین دو فاز مایع و جامد به حساب می‌آید. به طوری که غلظت اولیه بالا موجب افزایش سرعت جذب می‌شود. در جداول (۲) و (۳) به ترتیب برای جلبک‌های خام و پیش تصفیه شده، تأثیر غلظت اولیه بر سرعت اولیه جذب و میزان جذب تعادلی اورانیوم در دماهای مختلف ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هم سرعت اولیه جذب و هم میزان جذب تعادلی با افزایش غلظت اولیه و کاهش دما افزایش می‌یابند.

۵-۶ بررسی تعادل و ایزوترم‌های جذب زیستی اورانیوم با

میکرو جلبک کلرلا ولگاریس

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه اورانیوم و مدل سازی تعادلی جذب

جدول ۲. اثر غلظت اولیه اورانیوم بر سرعت اولیه و ظرفیت جذب میکرو جلبک کلرلا ولگاریس خام در دماهای مختلف.

Table 2. The effect of initial concentration of uranium on the initial rate and absorption capacity of raw *Chlorella vulgaris* microalgae at different temperatures.

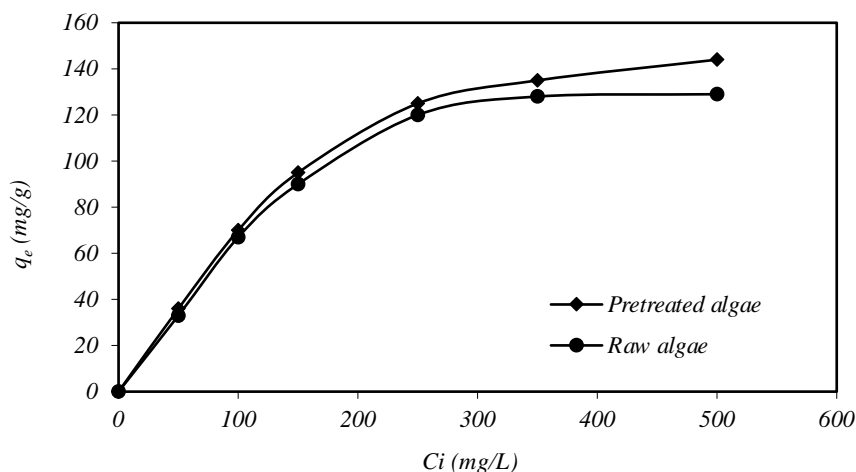
T (°C)	C _i (mg/L)	Γ _{ad} (mg/g.min)	q _e (mg/g)
15	50	2.05	19
	350	11.80	148
	500	14.03	203
25	50	1.78	17
	350	10.02	135
	500	12.63	186
35	50	1.53	14
	350	9.06	123
	500	11.50	155

جدول ۳. اثر غلظت اولیه اورانیوم بر سرعت اولیه و ظرفیت جذب میکرو جلبک کلرلا ولگاریس پیش تصفیه شده در دماهای مختلف.

Table 2. The effect of initial concentration of uranium on the initial rate and absorption capacity of pretreated *Chlorella vulgaris* microalgae at different temperatures.

T (°C)	C _i (mg/L)	Γ _{ad} (mg/g.min)	q _e (mg/g)
15	50	2.20	22
	350	12.82	158
	500	15.53	221
25	50	1.93	19
	350	11.06	145
	500	14.12	200
35	50	1.74	16

	350	10.04	133
	500	12.93	174

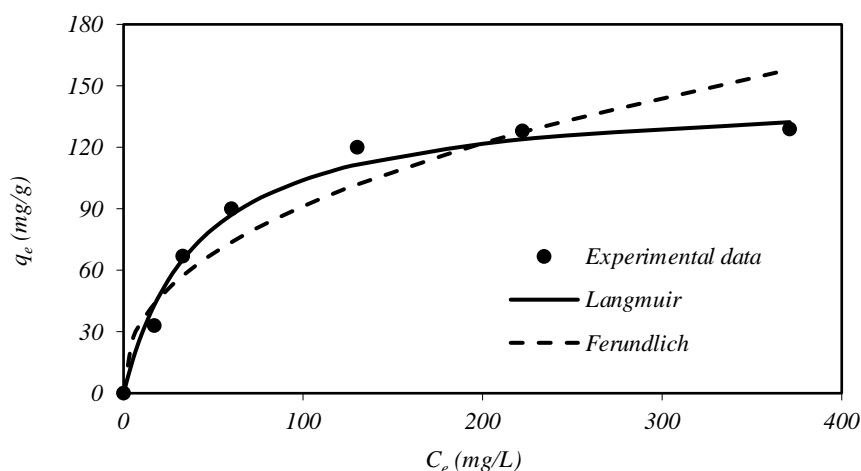


شکل ۷. اثر غلظت اولیه اورانیوم بر میزان جذب آن با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس (pH=۴/۵، دما ۲۵ °C، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).

Figure 7. The effect of initial concentration of uranium on absorption amount by microalgae *Chlorella vulgaris* (pH: 4.5, T: 25 °C, adsorbent dosage: 1 g/L, and 150 rpm).

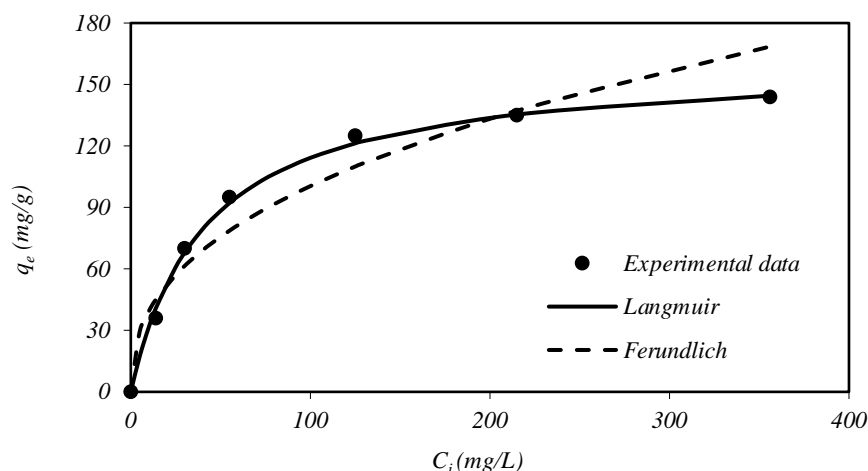
لانگمیر حاکی از تک‌لایه بودن جذب اورانیوم با این جلبک در هر دو حالت خام و پیش‌تصفیه شده است. همان‌طور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، در دامنه غلظت‌های مورد مطالعه، بیشینه ظرفیت جذب برای جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه شده، به ترتیب ۱۴۷/۰۶ و ۱۶۱/۲۹ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست آمده است.

در شکل‌های (۸) و (۹) ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرندلیچ به همراه نتایج تجربی به ترتیب برای دو جلبک خام و پیش‌تصفیه شده نشان داده شده است. همان‌طور که پیداست، داده‌های تجربی انطباق خوبی با ایزوترم لانگمیر نشان داده است. در جدول (۴) نتایج حاصل از برآش داده‌های تجربی جذب زیستی اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس خام و پیش‌تصفیه شده به همراه ضریب‌های همبستگی ارائه شده است. ضریب‌های رگرسیون بالا برای مدل



شکل ۸. جذب تعادلی اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس خام: مقایسه داده‌های تجربی با ایزوترم‌های لانگمیر و فرندلیچ (pH=۴/۵، دما ۲۵ °C، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت همزدن ۱۵۰ rpm).

Figure 8. Equilibrium uptake of uranium by *Chlorella vulgaris* microalgae: comparison of experimental data with Langmuir and Freundlich isotherms (pH: 4.5, T: 25 °C, adsorbent dosage: 1 g/L, and 150 rpm).



شکل ۹. جذب تعادلی اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس پیش‌تصفیه‌شده: مقایسه داده‌های تجربی با ایزوترم‌های لانگمیر و فرندلیچ (pH=۴/۵، دما ۲۵ °C، غلظت جاذب ۱ g/L و سرعت هم‌زدن ۱۵۰ rpm).

Figure 9. Equilibrium uptake of uranium by pretreated *Chlorella vulgaris* microalgae: comparison of experimental data with Langmuir and Freundlich isotherms (pH: 4.5, T: 25 °C, adsorbent dosage: 1 g/L, and 150 rpm).

جدول ۴. مشخصه‌های مدل‌های لانگمیر و فرندلیچ برای جذب اورانیوم با میکرو جلبک کلرلا ولگاریس.

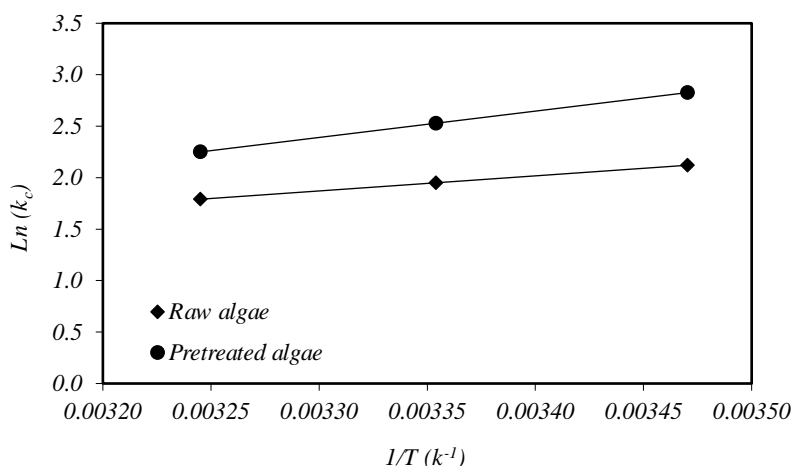
Table 4. Langmuir and Freundlich model Parameters for uranium absorption by *Chlorella vulgaris* microalgae.

Model	Parameter	Raw algae	Pretreated algae
Langmuir	q_{max} (mg/g)	147.06	161.29
	b (L/mg)	0.02414	0.2426
	R^2	0.9932	0.9989
Ferundlich	$k_F ((mg/g)(L/mg)^{1/n})$	13.24	15.35
	n	2.39	2.45
	R^2	0.8534	0.8972

نشان‌دهنده کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد-محلول و بازگشت‌پذیر بودن فرایند جذب زیستی است. محققین دیگر نیز به نتایج مشابهی در خصوص گرمازا بودن فرایند جذب اورانیوم توسط گونه دیگری از میکرو جلبک سبز کلرلا رسیده‌اند [۳۳]. با استفاده از شکل (۱۰) مقدار k^0_c در دمای ۲۵°C برای جذب زیستی اورانیوم با جلبک‌های خام و پیش‌تصفیه‌شده به ترتیب ۶/۹۹ و ۱۲/۴۴ حاصل شده است که با جای‌گزینی این مقادیر در معادله (۹) انرژی آزاد گیبس استاندارد برای جاذب‌های خام و پیش‌تصفیه‌شده به ترتیب ۴/۸۳- و ۶/۲۷- کیلوژول بر مول به‌دست می‌آید. مقدار انرژی آزاد گیبس درجه خودبه‌خودی بودن فرایند جذب و امکان‌پذیری را مشخص می‌کند.

۶-۶ تعیین ثابت‌های ترمودینامیکی جذب

با استفاده از ثابت‌های تعادلی (k_c) در دماهای مختلف می‌توان مشخصه‌های ترمودینامیکی ΔH و ΔS فرایند جذب را محاسبه کرد. در شکل (۱۰) مقادیر تجربی $\ln k_c$ بر حسب $1/T$ برای دو جلبک خام و پیش‌تصفیه‌شده کلرلا ولگاریس رسم شده است و با عبور خط برازش از میان نقاط به ترتیب با ضریب‌ها همبستگی برابر با ۰/۹۹۹۴ و ۰/۹۹۴۸، مقادیر ΔH و ΔS فرایند جذب اورانیوم به ترتیب از شیب و عرض از مبدا خطوط برای جلبک خام به ترتیب برابر $-2128 kJ.mol^{-1}$ و $-0.503 kJ mol^{-1} k^{-1}$ و برای جلبک پیش‌تصفیه‌شده به ترتیب برابر $1218 kJ.mol^{-1}$ و $-0.246 kJ mol^{-1} k^{-1}$ محاسبه شد. منفی بودن مقدار آنتالپی نشان‌دهنده گرمازایی فرایند جذب و منفی بودن مقدار آنتروپی



شکل ۱۰. خطوط حاصل از رسم $\ln k_c$ بر حسب $1/T$.

Figure 6. $\ln(k_c)$ versus $1/T$ plots.

مراجع

- [1] Abdel-Raouf, N., Sholkamy, E. N., Bukhari, N., Al-Enazi, N. M., Alsamhary, K. I., Al-Khiat, S. H. A., & Ibraheem, I. B. M. (2022). Bioremoval capacity of Co+ 2 using Phormidium tenue and Chlorella vulgaris as biosorbents. *Environmental Research*, 204, 111630.
- [2] Abedpour H., M. J. S., Alizadeh R. (2022). Adsorption of Lead from aqueous solution using nanostructured silica aerogel/zeolite ZSM-5. *Iranian Chemical Engineering Journal*, In Press, [In Persian].
- [3] Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., & Patel, C. M. (2020). A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101602.
- [4] Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, R., & Ahmad, J. (2000). Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 79(1-2), 117-131.
- [5] Aksu, Z. (2001). Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by C. vulgaris in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, 21(3), 285-294.
- [6] Aksu, Z. (2002). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto Chlorella vulgaris. *Process Biochemistry*, 38(1), 89-99.
- [7] Aksu, Z., AÇIKEL, Ü., & KUTSAL, T. (1999). Investigation of simultaneous biosorption of copper (II) and chromium (VI) on dried Chlorella vulgaris from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms. *Separation science and technology*, 34(3), 501-524.

۷. نتیجه گیری

در این کار جذب اورانیوم از محلول‌های آبی با میکروجلبک کلرلا ولگاریس خام و پیش‌تصفیه‌شده با اسید کلریدریک از لحاظ تعادل جذب، سینتیک و ترمودینامیک، مطالعه و بررسی شد. بررسی سینتیک جذب اورانیوم با میکروجلبک کلرلا ولگاریس نشان داد که عمده جذب در دقایق ابتدایی ممکن می‌شود که بیان‌گر سریع بودن سرعت جذب اورانیوم با این جاذب است. هم‌چنین بررسی سرعت جذب اورانیوم نشان داد که سینتیک این فرایند جذب از مدل سینتیکی نوع اشباعی تبعیت می‌کند. مقدار انرژی اکتیواسیون حساب‌شده نشان‌دهنده شیمیایی بودن فرایند جذب است. هم‌چنین مطالعه تعادل جذب نشان داد که داده‌های تجربی انطباق خوبی با ایزوترم لانگمیر دارند و هم‌چنین براساس نتایج مدل‌سازی با انجام عملیات پیش‌تصفیه، ظرفیت جذب جلبک به‌میزان خوبی بهبود می‌یابد. محاسبه مشخصه‌های ترمودینامیکی نشان‌دهنده خودبه‌خودی و گرمازا بودن این فرایند جذب است و منفی بودن مقدار آنتروپی بیانگر کاهش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد- محلول و بازگشت‌پذیر بودن این فرایند است. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که کارایی و ظرفیت جذب میکروجلبک کلرلا ولگاریس به‌عنوان یک جاذب زیستی در تصفیه پساب‌های حاوی یون‌های اورانیوم چشم‌گیر بوده و استفاده از فناوری جذب زیستی با به‌کارگیری این میکروجلبک روش مناسبی برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی یون‌های اورانیوم در مقیاس صنعتی است.

- [8] Aksu, Z., & Dönmez, G. (2006). Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochemistry*, 41(4), 860-868.
- [9] Al-Rub, F. A., El-Naas, M., Ashour, I., & Al-Marzouqi, M. (2006). Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process Biochemistry*, 41(2), 457-464.
- [10] Amini, M., Younesi, H., & Bahramifar, N. (2013). Biosorption of U (VI) from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of environmental engineering*, 139(3), 410-421.
- [11] Benedict, M., Pigford, T. H., & Levi, H. W. (1981). *Nuclear chemical engineering*: McGraw-Hill Education.
- [12] Chandrashekharaiah, P., Sanyal, D., Dasgupta, S., & Banik, A. (2021). Cadmium biosorption and biomass production by two freshwater microalgae *Scenedesmus acutus* and *Chlorella pyrenoidosa*: An integrated approach. *Chemosphere*, 269, 128755.
- [13] Cheng, J., Yin, W., Chang, Z., Lundholm, N., & Jiang, Z. (2017). Biosorption capacity and kinetics of cadmium (II) on live and dead *Chlorella vulgaris*. *Journal of Applied Phycology*, 29(1), 211-221.
- [14] Embaby, M. A., Haggag, E.-s. A., El-Sheikh, A. S., & Marrez, D. A. (2022). Biosorption of Uranium from aqueous solution by green microalga *Chlorella sorokiniana*. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(38), 58388-58404.
- [15] Freundlich, H. (1906). *Over the adsorption in solution*. *Phys. Paper presented at the Chem Soc*.
- [16] Hamed, A., Orabi, A., Salem, H., Ismaiel, D., Saad, G., Abdelhamid, I., . . . Elsabee, M. (2022). An effective uranium removal using diversified synthesized cross-linked chitosan bis-aldehyde Schiff base derivatives from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-22.
- [17] Hou, Q., Zhou, H., Zhang, W., Chang, Q., Yang, J., Xue, C., & Hu, S. (2021). Boosting adsorption of heavy metal ions in wastewater through solar-driven interfacial evaporation of chemically-treated carbonized wood. *Science of The Total Environment*, 759, 144317.
- [18] Ismaiel, M., El-Ayouty, Y. M., Abdelaal, S. A., & Fathey, H. A. (2022). Biosorption of uranium by immobilized *Nostoc* sp. and *Scenedesmus* sp.: kinetic and equilibrium modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(55), 83860-83877.
- [19] Javanbakht, V., Alavi, S. A., & Zilouei, H. (2014). Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. *Water Science and Technology*, 69(9), 1775-1787.
- [20] Kanamarlapudi, S., Chintalpudi, V. K., & Muddada, S. (2018). Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. *Biosorption*, 18(69), 70-116.
- [21] Khani, M., Keshtkar, A., Ghannadi, M., & Pahlavanzadeh, H. (2008). Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 612-618.
- [22] Khani, M. H. (2011a). Statistical analysis and isotherm study of uranium biosorption by *Padina* sp. algae biomass. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 790-799.
- [23] Khani, M. H. (2011b). Uranium biosorption by *Padina* sp. algae biomass: kinetics and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 1593-1605.
- [24] Kumar, M., Singh, A. K., & Sikandar, M. (2018). Study of sorption and desorption of Cd (II) from aqueous solution using isolated green algae *Chlorella vulgaris*. *Applied Water Science*, 8(8), 225.
- [25] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- [26] Laul, J. (1992). Natural radionuclides in groundwaters. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 156(2), 235-242.
- [27] Moreira, V. R., Lebron, Y. A. R., & de Souza Santos, L. V. (2020). Predicting the biosorption capacity of copper by dried *Chlorella pyrenoidosa* through response surface methodology and artificial neural network models. *Chemical Engineering Journal Advances*, 4, 100041.
- [28] Muharrem, I., & Ince, O. K. (2017). An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: a critical review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2), 10-19.
- [29] Musah, B. I., Xu, Y., Liang, C., & Peng, L. (2022). Biosorption of chromium (VI), iron (II), copper (II), and nickel (II) ions onto alkaline modified *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* in binary systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-23.
- [30] Nickpour M, E. H., Foroutan R. (2018). Biosorption of Cadmium Ions from Aqueous Solution by Using *Padina Australis* Brown Algae. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 17(98), 38-51, [In Persian].
- [31] Palmieri, M. C., Garcia Jr, O., & Melnikov, P. (2000). Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system. *Process Biochemistry*, 36(5), 441-444.
- [32] Pérez-Rama, M., Alonso, J. A., López, C. H., & Vaamonde, E. T. (2002). Cadmium removal by living cells of the marine microalga *Tetraselmis suecica*. *Bioresource Technology*, 84(3), 265-270.

- [33] Radwan, E. K., Abdel-Aty, A. M., El-Wakeel, S. T., & Abdel Ghafar, H. H. (2020). Bioremediation of potentially toxic metal and reactive dye-contaminated water by pristine and modified *Chlorella vulgaris*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(17), 21777-21789.
- [34] Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2017). Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review*, 18(2), 124-142.
- [35] Rodrigues Pires da Silva, J., Merçon, F., Guimaraes Costa, C. M., & Radoman Benjo, D. (2016). Application of reverse osmosis process associated with EDTA complexation for nickel and copper removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19466-19474.
- [36] S., A. A. (2013). Biosorption of cadmium from aqueous solutions by the brown alga *Fucus serratus*: algal surface properties and adsorption mechanism. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 11(64), 49-54, [In Persian].
- [37] Saini, S., Gill, J. K., Kaur, J., Saikia, H. R., Singh, N., Kaur, I., & Katnoria, J. K. (2020). Biosorption as environmentally friendly technique for heavy metal removal from wastewater. *Fresh water pollution dynamics and remediation*, 167-181.
- [38] Sekhar, K. C., Kamala, C., Chary, N., Sastry, A., Rao, T. N., & Vairamani, M. (2004). Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 108(1-2), 111-117.
- [39] Solisio, C., Al Arni, S., & Converti, A. (2019). Adsorption of inorganic mercury from aqueous solutions onto dry biomass of *Chlorella vulgaris*: kinetic and isotherm study. *Environmental technology*, 40(5), 664-672.
- [40] Sternberg, S. P., & Dorn, R. W. (2002). Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi-batch and flow reactors. *Bioresource Technology*, 81(3), 249-255.
- [41] Texier, A.-C., Andrès, Y., & Le Cloirec, P. (1999). Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental science & technology*, 33(3), 489-495.
- [42] Van Ness, H., & Smith, J. M. (1975). *Introduction to chemical engineering thermodynamics*: McGraw-Hill New York.
- [43] Yang, J., & Volesky, B. (1999). Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research*, 33(15), 3357-3363.
- [44] Zarouk, C. (1966). *Contribution a l'Etude d'une Cyanophyce. Influence de Divers Facteurs Physiques et Chimiques sur las Croissance et la Photosynthese de Spirulina maxima*. Retrieved from