

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره نه، آذر ماه ۹۹

مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب فلز سنگین روی از محلول های آبی با استفاده از

میکروجلبک سندسموس

مناظلی بوری آبادی^۱ *

monazelli@gmail.com

سید عباس حسینی^۲

سید علی اکبر هدایتی^۳

افشین عادل^۴

حسن رضایی^۵

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۰۸

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۱

چکیده:

زمینه و هدف: روی یک عنصر فراوان در پوسته زمین با مقدار تقریبی ۰/۰۴ گرم به کیلوگرم می باشد. روی در طبیعت بیش تر به صورت سولفید روی یافت می شود. همچنین جذب روی توسط ته نشست ها نیز مقدار روی محلول در محلول های آبی را کاهش می دهد. در این مطالعه، به بررسی حذف فلز روی توسط جلبک سندسموس پرداخته شد.

روش بررسی: جهت تعیین میزان جذب فلز روی توسط جلبک سندسموس تحت شرایط مختلف غلظت آلاینده، دوز جاذب، زمان تماس، pH تماس داده و با دستگاه جذب اتمی مقدار باقی مانده اندازه گیری شد. ایزوترم های جذب و مدل سازی سینتیکی یون های فلزی بر روی جاذب بر اساس آزمون مدل های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و سینتیک های شبه درجه اول و شبه درجه دوم تعیین شدند. **یافته ها:** جذب به وسیله مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک جذب توسط مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم شرح داده شدند. نتایج نشان داد ضریب همبستگی، سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم با مقدار برابر ۱ و تعادل توسط ایزوترم فروندلیچ با مقدار ۰/۷۹۲۶ توصیف شدند.

-
- ۱- کارشناسی ارشد بوم شناسی آبریان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران * (مسئول مکاتبات).
 - ۲- استاد گروه تولید و بهره برداری آبریان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران.
 - ۳- دانشیار گروه تولید و بهره برداری آبریان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران.
 - ۴- استادیار گروه تکثیر و پرورش آبریان، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران.
 - ۵- استادیار گروه آلودگی محیط زیست، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران.

بحث و نتیجه گیری: فرآیند جذب در این مطالعه نشان داد با توجه به ضریب همبستگی بالا جلبک *Scenedesmus sp* قابلیت خوبی در حذف فلز روی دارد و می تواند به عنوان پیشنهادی مناسب جهت حذف روی از پسابها مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: جلبک سندسموس، ایزوترم ، سینتیک جذب، فلز سنگین روی

Study on isotherm and kinetic for the adsorption of heavy metal Zinc from aqueous solution by *Scenedesmus* micro-algae

Mona Zelli Booriabadi^{1*}

monazelli@gmail.com

Seyed Abbas Hoseini²

Seyed Aliakbar Hedayati³

Afshin Adeli⁴

Hassan Rezaei⁵

Accepted: 2017.08.30

Received: 2017.06.01

Abstract:

Background: Zinc is an abundant element in the Earth's crust at approximately 0.04 grams to kilograms. The Zinc sulfide is found mostly in nature. The deposition of Zinc absorption by the amount of soluble in aqueous solutions decreases. In this study, the removal of Zinc was investigated by *Scenedesmus* algae.

Methods: To determine the amount of Zinc absorbed by the adsorbent *Scenedesmus* concentrations of pollutants under different conditions, adsorbent dose, contact time, pH back and the remaining amount was measured by atomic absorption. Adsorption isotherms and kinetic modeling of metal ions on the adsorbent based on the model of Langmuir, Freundlich and kinetics were determined pseudo-first and pseudo-second.

Results: adsorption and adsorption kinetics by Langmuir and Freundlich isotherm models by the model described by pseudo first order and pseudo-second. The results showed that the correlation coefficient, absorption kinetics of pseudo-second-order model with an amount equal to 1 and the balance by the amount of 0.7926 were described by Freundlich isotherm.

Conclusion: This study showed absorption process due to the high correlation algae *Scenedesmus sp* feature is the removal of Zinc And can be to used proposed as appropriate for the removal of the wastewater.

Keywords: algae *Scenedesmus*, isotherms, sorption kinetics, heavy metal Zinc

1-MSc of Aquatic Ecology, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources *(Corresponding Author).

2-Professor of Aquatic Ecology, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

3-Associate Professor of Aquatic Ecology, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

4- Assistant Professor of Fisheries, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

5- Assistant Professor of Environment, Faculty of Fisheries and Environment, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

مقدمه

تمایل جاذب و توصیف داده های تجربی جذب به کار می روند (۷). سینتیک جذب، برای بررسی مکانیسم کنترل کننده درفرآیند جذب زیستی مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی به کار می رود. متداول ترین این مدل ها، مدل های شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند (۸)

بنابراین، ایجاد یک ارتباط مناسب بین نمودار های تعادل برای بهینه نمودن شرایط و طراحی سیستم های جذب بسیار حایز اهمیت است (۷). در این مطالعه ابتدا مشخصات جلبک سبز سندسموس با استفاده از آنالیزهای FTIR ارایه گردیده است. در مرحله بعد تأثیر جاذب (جلبک سندسموس) بر تیمارهای مختلف روی بررسی شد (pH و دما ثابت در نظر گرفته شد). سپس نتایج آزمایش های حذف روی از محلول های آبی با استفاده از معادلات لانگمویر و فروندلیچ، همچنین نتایج سینتیک با معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد.

مواد و روش ها

دریافت نمونه اولیه جلبک از پژوهشکده اکولوژی دریای خزر صورت گرفت و به دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان منتقل شد. کلیه ظروف حاوی محیط کشت به همراه لوله های هوادهی در دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه اتوکلاو (مدل PECO 50128) ضدعفونی گردید. همچنین محیط آزمایشگاه به مدت نیم ساعت با UV استریل گردید (۹). ۱۰ میلی لیتر محلول استاندارد خالص شده جلبک سندسموس به ارلن ۲۵۰ میلی لیتر تزریق شد و در یک اتاق کشت استریل تحت شرایط دمایی 25 ± 2 و شدت نور 350 ± 350 و دوره روشنایی ۱۲:۱۲ روشنایی و تاریکی و هوادهی منظم با سه تکرار کشت داده شد (۱۰). در کشت جلبک از محیط کشت Z8-N استفاده شد (۱۱). پس از رشد جلبک در ارلن ۲۵۰ میلی لیتر به ارلن های ۵۰۰ میلی لیتر منتقل شدند که هریک از این دوره های رشد به مدت ۲ هفته به طول انجامید

روند صنعتی شدن و استفاده زیاد از فلزات سنگین در سال های اخیر به طور اجتناب ناپذیری منجر به افزایش در محیط های آبی شده است (۱). میزان سمیت فلزات در شرایط مختلف متفاوت است و تابع عواملی چون غلظت شرایط محیطی، زمان تماس و سایر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است (۲). فاضلاب صنایع فلزاتی نظیر کادمیوم، سرب، مس، نیکل، روی و سزیم را وارد آب و خاک می کند.

اکثر جلبک های سبز دارای مکانیسم تراکمی دی اکسیدکربن هستند در مطالعات انجام شده بر روی گونه سندسموس مشخص گردید که

این گونه با استفاده از مکانیسم تراکمی دی اکسیدکربن در شرایط کمبود CO_2 و یا افزایش تعادل بی کربنات وجود داشته باشد (۳). جلبک سبز سندسموس توانایی نشان دادن تاثیرات آلاینده سموم مختلف از جمله فلزات سنگین را در محیط های آبی را دارد به این علت که این جلبک در آب شیرین و یکی از اجزای اصلی در زنجیره غذایی آب شیرین است (۴).

بهترین روش برای چنین مشکلاتی روش حذف زیستی یا جذب بیولوژیک است که یک جایگزین مناسب در حجم های زیاد اما با آلودگی کم و از لحاظ اقتصادی به صرفه است (۵). موفقیت عملکرد این فرایند در شرایط مختلف مانند دما، فشار و ترکیب درصد تا حدود زیادی به داده های ترمودینامیکی و سینتیکی وابسته است (۶).

ایزوترم های جذب، خواص جذبی و داده های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده ها با مواد جاذب می پردازند و در بهینه سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه نمودن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف ترکیب فلزی بسیار مهم است. مدل های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین وجود دارد. این مدل ها برای ارایه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی،

بر روی شیکر انکوباتور (مدل IKA KS 4000 ic control) با دور ۱۲۰ دور در دقیقه با فواصل زمانی مشخص قرار داده شد. سپس دوز جاذب و جاذب را در ظرف ۵۰ میلی‌لیتر وارد سانتریفیوژ کرده (مدل Eppendorf Centrifuge ۴۰۰۰) ۵۸۱۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه تا ذرات معلق جدا شود (۱۴). سپس مایع رویی را از کاغذ صافی واتمن عبور داده شد. و در نهایت غلظت باقی‌مانده در محلول مورد آزمایش توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) (مدل Perkin Elmer 3110) مشخص شد (۱۵). با استفاده از فرمول محاسبات ایزوترم جذب و سینتیک برای بررسی و شرایط و نحوه‌ی جذب بهتر انجام گرفت.

(۸). سپس جلبک‌ها را با آب مقطر دیونیزه شده شسته تا واسطه‌هایی که باعث رشد شده‌اند از جلبک خارج شوند. pH تمام واحدهای آزمایشی در $6/8 \pm 0/1$ تنظیم گردید. pH تمام تیمارها با هیدروکسید پتاسیم ۰/۱ نرمال و اسیدکلریدریک ۰/۱ نرمال با استفاده از pH متر (مدل CRISON مدل T 25⁺ mV) انجام شد (۱۲). دما در تمام نمونه‌ها ثابت و 25 ± 2 در نظر گرفته شد (۱۳). مطالعات جذب به بررسی اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت آلاینده‌ها، دوز جاذب، زمان تماس و pH به صورت سیستم ناپیوسته با ۳ تکرار انجام شد. ابتدا جاذب با ترازو وزن شد محلول حاوی آلاینده و جاذب در ارلن به ظرفیت ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته و

جدول ۱- متغیرهای مورد استفاده برای جذب فلز سنگین روی به وسیله جلبک *Scenedesmus SP.*

Table 1- Variables used for bioadsorption of zinc heavy metal using green algae *Scenedesmus Sp.*

متغیر	غلظت فلز	بیوجاذب	PH	زمان تماس	درجه حرارت
واحد	(mg/L)	g	----	min	°C
محدوده اجرایی	۰، ۰/۵، ۵، ۵۰	۰، ۰/۵، ۱	$6/8 \pm 1$	۰، ۶۰، ۱۲۰	25 ± 25

ایزوترم لانگمویر

این مدل شامل فرضیاتی است که از آن جمله جذب به صورت تک لایه ای، یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب شده را می‌توان نام برد. برای جذب تک لایه ای معادله لانگمویر به صورت زیر می‌باشد (۱۶).

$$q_e = \frac{q_{max} \times C_e b}{1 + C_e b} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که مقدار q_{max} (ماکزیمم ظرفیت جذب تعادل) و b (ثابت تعادل جذب). C_e : میزان یون‌های باقی مانده در محلول در حال تعادل (ppm)، q : جرم فلز جذب شده بر وزن بیومس خشک (m)، b : ثابت لانگمویر، نشان دهنده میل ترکیبی جاذب با جذب شونده است.

ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می‌آید. طبق مدل فروندلیچ فرآیند جذب توسط معادله زیر تعریف می‌شود (۱۷).

معادله فروندلیچ به صورت زیر است (۱۸):

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} + \ln C_e \quad \text{رابطه (۴)}$$

K_f : فاکتور ظرفیت فروندلیچ (ثابت فروندلیچ)، n : پارامتر شدت فروندلیچ (ثابت فروندلیچ)، نشانه اثر غلظت بر ظرفیت جذب: جرم فلز جذب شده بر وزن سلول (mg/g)، C_e : غلظت فلز در محلول در حالت تعادل (ppm).

$$t/q_t = 1/K_{2ad} \cdot q_e^2 + (1/q_e)t \quad \text{رابطه (۹)}$$

که مقدار k_2 از محاسبه عرض از مبدا نمودار به دست می آید.

نتایج

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

طیف سنجی مادون قرمز در محدوده 400 تا 4000 cm^{-1} جهت شناسایی گروه‌های عاملی موثر در جذب از دستگاه FTIR استفاده می‌شود. در شکل (۱) طیف جلبک سندسموس قبل از جذب و پس از جذب فلز قابل مشاهده است. همچنین تغییرات مربوط به عدد موجی در جدول شماره (۱) مربوط به قبل و بعد از جذب فلز روی توسط جلبک سندسموس آورده شده است. باتوجه به نتایج بدست آمده از طیف سنجی مادون قرمز پی می‌بریم که پیک شماره $3328/00 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی OH می‌باشد. این پیک بعد از جذب به پیک $3352/51$ تبدیل شده است. در واقع این پیک شکل باندها بین یون‌های روی و گروه‌های OH را نشان می‌دهد. پیک $2844/76 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های عاملی CH کششی می‌باشد. که بعد از جذب به پیک $2912/49$ تبدیل شده است. پیک $1629/59$ به پیک $1631/01 \text{ cm}^{-1}$ تبدیل شده و گروه ارتعاش کششی C=O در کربوکسیلیک را نشان می‌دهد. پیک $1040/93 \text{ cm}^{-1}$ گروه عاملی C=O کششی کربوکسیلیک را نشان می‌دهد. این پیک بعد از جذب به پیک $1078/45 \text{ cm}^{-1}$ تبدیل شده است. از تفاوت بین موج‌ها می‌توان دریافت که گروه CH بیش‌ترین عملکرد را در جذب یون‌های روی داشته است. در واقع نقش اصلی در جذب مربوط به گروه CH می‌باشد.

نحوه محاسبه سینتیک جذب

سینتیک جذب یک از جنبه‌های مهم طراحی جذب ناپیوسته می‌باشد که به منظور تجزیه و تحلیل رابطه بین غلظت جذب شونده در جذب نسبت به زمان به کار می‌رود.

سینتیک شبه درجه اول

معادله سینتیکی شبه درجه اول از رابطه زیر به دست می‌آید (۱۹):

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad \text{رابطه (۵)}$$

که در آن K_1 ثابت سرعت جذب بیولوژیکی (min^{-1}) و q_t مقدار یون جذب شده بر وزن جاذب در زمان t (mg/g) است. با لگاریتم گیری از رابطه فوق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ad}t}{2.303} \quad \text{رابطه (۶)}$$

از رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ به t می‌توان K_1 را به دست آورد.

سینتیک شبه درجه دوم

در مدل سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است (۲۰).

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{رابطه (۸)}$$

که K_2 ثابت سرعت جذب بیولوژیکی (g/mg.min)، q_e و q_t مشابه موارد مطرح شده در درجه اول هستند. رابطه را می‌توان به صورت زیر نوشت:

جدول ۱- تغییرات عدد موجی جلبک سندسموس قبل و بعد از جذب روی

Table 1- *Algae Scenedesmus* wave number changes before and after absorption Zinc

تفاوت	بعد از جذب	قبل از جذب	گروه عاملی
- ۲۴/۵۱	۳۳۵۲/۵۱	۳۳۲۸/۰۰	-OH کششی
- ۶۷/۷۳	۲۹۱۲/۴۹	۲۸۴۴/۷۶	-CH کششی
- ۱/۴۲	۱۶۳۱/۰۱	۱۶۲۹/۵۹	C=O کششی
- ۳۷/۵۲	۱۰۷۸/۴۵	۱۰۴۰/۹۳	-CO کششی



شکل ۱- طیف سنجی FTIR جلبک سندسموس قبل از جذب (a) و بعد از جذب فلز روی (b)

Figure 1- FTIR spectroscopy *scenedesmus* algae to absorb (a) and after absorpotion of Zinc (b)

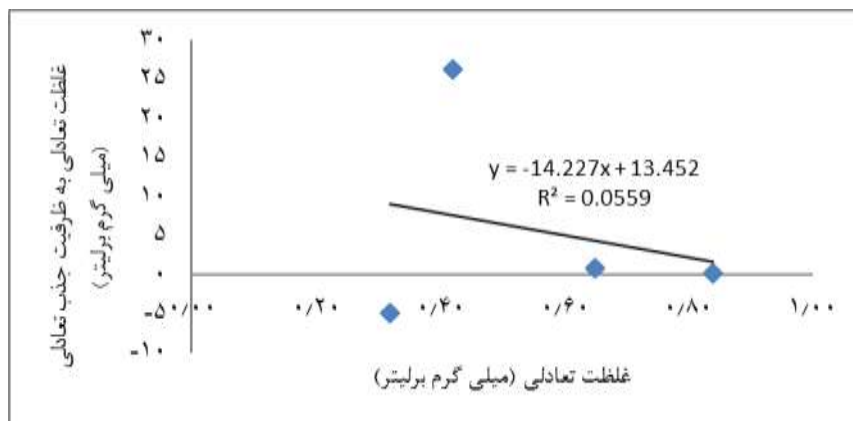
ضرایب همبستگی (R^2) می‌توان اذعان داشت که فرایند جذب روی توسط جاذب با مدل فروندلیچ برازش بهتری دارد. که در ایزوترم لانگمویر (۰/۵۵۹) شکل (۲) و در ایزوترم فروندلیچ (۰/۷۹۲۶) شکل (۳) در نتیجه جذب از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. ایزوترم فروندلیچ سطوح هم جذب و نحوه توزیع محل‌های تبادل فعال و انرژی آن‌ها را توصیف می‌کند.

در این مطالعه جذب تعادلی روی توسط جلبک سندسموس با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج برازش داده‌ها با مدل لانگمویر و فروندلیچ نشان می‌دهد که فرایند جذب توسط جاذب از مدل لانگمویر پیروی نمی‌کند اما از فروندلیچ پیروی می‌کند مبنای انتخاب بهترین ایزوترم جذب، ضرایب همبستگی (R^2) می‌باشد. توجه به مقادیر مربع

جدول ۲- ثابت‌های تعادل لانگمویر و فروندلیچ

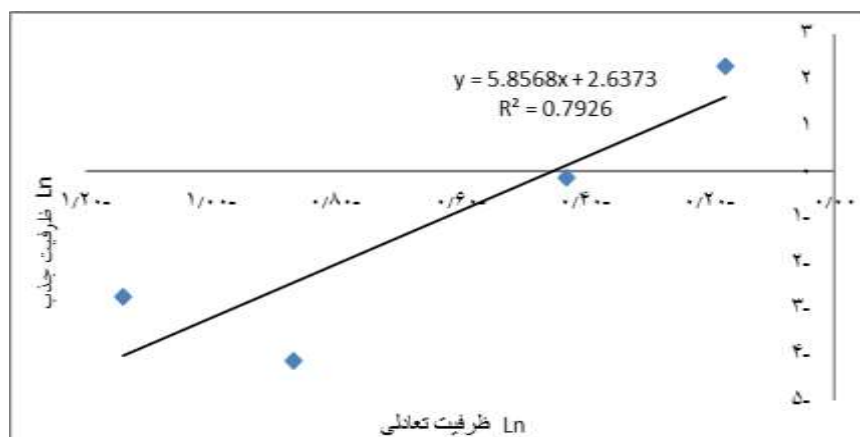
Table 2- Equilibrium constants of Langmuir and Freundlich

پارامترهای لانگمویر			پارامترهای فروندلیچ		
R^2	(mg/g) q_{max}	(mg/l) b	R^2	K_f	n
۰/۵۵۹	۰/۰۷	۱/۰۶۲	۰/۷۹۲	۱۳/۹۷	۰/۱۷



شکل ۲- مدل همدمایی لانگمویر

Figure 2- Langmuir isotherm model

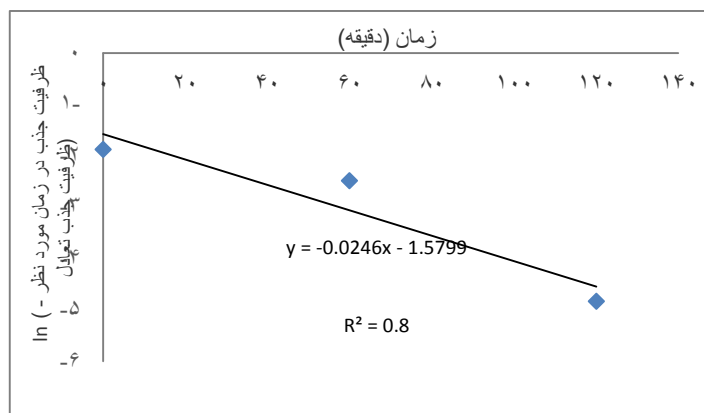


شکل ۳- مدل همدمایی فروندلیچ

Figure 3- Freundlich isotherm model

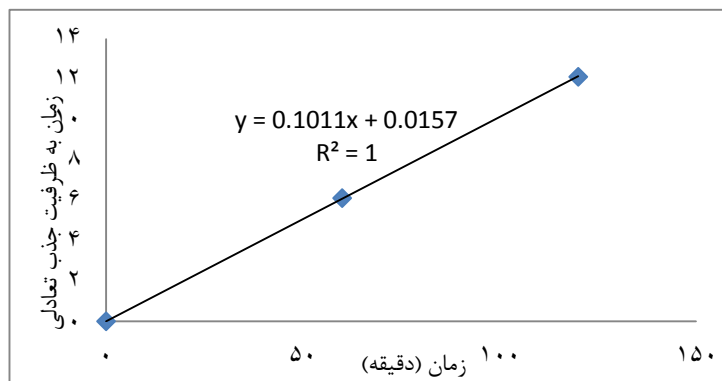
در این پژوهش، از دو مدل سینتیک شامل مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای پیش بینی مکانیسم جذب روی توسط جلبک سندسموس استفاده شد. با به دست آوردن معادلات و نمودارهای لازم، R^2 به دست آمده برای این دو مدل سینتیک و مقایسه نتایج جذب نشان داد که داده‌های زمان تماس از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند. R^2 برابر با ۱ در سینتیک شبه درجه دوم و R^2 برابر با ۰/۷۹۲۶ در سینتیک شبه درجه اول بیان کننده آن بود که مدل سینتیک شبه درجه دوم تطابق بهتری با داده‌ها دارد. در واقع وجود تعامل شیمیایی بین جاذب و جذب شونده در مدل سینتیک شبه درجه دوم بهتر می‌باشد. شکل‌های (۴) و (۵)، به ترتیب سینتیک شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم را نشان می‌دهند.

در این پژوهش، از دو مدل سینتیک شامل مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای پیش بینی مکانیسم جذب روی توسط جلبک سندسموس استفاده شد. با به دست آوردن معادلات و نمودارهای لازم، R^2 به دست آمده برای این دو مدل سینتیک و مقایسه نتایج جذب نشان داد که داده‌های زمان تماس از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند. R^2 برابر با ۱ در



شکل ۴- مدل سینتیکی شبه درجه اول

Figure 4- Pseudo-first kinetic model



شکل ۵- مدل سینتیکی شبه درجه دوم

Figure 5- Pseudo-second kinetic model

جدول ۳- پارامترهای مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم

Table 3- kinetic Model parameters pseudo-first and pseudo-second

سینتیک شبه اول			سینتیک شبه دوم		
R^2	k_1 (min)	q_e (mg/g)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (min)
۰/۸۹۶	۰/۰۲۴۶	۴/۸۵۴	۱	۹/۸۹	۰/۶۵۱

مولکول را داشته و در صورت ورود مولکول دیگر هیچ گونه تغییری در آن مکان که قبلا عمل جذب صورت گرفته رخ نمی دهد به این دلیل که کنش و واکنشی بین مولکول های جذب شونده به وجود نمی آید و می توان گفت فرآیند جذب به صورت

بحث

در مدل لانگمویر فرض بر این است که جذب به وسیله مکان های همگن مخصوص که درون ساختار جاذب وجود دارد صورت می گیرد و هریک از این مکان ها تنها قابلیت جذب یک ردیف

جذب سطحی را کنترل می‌کند و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده می‌باشد (۲۳). عمر، از جلبک‌های سبز *Scenedesmus* و *Scenedesmus quadricauda* و *obliquus* برای جذب روی از محلول‌های آبی استفاده کرد. نتایج نشان داد که جلبک *S. obliquus* توانایی بالاتری نسبت به *S. quadricauda* در حذف روی دارد. ایزوترم لانگمویر و جذب تک لایه هم برازش بهتری با داده‌ها نشان داد (۲۴). مطالعاتی که ماراگا و همکاران، به بررسی جذب زیستی فلزات مس و روی با استفاده از جلبک سبز پرداخت. در این آزمایش جذب در pH (۴، ۷، ۱۰) با مدت زمان (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰) دقیقه قرار گرفت. نتایج نشان داد که برای هر دو فلز بیشترین جذب در ۱۰ دقیقه اول افزایش یافته است در نتیجه در دقیقه ۵۰ به تعادل رسید ایزوترم فروندلیچ هم برازش بهتری با داده‌ها نشان داد (۲۵). با به دست آوردن معادلات و نمودارهای لازم، R^2 به دست آمده برای دو مدل سینتیک شبه درجه اول و درجه دوم و مقایسه نتایج جذب نشان داد که داده‌های زمان تماس از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کنند.

تک لایه انجام می‌شود. در مدل فروندلیچ فرض بر این قضیه استوار است که مکان‌های جذب درون ساختار جاذب به صورت ناهمگون بوده و دارای قدرت جذب متفاوت می‌باشند و جذب به صورت چند لایه صورت می‌پذیرد (۲۱ و ۲۲). طبق نتایج بدست آمده و ضریب همبستگی R^2 بالا در ایزوترم فروندلیچ نشان داد که جذب فلز روی توسط جلبک سندسموس از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کنند، در نتیجه می‌توان تشریح نمود که جذب بر روی سطح ناهمگون رخ داده، لذا انرژی جذب برای همه سایت‌های جذب دارای مقدار برابری نبوده که منجر به ایجاد جذب چند لایه ای برای فلز روی شده است. با استفاده از سینتیک جذب، می‌توان سرعت جذب ماده جذب شونده توسط جاذب را توصیف نمود. سینتیک شبه درجه اول برای واکنش‌هایی که برگشت پذیر هستند و بین فاز جامد و مایع دارای تعادل هستند، مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۳). نفوذ از درون یک لایه انفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد که در آن تغییرات در ماده جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است. سینتیک شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای

جدول ۴- مطالعات انجام شده ایزوترم و سینتیک فلز سنگین روی با استفاده از جلبک

Table 4- Studies of isotherm and heavy metal Zinc kinetics using algae

مطالعات انجام شده	نام جلبک	فلزات	پارامترها	نتایج
بایرامقلو و همکاران (۲۰۰۹)	<i>Scenedesmus sp</i>	Cu,Zn,Ni	pH=۷-۵ ۵۰=زمان ۶۰ (min)	سینتیک شبه دوم و ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری دارد.
کومار و همکاران (۲۰۰۱)	<i>Spirulina platensis</i>	pb,Zn	pH=۱۰-۸	سرب از ایزوترم فروندلیچ و روی ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند.
ملکوتیان و همکاران (۱۳۹۰)	<i>Ulothrix Zonata</i>	Cu,Zn,Cd	pH=۵ ۲۵ (C)=دما	جذب از مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر و سینتیک شبه دوم تبعیت می‌کند.
فریتاس و همکاران (۲۰۰۹)	<i>Laminaria hiperborea, Laminaria hiperborea, Bifurcaria bifurcate</i>	pb,Zn,Cd	۷۵-۱۰۰=غلظت فلز (mg/L)	جذب از سینتیک شبه دوم تبعیت می‌کند.

4. Wong, PK. 2000. Effects of 2,4-D glyphosate and paraquat on growth, photosynthesis and chlorophyll a synthesis of *Scenedesmus quadricauda* Berb 614. *Chemosphere*, 41: 177-182.
5. Tung, V. P., Lawson, F. & Prince, I. G. 1988. *Biotechnology. Bioengineering*, Vol. 34, pp. 990-999.
6. Reich, R., Ziegler, W. T. & Rogers K. A. 1980. Adsorption of methane, ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon dioxide on activated carbon at 212-301 K and pressures to 35 atmospheres, *Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev*, 19(3): 336-344.
7. Hii, SL., Yong, SY. & Wong, CL. 2009. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinaria conoides* (Phaeophyta). *Journal of Applied Phycology*, 21(5):625-31.
8. Rabbani, p. & et al. 2009. Biosorption of Cadmium and Nickel Metals by Raw and Processed *Cystoseira indica* Algae. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, Volume 45, Number One, pp. 45-35.(in persian).
9. Farhadian, O. & Jafari. O. 2015. Effects of hard media on purification and colony formation in green algae *Scenedesmus quadricauda*. *Journal of Plant Research (Iranian Journal of Biology)*, (5) 28: 11.(in persian).
10. Tripathi, B N. & Gaur, p. j. 2006. Physiological behavior of *Scenedesmus sp.* during exposure to elevated levels Cu and Zn and after withdrawal of metal stress. *Protoplasma*, 229: 1-9.
11. Surosz, w. & Palinska, K.A. 2004. Effect of heavy metal stress on cyanobacterium

نتیجه گیری

بررسی سینتیک جذب نیز نشان دهنده برازش بهتر سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب یون های فلز مذکور بود که حداکثر مقدار جذب پیشنهادی مدل نیز بسیار نزدیک به حداکثر جذب اندازه-گیری شده بود. با افزایش غلظت اولیه یون فلز، مقدار جذب افزایش یافت. بررسی داده ها با همدمای جذب نشان داد که فرآیند جذب فلز روی توسط جاذب با مدل فروندلیچ برازش بهتری دارد. حداکثر جذب پیشنهادی مدل فروندلیچ برای فلز روی (۰/۷۹۲۶) بود. بنابراین بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می توان اظهار نمود که روش جذب زیستی با استفاده از میکرو جلبک *Scenedesmus sp.* یک روش کارآمد و قابل اطمینان برای حذف فلز روی از محلول های آبی می باشد.

تشکر و قدردانی

از کسانی که امکانات و شرایط لازم را برای انجام این پژوهش فراهم نمودند و همچنین اساتید محترم دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان تشکر و قدردانی می شود.

منابع

1. Rozic, Q. & Abduthameed, R. 2005. Adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solution. *Chemosphere*, 34(6):254 -71.
2. Sayadi, MH., Rezaei, MR. & Rezaei A. 2015. Sediment Toxicity and Ecological Risk of Trace Metals from Streams Surrounding a Municipal Solid Waste Landfill. *Environmental Contamination and Toxicology*, 94(5): 559 – 63.
3. Quesada, A. & Fernandez-Valiente, E. 1997. Environmental factors controlling N₂ fixation in Mediterranean ricefields. *Microbial Ecology*, 34: 39-48.

- isotherm and kinetics study. *Jornal Color Science Technology*, 3: 81-88.
18. Rezaei, H. 2013. Biosorption of Chromium by Using *Spirulina sp.*, *Arabian Journal of Chemistry*, 7(2): 1-8.
 19. Lagergren, S. 1898. About the theory so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4):1-39.
 20. Bayramoglu G. & Arica, MY. 2008. Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. *Journal of hazardous materials*, 156(1-3):148-55.
 21. Woodard, F. 2006. *Industrial waste treatment handbook*. Woburn: Butterworth-Heinemann. 461p.
 22. Ho, Y.S. & Chiang, C.C. 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption*. 7: 139-147.
 23. Low, K. S., Lee, C. K. & Liew, S. C. 2000. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry*, 36(1-2): 59-64.
 24. Omar, H.H. 2002. Bioremoval of Zinc ions by *Scenedesmus obliquus* and *Scenedesmus quadricauda* and its effect on growth and metabolism. *International biodeterioration & biodegradation*, 50(2): 95-100.
 25. Maraga, J.O., Kimaiyo, Ph.K., Kituyi, L. & Samuel, L. 2016. Biosorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} Heavy Metal Ions from Test Solutions Using Green Algae biosorbent 4(11):13-19.
 26. Kumar, R., Bishnoi, N. R. & Garima Bishnoi K. 2008. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution *Anabaena flos-aquae*. *Arch. Environmental Contamination and Toxicology*, 48: 40-48.
 12. Heidari, S. & et al. 2011. Biomass Production and Removal of Ammonia and Nitrite from the Wastewater Treatment Plant by *Syndemos Green Algae*, *Journal of Environment*. No. 59, pp. 15-28.(in persian).
 13. Koutahzadeh, N., Daneshvar, E., Kousha, M., Sohrabi, M. S. & Bhatnagar, A. 2013. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by six brown macroalgae. *Desalination and Water Treatment*. 51(31-33): 6021-6030.
 14. Mirghaffari, N., Moeini, E., & Farhadian, O. 2015. Biosorption of Cd and Pb ions from aqueous solutions by biomass of the green microalga, *Scenedesmus quadricauda*. *Journal of Applied Phycology*. 27(1):311-320.
 15. Ferreira, LS., Rodrigues, MS., Carvalho, JCMd., Lodi, A., Finocchio, E. & Perego, P. 2011. Adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} onto dry biomass of *Arthrospira Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. single metal systems, 173:326-33.
 16. Senturk HB., Ozdes D., Gundogdu A., Duran C. & Soylak M. 2009. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of hazardous materials*, 172(1):353-62.
 17. Khorramfar, S., Mahmoodi, N. M., Arami, M. & Gharanjig, K. 2009. Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: adsorption

28. Freitas, O.M.M., Martins, R.J.E., Delerue-Matos, C. M. & Boaventura, R.A.R. 2008. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: kinetic modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2): 493-501.
- and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*, 135: 202-208.
27. Malakutian, M. & et al. 2011. Kinetics and biosorption isotherm study of heavy metals by aloteric algae from industrial wastewater. *Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 19 (4): 26-36.(in persian).