



Environment and Water Engineering

Homepage: www.jewe.ir

ISSN: 2476-3683

Research Paper

Evaluation of Bioadsorption Process of Lead Heavy Metal from Aqueous Media Using Two Species of Brown *Nizimuddinina zanardini* and *Ulva rigida* Green Algae

Samineh Gholami¹, Arash Shakuri^{2*} and Jasem Raisi³¹M.Sc. Student, Department of Marine Biology, Faculty of Marine Sciences, Chabahar Maritime and Marine Sciences University, Chabahar, Iran²Assoc. Professor, Department of Marine Biology, Faculty of Marine Sciences, Chabahar University of Maritime and Marine Sciences, Chabahar, Iran³Lecturar, Department of Marine Biology, Faculty of Marine Sciences, Chabahar University of Maritime and Marine Sciences, Chabahar, Iran

Article information

Received: January 22, 2023
Revised: April 04, 2023
Accepted: April 05, 2023

Keywords:

Bioadsorption

Heavy Metals

Lead

*Nizimuddinina zanardini**Ulva rigida*

*Corresponding author:

shakouri@cmu.ac.ir

Abstract

In this research, the biological adsorption process of lead heavy metal was investigated using brown algae *Nizimuddinina zanardini* and green algae *Ulva rigida*. Optimum adsorption conditions by measuring pH, the amount of adsorbent, time, and the concentration of lead ion were investigated. Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms were used to investigate surface adsorption. Adsorption kinetics were investigated according to pseudo-first and second-order kinetic equations. Examining the pH results, it was found that brown algae at pH = 5 and green algae at pH = 6 could reach the maximum adsorption of lead. It was found that the best adsorption time for both algae was 60 min. The results of the adsorbent dosage showed that the two bioadsorbents of brown and green algae have the highest amount of adsorption in the amounts of 0.5 and 0.7 g, respectively, and in the initial concentration of metal ions, the highest efficiency was obtained in the dosage of 2 mg/l. The results of the isotherm model showed that lead adsorption by brown algae corresponds to the Langmuir isotherm and green algae to the Freundlich isotherm. In addition, according to the kinetic results, both adsorptions follow second-order kinetics.

How to cite this paper: Gholami, S., Shakuri, A., & Raisi, J. (2024). Evaluation of the bioadsorption process of lead heavy metal from aqueous media using two species of *Nizimuddinina zanardini* brown algae and *Ulva rigida* green algae. *Environ. Water Eng.*, 10(1), 1-17. <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.381628.1838> (In Persian)



© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The main problem with heavy metals is that they are not metabolized in the body, and after entering the body, they are stored in the tissues and are not eliminated from the body. Metal ions such as lead and cadmium are mainly found in industrial wastewater and are considered dangerous environmental pollutants. Biosorption is the ability of biomass to collect heavy metals from wastewater through indirect metabolic activities or physical and chemical adsorption methods. The complex structure of microorganisms enables them to absorb metals in different ways. One of the most significant microorganisms in biosorption processes is algae. Therefore, in this study, the biological adsorption of lead metal from aqueous solutions was carried out using *Nizimuddinia zanardini* and *Ulva rigida* species.

Material and Methods

This research was conducted in the Faculty of Marine Sciences of Chabahar University of Maritime and Marine Sciences. The materials used in the present study are the brown algae *Nizimuddinia zanardini* collected from the coasts of the Oman Sea; the green algae *Ulva rigida* collected from the shores of the Oman Sea. To remove heavy metals, lead (II) nitrate and cadmium (II) nitrate salts were used. To determine the optimum pH for lead and cadmium adsorption by green and brown algae, the adsorption rate was investigated at pH values of 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 9. In the same way, the optimal value of the adsorbent in values of 0.2, 0.5, 0.7, and 1 g of the two adsorbents and the amount of adsorption time in the amounts of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 and 100 min was measured. Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms were used to investigate surface adsorption and describe the behavior of the adsorbent. The pseudo-first and second-order kinetic equations were used to determine the control mechanism of the surface adsorption processes.

Results

To check the surface property, structure, and size of the particles obtained from the used algae, a scanning electron microscope was used, and the results showed that all the particles in the produced bio-adsorbent have dimensions of about 50 nm and the size distribution of the particles on the surface. The nanostructures are uniform. In

measuring the pH, the obtained results showed that the minimum efficiency of lead adsorption for the brown algae *Nizimuddinia zanardini* was obtained at a pH = 3 with a value of 28.9%, while this value at the same pH for the green algae *Ulva rigida* was equal to 23.9% was obtained. With the increase in pH, the process of lead adsorption by two algae has taken on an upward trend. On the other hand, for brown algae *Nizimuddinia zanardini* at pH = 5, the highest adsorption rate was 88.6%, and for green algae *Ulva rigida* at pH equal to 6, the highest adsorption rate is It was obtained with a value of 81.4%. In the comparison between the amounts of adsorption, the results showed that brown algae have a high percentage of adsorption compared with green algae. Moreover, in measuring the adsorption time, the obtained results showed that the minimum efficiency of lead adsorption for the brown algae *Nizimuddinia zanardini* was obtained at a contact time of 10 min with a value of 35.6%, while this value was equal to the green algae *Ulva rigida* at the same time. It has been obtained with 30.3%. With the increase of contact time, the process of lead adsorption by two algae has taken an upward state, and for the brown algae *Nizimuddinia zanardini* and the green algae *Ulva rigida*, the highest adsorption rate was obtained at 60 min time equal to 94.5% and 85.3%, respectively. In the comparison between the amounts of adsorption, the results showed that brown algae have a high percentage of adsorption compared with green algae. In measuring the amount of adsorbent used, the minimum efficiency of lead adsorption for the brown algae *Nizimuddinia zanardini* using 0.2 g of the adsorbent, removal was 54.3%, while the dosage of the adsorbent used for the green alga *Ulva rigida* was 2.0 g and the removal efficiency was 43%. With the increasing amount of adsorbent, the process of lead adsorption by two algae has taken an upward trend; for the brown algae *Nizimuddinia zanardini*, at the amount of 0.5 g of adsorbent, the highest adsorption efficiency was 92.7%, while for the green algae *Ulva rigida*, the highest adsorption efficiency was 79.6% using 0.7 g of the adsorbent. In the comparison between the amounts of adsorption, the results showed that brown algae have a high percentage of adsorption compared with green algae. The results obtained regarding the initial concentration showed that the minimum efficiency of lead adsorption for the

brown algae *Nizimuddinia zanardini* at a concentration of 40 mg/l was 18%, while this value for the green algae *Ulva rigida* was 21.2%. With the increase of the initial metal ion concentration, the process of lead adsorption by two algae has taken a decreasing state. The highest adsorption rate for the brown algae *Nizimuddinia zanardini* at the initial concentration of 2 mg/l was 98.3%, while for the green algae *Ulva rigida* the

highest adsorption rate was 88.1%. In the comparison between the amounts of adsorbents, the results showed that brown algae have a high percentage of adsorption compared to green algae. Fig. 1 shows the results of the influence of solution optimization indicators on the amount of lead ion biosorption by brown algae *Nizimuddinia zanardini* and green algae *Ulva rigida*.

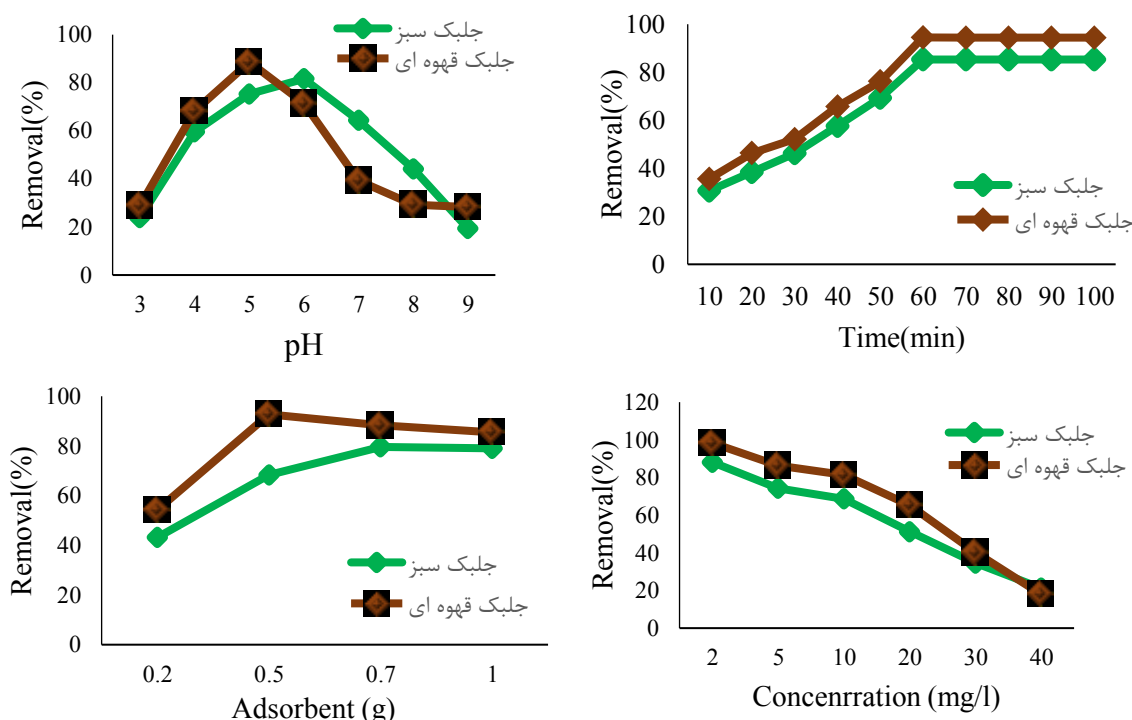


Fig. 1 Effect of operational parameters on the bioadsorption of lead ion

Conclusions

Examining the results of pH related to biological adsorption, it was found that brown algae at pH 5 and green algae at pH 6 were able to reach the maximum adsorption of lead. Furthermore, when examining the results related to time, it was found that the best adsorption time for both algae was 60 min. The results of the amount of adsorbent dose showed that the two bioadsorbents of brown algae *Nizimuddinia zanardini* and green algae *Ulva rigida* were able to have the highest amount of lead adsorption at 0.5 and 0.7 g, respectively. In the investigation of metal ion concentration, the highest value was obtained using 2 mg/l of the adsorbent. Moreover, the results of the adsorption isotherm model showed that the adsorption of this

heavy metal by the adsorbents used is a favorable. Adsorption of lead by the brown algae *Nizimuddinia zanardini* followed the Langmuir isotherm, whereas by the green algae *Ulva rigida* the Freundlich isotherm fits. According to the kinetic results, both adsorptions followed second-order kinetics.

Data Availability

The data used or generated in this research are presented in the text of the article.

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

بررسی فرآیند جذب زیستی فلز سنگین سرب از محلول های آبی با استفاده از دو گونه جلبک قهوه ای *Nizimuddinina zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida*

ثمینه غلامی^۱، آرش شکوری^{۲*} و جاسم ریسی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه زیست شناسی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران

^۲ دانشیار گروه زیست شناسی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران

^۳ مربی، گروه زیست دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۱۱/۰۲]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۲/۰۱/۱۵]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۰۱/۱۶]

واژه های کلیدی:

جذب زیستی

فلز سنگین

سرب

Nizimuddinina zanardini

Ulva rigida

*نویسنده مسئول:

shakouri@cmu.ac.ir



در این پژوهش اقدام به بررسی فرآیند جذب زیستی فلز سنگین سرب با استفاده از جلبک های قهوه ای *Nizimuddinina zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* شد. شرایط بهینه جذب با سنجش میزان pH؛ مقدار بهینه جذب، زمان بهینه و غلظت بهینه یون فلزی سرب بررسی شد. برای بررسی جذب سطحی، از ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. سینتیک جذب هم مطابق معادله های سینتیک شبه درجه یک و دو بررسی شد. در بررسی نتایج pH مشخص شد که در جذب سرب، جلبک قهوه ای در pH برابر با ۵ و جلبک سبز در pH برابر با ۶ توانسته است به حداکثر جذب برسد. در بررسی نتایج مرتبط با زمان مشخص شد که برای هر دو جلبک بهترین زمان جذب در ۶۰ min بود. نتایج دوز جذب نشان داد که دو جاذب زیستی جلبک قهوه ای و سبز به ترتیب در مقدار ۰/۵ و ۰/۷ g بیشترین مقدار جذب را دارند. در غلظت اولیه یون فلزی، بیشترین مقدار در مقدار ۲ mg/l حاصل شد. نتایج مدل ایزوترم نشان داد که جذب سرب به وسیله جلبک قهوه ای با ایزوترم لانگمویر و جلبک سبز با ایزوترم فروندلیچ مطابقت دارد. همچنین مطابق نتایج، هر دو جذب از سینتیک درجه دوم تبعیت می کنند.

نحوه استناد به این مقاله:

غلامی، ثمینه، شکوری، آرش & ریسی، جاسم. (۱۴۰۳). بررسی فرآیند جذب زیستی فلز سنگین سرب از محلول های آبی با استفاده از دو گونه جلبک قهوه ای *Nizimuddinina zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida*. محیط زیست و مهندسی آب. 10 (1) 17-1

<https://doi.org/10.22034/ewe.2023.381628.1838>



۱- مقدمه

آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی به شمار می‌روند (Maiti et al. 2021).

یکی از فلزات سنگین آلاینده، سرب است. سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر سلامت انسان دارد. اختلالات بیوسنتز، هموگلوبین و کم‌خونی، فشار خون بالا، آسیب کلیوی، سقط جنین و نوزادی نارس، اختلالات سیستم عصبی، آسیب مغزی، ناباروری مردان، کاهش توانایی یادگیری و اختلالات رفتاری از عوارض منفی افزایش غلظت سرب در بدن انسان است (Ahmadpari et al. 2020).

بخش اصلی سرب در محیط‌زیست ناشی از سرب انتشار یافته از وسایل نقلیه می‌باشد. منشأ تمام تترا آلکیل‌های سرب در فضا، تقریباً از تبخیر بنزین می‌باشد. این ترکیب‌ها در آب حل نمی‌شوند، اما از راه پوست جذب می‌شوند. سرب اکسید معلق در هوا در نهایت روی زمین، آب، میوه‌ها، سبزی‌ها می‌نشیند و از آن طریق وارد زنجیره غذایی می‌شود (Awual et al. 2019). روش‌هایی که معمولاً برای حذف فلزات سنگین از منابع آبی استفاده می‌شوند، شامل فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی، جذب سطحی، جداسازی غشایی، رسوب شیمیایی و تبادل یونی هستند (Liu et al. 2019).

اکثر این روش‌ها پرهزینه، ناکارآمد و متمایل به آلودگی‌های سطحی هستند. رسوب شیمیایی که آلاینده‌هایی مانند یون‌های فلزات سنگین را منعقد و لخته‌سازی کرده و به رسوب‌های درشت برای حذف تبدیل می‌کند، می‌تواند یک فرآیند نسبتاً ساده باشد، اما نیاز به استفاده از مواد اضافی دارد و زباله‌های جامد سمی تولید می‌کند (Li et al. 2020). در مقابل، روش‌های مبتنی بر جذب برای پیاده‌سازی کارآمد، مقرون به صرفه و بدون زحمت هستند. علاوه بر این، جاذب‌ها در برابر آلودگی‌های سمی حساس هستند و مواد مضر ثانویه تولید نمی‌کنند. روش‌های مبتنی بر جذب به‌طور گسترده در تصفیه آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. مکانیسم عمل با یون‌های فلزات سنگین شامل تبادل یونی، برهمکنش الکترواستاتیکی، کمپلکس فلزی و کوئزواکسیون $\pi-\pi$ است. جاذب‌ها بر اساس میل ترکیبی مکان‌های فعال آنها برای یون فلز سنگین طبقه‌بندی و انتخاب می‌شوند (Wu et al. 2020).

یکی از مهم‌ترین مسائل دنیای امروز آلودگی محیط‌زیست به فلزات سمی و خطرناک می‌باشد. استخراج فلزات از معادن و کاربرد گسترده فلزات سنگین در صنایع باعث شده است که غلظت این فلزات در آب، فاضلاب، هوا و خاک بیشتر از مقادیر زمینه‌ای افزایش پیدا کند. مکانیسم اثر سمیت فلزات سنگین ناشی از تمایل شدید کاتیون‌های این فلزات به گوگرد و بدین طریق مختل کردن فعالیت آنزیم‌های حیاتی در موجودات زنده می‌باشد. بنابراین حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی موضوع مهمی در بهداشت عمومی جامعه محسوب می‌شود که از دو جنبه اهمیت دارد که شامل جداسازی فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، زهاب کشاورزی، معادن و خنثی کردن اثرات سمی آنها و احیا و بازیافت فلزات که با کاهش تدریجی منابع معدنی امری ضروری است (Roa et al. 2021). فلزات سنگین اصولاً به دسته‌ای از گروه عناصر فلزی اطلاق می‌شود که دارای وزن مخصوصی بزرگتر از 6 g/cm^3 و وزن اتمی بیشتر از 50 g باشند. حضور این عناصر در غلظت‌های بیش از حد مجاز عوارض سوء متعددی هم برای انسان و هم برای سایر موجودات ایجاد کرده و ضمن اینکه آلودگی و خطرات زیست‌محیطی را نیز به همراه دارد. از جمله منابع آلاینده محیط‌زیست در ارتباط با فلزات سنگین عبارتند از صنایع استخراج فلزات سنگین، صنایع فلزی، ریخته‌گری، آبکاری، رنگ‌سازی، باتری‌سازی، دباغی، نساجی، کاغذسازی و سایر صنایع مشابه که با دفع و انتشار عناصری همچون جیوه، کادمیوم، سرب، نیکل، مس، روی در محیط باعث آلودگی می‌شوند (Taşdelen et al. 2021). حضور فلزات سنگین در فاضلاب‌های شهری و پساب‌های صنعتی و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از دفع غیراصولی آنها، تصفیه این قبیل پساب‌ها و فاضلاب‌ها را قبل از تخلیه به محیط‌زیست و یا ورود به شبکه جمع‌آوری فاضلاب ضروری می‌سازد. منابع آب سطحی و زیرزمینی که به‌وسیله فلزات سنگین آلوده شده‌اند، نیاز به تصفیه دارند. مشکل اصلی فلزات سنگین این است که در بدن متابولیزه نمی‌شوند و پس از ورود به بدن در بافت‌ها ذخیره شده و از بدن دفع نمی‌شوند. یون‌های فلزاتی مثل سرب و کادمیوم عمدتاً در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شوند و از

سرب، کبالت و کادمیوم را بررسی کردند. نتایج نشان داد که این جلبک نقش قابل توجهی در حذف این فلزات سنگین دارد و می‌تواند برای کنترل بیولوژیکی آلودگی فلزات سنگین در سواحل غربی خلیج عربستان استفاده شود. (Jin et al. (2020 جلبک زیستی فلزهای سرب و کادمیوم را از محلول‌های آبی به کمک جلبک *Simplicillium chinense* انجام دادند. نتایج نشان داد که جلبک مورد استفاده کارایی لازم در جذب کادمیوم از محلول آبی آلوده را دارد. تاکنون پژوهش‌های مختلفی برای حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از گونه‌های جلبکی انجام شده است، اما تاکنون پژوهشی که از دو گونه جلبک قهوه‌ای *Nizimuddin zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* برای حذف فلز سنگین سرب استفاده کرده باشد، انجام نشده است که همین موضوع جنبه نوآوری پژوهش حاضر استفاده می‌باشد. از همین رو، در این پژوهش جذب زیستی فلز سرب از محلول‌های آبی با استفاده از گونه‌های *Nizimuddin zanardini* و *Ulva rigida* انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد شیمیایی

این پژوهش در دانشکده علوم دریایی دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار انجام شده است. مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر عبارت از جلبک قهوه‌ای *Nizimuddin zanardini* جمع‌آوری شده از سواحل دریای عمان؛ جلبک سبز *Ulva rigida* جمع‌آوری شده از سواحل دریای عمان؛ نمک سرب (II) نیترات $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ؛ نمک کادمیوم (II) نیترات $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$ تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ؛ محلول استیک اسید (CH_3COOH) ۰/۰۱ M تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ؛ محلول سدیم دی هیدروژن فسفات $(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ ۰/۰۱ M تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ؛ دی سدیم هیدروژن فسفات $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ ۰/۰۱ M مolar تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ؛ سدیم استات $(\text{CH}_3\text{COONa})$ ۳ به M ۰/۰۱ تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ؛ سدیم دی هیدروژن

یکی از فرایندهای بسیار مؤثر در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی، فرآیند جذب زیستی است. جذب زیستی، توانایی توده زیستی در جمع‌آوری فلزات سنگین از پساب‌ها از طریق فعالیت‌های متابولیکی غیرمستقیم یا راه‌های فیزیکی و شیمیایی جذب است. جلبک‌ها، کپک‌ها، مخمرها، باکتری‌ها و قارچ‌ها از جمله این جاذب‌ها هستند. فواید عمده این روش شامل هزینه پائین، کارایی بالا، عدم نیاز به مواد مغذی فراوان، امکان احیای جاذب، امکان بازیافت فلز می‌باشد. برخی از این جذب‌کننده‌های زیستی قادرند طیف وسیعی از فلزات سنگین را حذف کنند، در حالی که برخی نیز تنها انواع خاصی از فلزات را جذب می‌کنند. ساختار پیچیده میکروارگانیسم‌ها، آنها را توانمند می‌کند تا به طرق مختلف فلزات را جذب کنند. یکی از مهم‌ترین میکروارگانیسم‌ها در فرایندهای جذب زیستی، جلبک‌ها هستند (Xuejiang et al. 2016).

پژوهش‌های مختلفی با هدف استفاده از روش‌های جذب زیستی برای حذف فلزات سنگین انجام شده است. Al-Dhabi et al. (2022) در پژوهشی جذب زیستی پسماندهای خطرناک فاضلاب شهری به وسیله زیست توده جلبکی دریایی را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه، *Turbinaria ornate* از دریا جمع‌آوری و از زیست‌توده خشک شده برای جذب بیولوژیکی فلزات سنگین استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که زیست‌توده جلبکی مورد استفاده، کارایی لازم را در حذف سرب از محلول آبی داشت. Pham et al. (2021) در پژوهشی به حذف فلزات سنگین از محلول آبی با استفاده از *Hizikia fusiformis* به عنوان جاذب زیستی مبتنی بر جلبک اقدام کردند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب زیستی *H. fusiformis* پس از تیمار با NaOH به طور قابل توجهی بهبود یافته است. Almomani and Bhosale (2022) در پژوهشی جذب بیولوژیکی فلزات سمی از پساب‌های صنعتی توسط گونه‌های جلبک *Spirulina platensis* و *Chlorella vulgaris* کاربرد مدل‌های ایزوترم، جنبشی و بهینه‌سازی فرآیند اقدام کردند. نتایج نشان داد که جذب روی جلبک‌ها گرماگیر و از سینتیک لانگمویر و مرتبه دوم پیروی می‌کند. (Al-Homaidan (2020 در پژوهشی تأثیر جلبک قهوه‌ای *Phaeophyta* در حذف فلزات سنگین

رسانده شد. محلول به دست آمده به مدت ۱۲۰ min با همزن مکانیکی هم زده شد و پس از اتمام فرآیند هم زدن، محلول حاصل شده با استفاده از صافی تهیه شده، جداسازی و ماده به دست آمده در روی سینی پخش شد تا در دمای اتاق خشک شود. پس از خشک شدن محلول، پودر حاصل از جلبک‌های جمع‌آوری و در یک محیط خشک نگهداری شد. درجه خلوص پودر به دست آمده برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* ۲۵٪ و جلبک سبز *Ulva rigida* ۲۴٪ محاسبه شد.

۲-۴- تعیین pH بهینه

برای تعیین pH بهینه‌ی جذب سرب و کادمیوم در ۷ بالون ۲۵۰ ml، ۲۵ ml از بافرهای ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ ریخته شد. سپس مقدار ۰/۲۱۱ g از نمک سرب (II) نیترات را در بالون ژوژه ۱۰۰۰ cc ریخته و به حجم رسانده و در ادامه ۵۰ ml از محلول نمک سرب (II) نیترات ۱۰۰ ppm را به هر کدام از بالون‌ها اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس محتویات ۷ بالون ژوژه ۲۵۰ ml را در ارلن‌های ۵۰۰ ml ریخته و به هر کدام مقادیر بهینه از دو جاذب زیستی جلبکی اضافه کرده و به مدت ۲۴۰ min بر روی شیکر قرار داده شد. بعد از پایان ۴ h محلول‌ها را با کاغذ صافی صاف کرده و برای اندازه‌گیری میزان جذب کاتیون فلزی سرب از محلول زیر صافی با استفاده از دستگاه جذب اتمی (ICP) جذب گرفته شد (Inthorn et al. 2017).

۲-۵- تعیین مقدار بهینه جاذب

در ابتدا ۴ بالون ژوژه آماده کرده و در هر کدام از بالون‌ها ۵۰ cc از محلول نمک سرب (II) نیترات ۱۰۰ ppm و ۲۵ cc از بافر با pHهای بهینه به هر کدام از بالون‌ها اضافه شد. مقادیر مختلف از ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ از دو جاذب زیستی را به هر کدام از بالون‌ها اضافه گردید. سپس محلول‌ها با آب مقطر به حجم رسانده و به مدت ۲۴۰ min روی شیکر قرار داده شد. بعد از گذشت ۴ h محلول‌های مورد نظر را با کاغذ صافی صاف کرده و از محلول زیر صافی جذب اتمی گرفته شد. درصد حذف در هر مورد با استفاده از رابطه (۱) به دست می‌آید (Inthorn et al. 2017).

فسفات (Na_2HPO_4) ۱ آبه ۰/۱ M تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ می‌باشد.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش از دستگاه جذب اتمی پلاسما جفت شده القائی^۱ (ICP) مدل YJ UTRACE138 برای اندازه‌گیری میزان جذب فلزات سنگین توسط جاذب؛ دستگاه pH متر مدل PRO Milwaukee MC110 برای سنجش میزان pH بهینه در فرایند جذب سطحی؛ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) مدل Leo440i برای بررسی خاصیت سطحی، ساختار و اندازه ذرات جاذب‌های به دست آمده از جلبک‌ها و آسیاب گلوله‌ای (بال-میل) مدل NARYA-MPH 2*250H برای آسیاب کردن جلبک‌ها سبز و قهوه‌ای استفاده شد.

۲-۳- تهیه جاذب زیستی

مقدار ۱ kg وزن تر از جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* در فصل زمستان و ۱ kg وزن تر از جلبک سبز *Ulva rigida* در فصل بهار از سواحل دریای عمان جمع‌آوری شدند. بعد از جمع‌آوری جلبک‌های سبز و قهوه‌ای مورد نظر، به‌منظور پاک‌سازی و از بین بردن مواد مضر در سطح آن چندین مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد. سپس جلبک‌های سبز و قهوه‌ای جهت خشک شدن به مدت ۲ day در یک محیط تاریک و با دمای اتاق قرار گرفتند. بعد از خشک شدن جلبک‌های سبز و قهوه‌ای مورد بررسی در دوره زمانی ذکر شده، با استفاده از دستگاه آسیاب گلوله‌ای (بال-میل) جلبک‌های سبز و قهوه‌ای با آسیاب خرد شد. جلبک‌های سبز و قهوه‌ای پس از توزین شدن به‌وسیله ترازوی دیجیتالی به مقدار ۵۰۰ g در درون محفظه دستگاه بال-میل قرار گرفت. ماده مورد نظر در اثر حرکت مداوم گلوله‌های داخل محفظه دچار سایش و شکست می‌شوند. ذرات شکسته شده به دلیل وجود اصطکاک و انرژی بالا در درون محفظه با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند. اعمال انرژی و ضربه‌های مداوم گلوله‌ها سبب خرد شدن و شکست تدریجی ذرات تا اندازه نانومتری می‌شود. این فرآیند به مدت ۲۰ min با ۹۰ rpm انجام شد. پس از اتمام فرآیند بال-میل، ۳۰۰ g از پودر جلبک‌های سبز و قهوه‌ای وزن شده و به‌وسیله ۱۰۰۰ ml اتانول با خلوص ۹۶٪ به حجم

² Scanning Electron Microscope
Environment and Water Engineering
Vol. 10, No. 1, 2024

¹Inductively Coupled Plasma

محلول بر حسب l و M مقدار جاذب مورد استفاده بر حسب g می‌باشد.

۲-۸- ایزوترم‌های جذب

امروزه برای بررسی جذب سطحی و توصیف رفتار جاذب، معادله‌ها و ایزوترم‌های مختلفی توسعه پیدا کرده است. در این پژوهش ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین استفاده شدند. معادله خطی لانگمیر به صورت رابطه (۳) بیان می‌شود (Enkari and Ebrahimi Aghmasjed 2019):

$$C_e/q_e = 1/K_L \cdot q_m + C_e/q_m \quad (3)$$

که C_e غلظت تعادلی فلز در محلول بر حسب mg/l ، q_e مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب بر حسب mg/g ، K_L و q_m ثابت‌های ایزوترم لانگمیر هستند. معادله خطی ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت رابطه (۴) است (Enkari and Ebrahimi Aghmasjed 2019):

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + 1/n \text{Log} C_e \quad (4)$$

۲-۹- سینتیک جذب

سینتیک جذب به منظور تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. معادله‌های سینتیک شبه درجه یک و دو به ترتیب بر اساس روابط (۵) و (۶) بیان می‌شوند (Enkari and Ebrahimi Aghmasjed 2019):

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - K_1/2.303(t) \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + 1/q_e \quad (6)$$

که q_e برابر مقدار املاح جذب شده در حالت تعادل (mg/g) ، q_t مقدار املاح جذب شده در زمان (mg/g) و K_1 و K_2 ثابت های سرعت تعادلی سینتیک درجه اول و دوم هستند.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- ویژگی‌های سطحی نانوذرات سنتز شده

برای بررسی خاصیت سطحی، ساختار و اندازه ذرات به دست آمده از جلبک‌های مورد استفاده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد (Al-Dhabi et al. 2022). در شکل (۱) تصویر SEM از جاذب‌های زیستی جلبک‌های قهوه-ای و سبز تهیه شده برای انجام فرآیند حذف فلز سنگین سرب نشان داده شده است.

$$\% \text{Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که، C_0 : غلظت اولیه جذب شونده و C_e : غلظت باقیمانده در محلول جذب گرفته شده (ppm) می‌باشد.

۲-۶- تعیین سینتیک جذب سرب

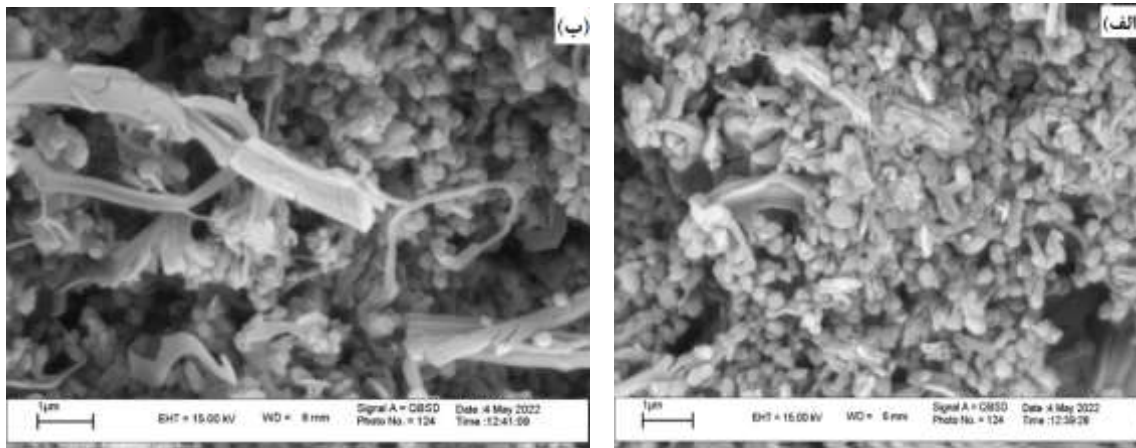
در ابتدا در ۶ بالون ژوژه ۲۵ ml، ۵ ml از یون فلزی سرب (II) نیترات که معادل محلول ۱۰۰ ppm می‌باشد، ریخته شد. سپس ۲۵ ml از محلول pH بهینه دو محلول را اضافه کرده و در مجاورت مقادیر بهینه از دو جاذب زیستی قرار داده شد. سپس محلول را با آب مقطر به حجم رسانده شد. نمونه‌ها را در زمان‌های ۱۰ min، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ در دستگاه شیکر قرار داده شد. پس از پایان زمان‌های مورد نظر، محلول‌ها را صاف کرده و از محلول زیر صافی به منظور تعیین مقدار یون سرب جذب شده توسط دو جاذب در زمان‌های مختلف با دستگاه جذب اتمی جذب گرفته شد (Inthorn et al. 2017).

۲-۷- تعیین ایزوترم‌های جذب سرب

در ۶ بالون ژوژه ۲۵۰ ml محلول‌هایی با غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ ppm تهیه شد. به این صورت که به ترتیب مقادیر ۰/۳۱۷۹، ۰/۲۱۱۹، ۰/۱۰۵۹، ۰/۰۵۲۹، ۰/۰۲۱۱۹ g از نمک سرب (II) نیترات را در بالون ۱۰۰۰ cc ریخته شد. سپس محلول‌ها با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس ۵۰ cc از هر غلظت را درون یک بالون ریخته و به آن ۲۵ cc از محلول بافر بهینه اضافه کرده و به حجم رسانده شد و محلول به دست آمده، به مدت ۲۴۰ min روی شیکر قرار داده شد. بعد محلول را صاف کرده و از محلول زیر صافی جذب اتمی گرفته شد. با استفاده از رابطه (۲) q_e (مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب) را محاسبه شد (Inthorn et al. 2017).

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

که، C_0 غلظت اولیه جذب شونده، C_e غلظت باقیمانده در محلول که دستگاه جذب اتمی نشان می‌دهد و V حجم



شکل ۱- تصویر SEM از جاذب زیستی جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinina zanardini* و ب- جلبک سبز *Ulva rigida*

Fig. 1 SEM image of *Nizimuddinina zanardini* brown algae and b) *Ulva rigida* biosorbents

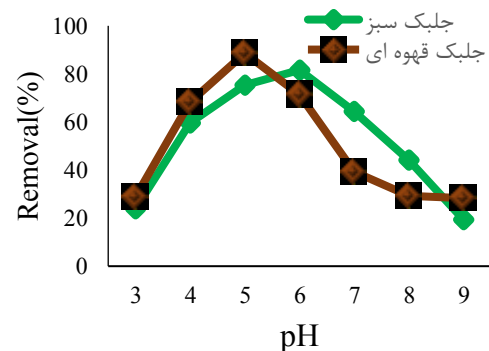
همان pH برای جلبک سبز *Ulva rigida* برابر با ۲۳/۹٪. حاصل گردیده است. با افزایش میزان pH روند جذب سرب توسط دو جلبک حالت صعودی به خود گرفته است و برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinina zanardini* در pH برابر با ۵ بالاترین میزان جذب با مقدار ۸۸/۶٪ و برای جلبک سبز *Ulva rigida* در pH برابر با ۶ بالاترین میزان جذب با مقدار ۸۱/۴٪ به دست آمد. در مقایسه میان میزان جذب نتایج نشان داد که جلبک قهوه‌ای درصد بالایی از جذب را در مقایسه با جلبک سبز دارد. نکته قابل توجه در مورد جذب فلز سنگین سرب به وسیله سرب، افزایش راندمان در pH های اسیدی و پایین می‌باشد که دلیل آن رقابت بین کاتیون و پروتون برای اشغال محل‌های اتصال است و کاهش میزان جذب در pH های بالا به دلیل تشکیل رسوب سرب هیدروکسید می‌باشد. به‌طور کلی تفاوت در رفتار جذبی فلز سرب توسط دو جلبک، به دلیل تفاوت در ظرفیت تعویض یون در سطح جاذب زیستی که مربوط به دانسیته بار کاتیون است، می‌باشد. به عبارتی دیگر در pH های پایین میزان فضای لازم برای جذب سرب توسط دو جلبک بیشتر از فضای موجود در pH های بالا است که به این دلیل هم میزان جذب در pH های پایین افزایش پیدا می‌کند.

نکته قابل توجه در مورد بررسی اثر pH در حذف فلز سنگین سرب توسط دو جلبک قهوه‌ای و سبز مورد بررسی، بالا رفتن میزان جذب زیستی این دو فلز در pH های پایین و اسیدی است. در توجیه این اثر باید گفت که در این pH میزان رقابت بین کاتیون و پروتون در اشغال کردن مکان‌های فعال جذب

از تصویر به دست آمده مشخص شد که تمامی ذرات موجود در جاذب زیستی تولید شده دارای ابعاد در حدود ۵۰ nm می‌باشند و توزیع اندازه ذرات در سطح نانوساختارها به صورت یکنواخت می‌باشد.

۳-۲- اثر pH محلول

نتایج مربوط به تأثیر pH محلول بر میزان جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinina zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* در شکل (۲) نشان داده شده است. برای بررسی تأثیر pH، آزمایش‌ها در بازه pH از ۳ تا ۹ انجام شده است.



شکل ۲- اثر pH محلول بر میزان جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinina zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida*

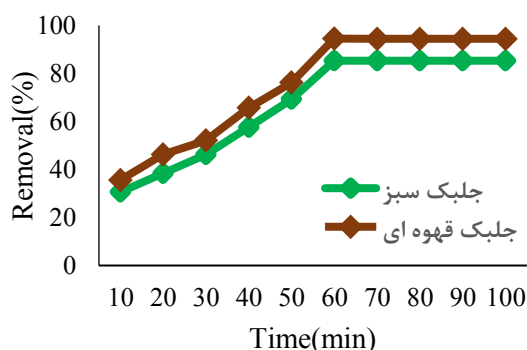
Fig. 2 The effect of solution pH on the bioadsorption of lead ion by brown algae *Nizimuddinina zanardini* and green algae *Ulva rigida*

نتایج به دست آمده نشان داد که حداقل راندمان جذب سرب برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinina zanardini* در pH برابر با ۳ با مقدار ۲۸/۹٪ به دست آمد در حالی که این مقدار در

می‌نماید. در pH های پایین، به خاطر وجود یون های H^+ که با یون های فلزات رقابت می‌کنند، میزان جذب بالا بوده و در pH های بالا نیز به خاطر تراکم یون های OH^- باعث رسوب یون های فلزات می‌شوند، از میزان جذب کاسته می‌شود (Al-Homaidan 2020).

۳-۳ اثر زمان تماس

نتایج مربوط به تأثیر زمان تماس بر میزان جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddin zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* در شکل (۳) نشان داده شده است. برای بررسی تأثیر زمان تماس، آزمایش‌ها در بازه زمانی ۱۰ تا ۱۰۰ min انجام شده است.



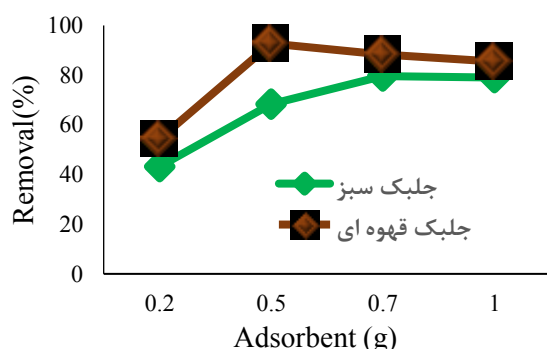
شکل ۳- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب زیستی یون سرب به- وسیله جلبک قهوه‌ای *Nizimuddin zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida*

Fig. 3 The effect of contact time on the amount of lead ion biosorption by brown algae *Nizimuddin zanardini* and green algae *Ulva rigida*

نتایج به دست آمده نشان داد که حداقل راندمان جذب سرب برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddin zanardini* در زمان تماس ۱۰ min با مقدار ۳۵/۶٪ به دست آمد در حالی که این مقدار در همان زمان برای جلبک سبز *Ulva rigida* برابر با ۳۰/۳٪ حاصل شده است. با افزایش زمان تماس روند جذب سرب توسط دو جلبک حالت صعودی به خود گرفته است. برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddin zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* بالاترین میزان جذب در زمان ۶۰ min به ترتیب برابر با ۹۴/۵ و ۸۵/۳٪ به دست آمد. در مقایسه میان میزان جذب نتایج نشان داد که جلبک قهوه‌ای درصد بالایی از جذب را در مقایسه با جلبک سبز دارد. میزان جذب بالاتر در زمان‌های اولیه به دلیل وجود محل‌های فعال زیاد و خالی در سطح دو جذب زیستی است که با گذشت زمان این محل‌های

بالا است که این اتفاق در pH های پایین رخ می‌دهد و در نتیجه سبب افزایش میزان جذب می‌گردد. به‌طور کلی تفاوت در رفتار جذبی فلز سرب توسط دو جلبک، به دلیل تفاوت در ظرفیت تعویض یون در سطح جذب زیستی که مربوط به دانسیته بار کاتیون است، می‌باشد. در pH های پایین به طور کلی اتصال سطحی و جذب درون سلولی فلزات توسط جذب‌های زیستی افزایش پیدا می‌کند (Lee et al. 2019). این نتایج با یافته‌های پژوهشی Ahmadi-Asbchin and Jaffari (2014) که در پژوهش خود اقدام به بررسی عملکرد زیست‌توده مرده‌ی جلبک فوکوس سرتوس برای جذب زیستی هم‌زمان فلزات سنگین از محیط آبی کردند مطابقت داشت، زیترادر مقدار pH برابر با ۵/۵ بالاترین میزان جذب به دست آمد. همچنین یافته‌های پژوهشی Sayad Anari and Shokri (2017) که در پژوهش خود اقدام به جذب زیستی فلزات سنگین کادمیوم و سرب از محیط‌های آبی با استفاده از جلبک اسپیروژیر کرده بودند نشان داد که بهترین میزان pH در جذب فلزات سرب و کادمیوم برابر با ۵ است که با نتایج این پژوهش هم مطابقت داشت. به‌طور کلی، pH محلول بیشترین اهمیت را در جذب زیستی داشته است، که بر روی ماهیت شیمیایی محلول، فعال‌شدن گروه‌های عاملی جذب و اتصال یون‌های فلزات به آنها تأثیر می‌گذارد. نتایج این پژوهش موید این است که با افزایش pH میزان جذب افزایش و سپس کاهش یافته است، تعادل جذب شدیداً به ماهیت شیمیایی یون‌های فلزات، جذب و آب بستگی دارد. جذب یون‌های کاتیونی فلزات در pH های اسیدی اتفاق می‌افتد. وابستگی جذب فلزات به pH ارتباط زیادی به گروه‌های عاملی سطح جذب به‌ویژه گروه کربوکسیل روی دیواره سلولی و فرم شیمیایی فلز در آب دارد. در اتصال بین فلز و جذب، نوع بار سایت‌های جذب مهم هستند که منجر به جاذبه الکترواستاتیک بین یون با بار مثبت فلز و بار منفی سایت‌ها می‌شوند (Dinari et al. 2020). با افزایش pH (در محدوده اسیدی)، میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. در pH اسیدی نزدیک به خنثی، بارهای منفی خالص بر روی اجزای دیواره حضور دارند و حالت یونی لیگاندی‌هایی چون کربوکسیل، فسفات و گروه‌های آمینه، برای واکنش با یون‌های فلزی را افزایش می‌دهد. با کاهش pH بار سطحی کلی بر روی سلول‌ها مثبت می‌شود که از نزدیک شدن یون‌ها به سطح سلولی جلوگیری

در مقایسه میان میزان جذب نتایج نشان داد که جلبک قهوه‌ای درصد بالایی از جذب را در مقایسه با جلبک سبز دارد. به‌طورکلی، نتایج نشان دهنده افزایش میزان جذب در اثر افزایش مقدار جاذب می‌باشد. این روند افزایشی در میزان جذب ادامه می‌یابد، تا زمانی که با افزایش جاذب تغییر عمده‌ای در میزان جذب مشاهده نمی‌شود و در واقع فرایند جذب به تعادل رسیده است. در این مرحله تعداد کاتیون موجود در محلول کاهش یافته، در نتیجه افزایش مقدار جاذب اثر چندانی بر افزایش جذب ندارد. در مقادیر بهینه برای دو جلبک قهوه‌ای و سبز که بیشترین مقدار جذب حاصل شده است، تعداد مکان‌های فعال در دسترس بالا است که سبب افزایش راندمان جذب می‌گردد.



شکل ۴- نتایج تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida*

Fig. 4 The results of the effect of adsorbent amount on the amount of lead ion biosorption by brown algae *Nizimuddinia zanardini* and green algae *Ulva rigida*

نتایج به دست آمده نشان داد که روند افزایشی در میزان جذب ادامه می‌یابد، تا زمانی که با افزایش جاذب تغییر عمده‌ای در میزان جذب مشاهده نشود. در واقع فرایند جذب به تعادل رسیده است. در این مرحله تعداد کاتیون موجود در محلول کاهش یافته، در نتیجه افزایش مقدار جاذب اثر چندانی بر افزایش جذب ندارد. (Sinaei et al. (2018) اعلام داشته‌اند که در فرایند جذب با افزایش دوز جاذب، درصد جذب نیز افزایش پیدا می‌کند اما با افزایش غلظت اولیه فلز از میزان جذب به علت پر شدن سایت‌های جاذب توسط کاتیون‌ها و عدم قدرت جاذب در جذب کاتیون‌های فلز کاسته می‌شود. طبق نتایج (Nguema et al. (2020) با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب افزایش یافته است و علت آن را بالارفتن سطح

خالی به‌وسیله یون سرب اشغال شده و در نتیجه منجر به برقراری تعادل در ظرفیت جذب دو جاذب می‌گردد.

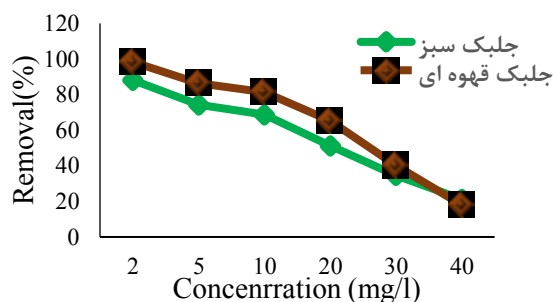
نتایج جذب زیستی این دو فلز سنگین توسط دو گونه جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* نشان داد که برای جذب هر فلز سنگین سرب توسط هر دو جلبک، بالاترین میزان جذب در زمان تماس ۶۰ min حاصل شد. قدرت جذب دو گونه جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* در جذب فلزات سنگین از قدرت جذب جلبک *Scenedesmus Sp* که توسط (Zelli Booriabadi et al. (2020) برای جذب فلزات سنگین استفاده شد بالاتر بود، زیرا این دو جلبک در زمان ۶۰ min توانستند به بالاترین میزان جذب برسند در حالی که این زمان برای جلبک *Scenedesmus Sp* برابر با ۱۲۰ min بود که قدرت این دو جاذب را نشان می‌دهد. در تشریح این میزان باید بیان داشت که افزایش بازده جذب در زمان‌های اولیه به علت سطح بستر بزرگتر و در دسترس بودن جاذب می‌باشد اما بعد از رسیدن به زمان تعادل محل‌های خالی سطح جاذب اشغال شده و بازده یک روند ثابت را دنبال می‌کند (Zhuang and Zhang (2015).

۳-۴- اثر مقدار جاذب

نتایج مربوط به تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* در شکل (۴) نشان داده شده است. برای بررسی تأثیر مقدار جاذب، آزمایش‌ها در بازه ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ g انجام شد.

شکل (۴) نشان می‌دهد که حداقل راندمان جذب سرب برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* در مقدار جاذب ۰/۲ g برابر با مقدار ۵۴/۳٪ به دست آمد در حالی که این مقدار در همان مقدار جاذب برای جلبک سبز *Ulva rigida* برابر با ۴۳/۲٪ حاصل شد. با افزایش مقدار جاذب روند جذب سرب توسط دو جلبک حالت صعودی به خود گرفته است. برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* در مقدار جاذب ۰/۵ g بالاترین مقدار جذب برابر با ۹۲/۷٪ به دست آمد. در حالی که برای جلبک سبز *Ulva rigida* بالاترین میزان جذب در مقدار جاذب ۰/۷ g برابر با ۷۹/۶٪ حاصل شد.

۸۸٪/۱ حاصل شد. در مقایسه میان میزان جذب نتایج نشان داد که جلبک قهوه‌ای درصد بالایی از جذب را در مقایسه با جلبک سبز دارد. به طور کلی نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب، راندمان حذف این فلز سنگین کاهش یافته است که حاکی از وجود یک رابطه معکوس میان کارایی جاذب‌های زیستی با غلظت اولیه دارد که دلیل آن این است که جاذب‌ها دارای تعداد محل‌های فعال محدودی هستند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شود، لذا با کاهش غلظت اولیه سرب مقدار یون‌های فلزی موجود در محلول کاهش می‌یابد و در نتیجه جاذب درصد بالایی از یون‌ها را جذب می‌کند. نتایج نشان داد که در غلظت‌های پایین مواد آلاینده در محل‌های ویژه جذب می‌شوند، در حالی که با افزایش غلظت محل‌های ویژه پر شده و آن‌ها در محل‌های تبادلی جذب می‌شوند که به دلیل کم بودن تعداد این محل‌ها بازده حذف نیز کاهش می‌یابد (Petrovič and Simonič 2016). نتایج پژوهش‌های دیگر نشان می‌دهد که کارایی حذف یون‌های فلزی در لحظات اولیه بیشتر است. این پدیده به دلیل وجود محل‌های خالی زیاد در لحظات اولیه بر روی جاذب است و با گذشت زمان این محل‌ها توسط مولکول‌های فلز سنگین اشغال می‌گردد که با نتایج به-دست آمده از این پژوهش مطابقت دارد (Jamoussi et al. 2020).



شکل ۵- نتایج تأثیر غلظت بهینه یون فلزی بر میزان جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida*

Fig. 5 The results of the effect of the optimum metal ion concentration on the biological adsorption of lead ion by brown algae *Nizimuddinia zanardini* and green algae *Ulva rigida*

۳-۶- ایزوترم‌های جذب برای جذب زیستی یون سرب در شکل (۶- الف) نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* نشان داده شده است. با رسم نمودار لانگمویر برای فرآیند

دسترسی سایت‌های جذب با یکدیگر دانسته که موجب بر هم کنش‌های الکتروستاتیکی بین سلول‌ها شده و در نتیجه باعث افزایش سطح کل می‌شود. به‌طور کلی در این پژوهش با افزایش دوز جاذب، درصد جذب به علت افزایش سایت‌های دخیل در فرآیند جذب افزایش یافته است که این نتیجه با یافته‌های پژوهش Pham et al. (2021) که اقدام به حذف فلزات سنگین از محلول آبی با استفاده از *Hizikia fusiformis* به‌عنوان جاذب زیستی مبتنی بر جلبک اقدام کرده بودند، مطابقت داشت زیرا این محققین هم اعلام کرده بودند که در جذب زیستی فلزات سنگین با افزایش میزان دوز جاذب از مقدار 0.2 g به 1.5 g ظرفیت جذب هم افزایش یافته که این افزایش ناشی از بالا رفتن نیروهای پیش‌رونده در مقدارهای بالا از دوزهای اولیه جاذب زیستی می‌باشد که این امر سبب می‌شود تمام سایت‌های جذب به سرعت توسط یون‌های فلز سنگین جذب شوند. در فرآیندهای جذب، آزمایش‌های متعددی توسط محققان مختلف با استفاده از مواد جاذب گوناگون نشان داده است که افزایش مقدار جاذب یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش بازده جذب است چرا که با افزایش مقدار جاذب سطح تبادلی موجود برای جذب تعادلی که در اختیار ماده جذب شونده است افزایش می‌یابد.

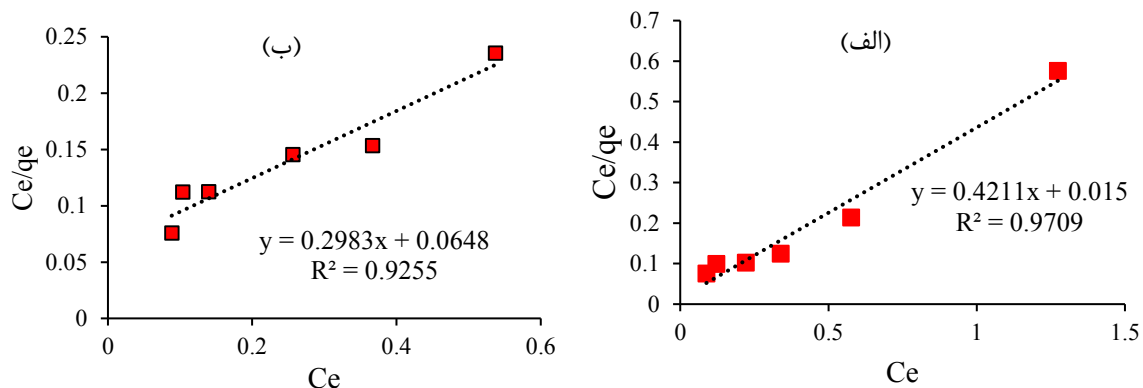
۳-۵- اثر غلظت بهینه یون فلزی

نتایج مربوط به تأثیر غلظت بهینه یون فلزی بر میزان جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* در شکل (۵) نشان داده شده است. برای بررسی تأثیر غلظت بهینه یون فلزی، آزمایش‌ها در مقادیر ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و 40 mg/l انجام شد.

شکل (۵) نشان می‌دهد که حداقل راندمان جذب سرب برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* در غلظت 40 mg/l برابر با مقدار ۱۸٪ به دست آمد در حالی که این مقدار در همان غلظت اولیه 40 mg/l برای جلبک سبز *Ulva rigida* برابر با ۲۱٪/۲ حاصل شد. با افزایش میزان غلظت اولیه یون فلزی، روند جذب سرب توسط دو جلبک حالت کاهشی به خود گرفته است. بالاترین میزان جذب برای جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* در غلظت اولیه 2 mg/l برابر با ۹۸٪/۳ به دست آمد در حالی که برای جلبک سبز *Ulva rigida* بالاترین میزان جذب در غلظت اولیه 2 mg/l برابر با

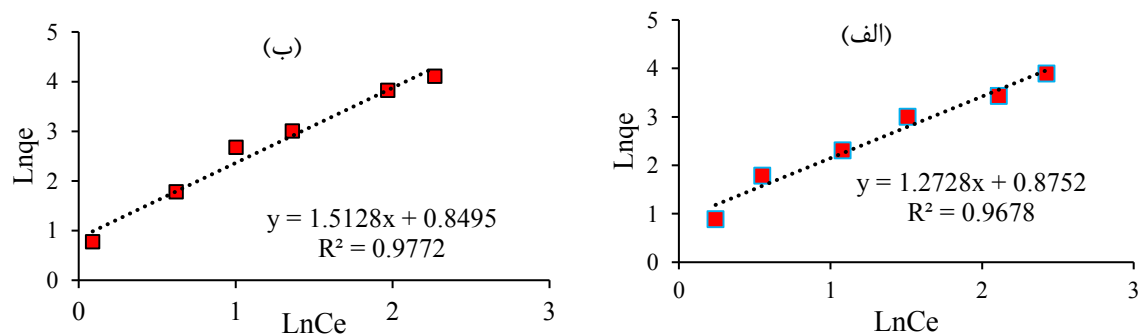
Ulva rigida نشان داده شده است. با رسم نمودار لانگمویر برای فرآیند جذب کاتیون فلز سرب با استفاده از جلبک سبز *Ulva rigida* به کمک مقادیر شیب و عرض از مبدا مقادیر K_L (ثابت جذب لانگمویر) 0.1563 mg/l ، $q_{\max}$ (ظرفیت جذب تک لایه) $24/202 \text{ mg/g}$ و R_L (پارامتر تعادلی) 0.563 بدست آمدند. اگر $R_L < 1$ باشد، فرآیند جذب یک جذب مطلوب است. در مورد فرآیند جذب کاتیون فلز سنگین سرب بر روی جلبک سبز *Ulva rigida* مقدار R_L بدست آمده بین ۰ و ۱ است که نشان دهنده یک جذب مطلوب است.

جذب کاتیون فلز سرب با استفاده از جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* به کمک مقادیر شیب و عرض از مبدا مقادیر K_L (ثابت جذب لانگمویر) 0.1074 l/mg ، $q_{\max}$ (ظرفیت جذب تک لایه) $22/111 \text{ mg/g}$ و R_L (پارامتر تعادلی) 0.317 بدست آمدند. اگر $R_L < 1$ باشد، فرآیند جذب یک جذب مطلوب است. در مورد فرآیند جذب کاتیون فلز سنگین سرب بر روی جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* مقدار R_L بدست آمده بین ۰ و ۱ است که نشان دهنده یک جذب مطلوب است. در شکل (۶-ب) نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک سبز



شکل ۶- نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب زیستی یون سرب توسط (الف) جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و (ب) جلبک سبز *Ulva rigida*

Fig. 6 Langmuir isotherm diagram for lead ion biosorption by a) brown algae *Nizimuddinia zanardini* and b) green algae *Ulva rigida*



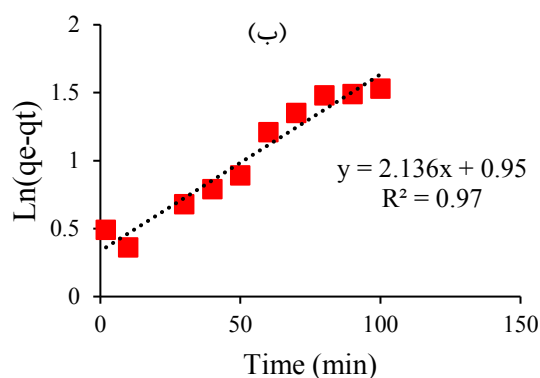
شکل ۷- نمودار ایزوترم فروندلیچ برای جذب زیستی یون سرب توسط (الف) جلبک قهوه‌ای و (ب) جلبک سبز

Fig. 7 Freundlich isotherm diagram for lead ion biosorption by a) brown algae and b) green algae

آمده‌اند. مقدار ضریب تعیین (R^2) نیز برابر با 0.9678 می‌باشد. در شکل (۷-ب) نمودار ایزوترم فروندلیچ برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک سبز *Ulva rigida* نشان داده شده است. از رسم نمودار $\ln Ce$ بر حسب $\ln q_e$ برای ایزوترم فروندلیچ از روی مقادیر شیب و عرض از مبدا به ترتیب ثابت‌های n_f و K_f بدست آمدند. این مقادیر برای فرآیند جذب

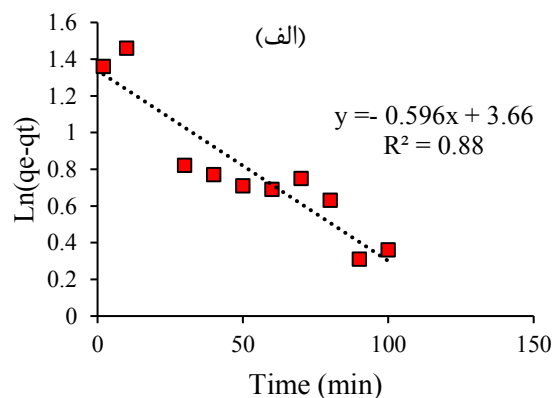
در شکل (۷-الف) نمودار ایزوترم فروندلیچ برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* نشان داده شده است. از رسم نمودار $\ln Ce$ بر حسب $\ln q_e$ برای ایزوترم فروندلیچ از روی مقادیر شیب و عرض از مبدا به ترتیب ثابت‌های n_f و K_f بدست آمدند. این مقادیر برای فرآیند جذب کاتیون فلز سرب به ترتیب $1/658$ و $2/399$ به دست

توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia* برابر با مقدار $q_e = 39/37 \text{ mg/g}$ و $K_2 = 0/000487 \text{ min}^{-1}$ است. در شکل (۸-ب) نمودار سینتیک مرتبه دوم برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia* گزارش شده است. بررسی سینتیک درجه دوم نشان می‌دهد که این مدل در جذب سرب بر روی جاذب بهتر عمل کرده است و داده‌های تجربی بر روی یک خط منطبق شده‌اند و ضریب تعیین بیشتری از خود نشان می‌دهند. مقدار q_e (مقدار جذب شونده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل) و K_2 (ثابت سرعت سینتیک) برای معادله سینتیکی مرتبه دوم در جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia* برابر با مقدار $q_e = 21/15 \text{ mg/g}$ و $K_2 = 0/0152 \text{ min}^{-1}$ است.



کاتیون فلز سرب به ترتیب ۱/۹۱۳ و ۳/۴۵۵ به دست آمده‌اند. مقدار ضریب تعیین (R^2) نیز برابر با ۰/۹۷۷۲ می‌باشد.

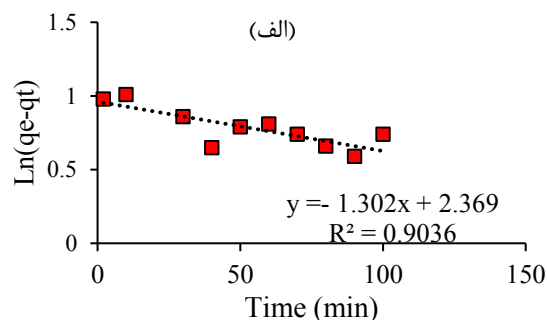
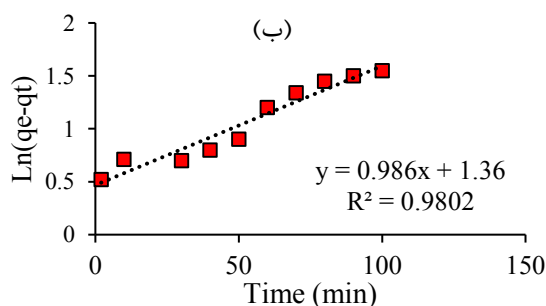
در شکل (۸-الف) نمودار سینتیک مرتبه اول برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia* گزارش شده است. بررسی سینتیک درجه اول بر طبق معادله لاگ‌گرن نشان می‌دهد که داده‌های تجربی با سینتیک مرتبه اول بر روی یک خط منطبق نشده‌اند و ضریب تعیین مناسبی ندارند. در سینتیک مرتبه اول و دوم، مقدار q_e (مقدار جذب شونده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل) و K_2 (ثابت سرعت سینتیک) به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودار و معادلات سینتیک بدست می‌آیند. این مقادیر برای معادله سینتیکی مرتبه اول در جذب زیستی یون سرب



شکل ۸- نمودار (الف) سینتیک مرتبه اول و (ب) سینتیک مرتبه دوم برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک قهوه‌ای

Fig. 8: a) First-order kinetic and b) Second-order kinetic diagram for lead ion biosorption by brown algae

در این پژوهش، داده‌های تعادلی جذب سرب بر روی جلبک سبز *Ulva rigida* توسط مدل‌های سینتیکی درجه اول و درجه دوم تحلیل شدند.



شکل ۹- نمودار (الف) سینتیک مرتبه اول و (ب) سینتیک مرتبه دوم برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک سبز

Fig. 9: a) First-order kinetic and b) Second-order kinetic diagram for lead ion biosorption by green algae

مقدار ۰/۵ و ۰/۷ g توانسته‌اند بیشترین مقدار جذب سرب را داشته باشند. در بررسی غلظت یون فلزی، بیشترین مقدار معادل ۲ mg/l حاصل شد. برای هر دو جلبک بهترین زمان جذب در ۶۰ min بود.

۳- جذب سرب به‌وسیله جاذب‌های مورد استفاده یک جذب مطلوب است و جذب یون فلز سنگین سرب به‌وسیله جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinina zanardini* با ایزوترم لانگمویر، جذب یون فلز سنگین سرب به‌وسیله جلبک سبز *Ulva rigida* با ایزوترم فروندلیچ مطابقت دارد.

۴- جلبک قهوه‌ای مورد استفاده توانایی بیشتری در جذب فلزات سنگین از جلبک سبز داشت.

مطابق با نتایج به دست آمده در این پژوهش پیشنهاد می‌شود که ارزیابی ویژگی‌های جذبی سایر میکروارگانیسم‌های جلبکی در جذب زیستی فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گیرد.

دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده شده یا تولید شده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافعی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

References

- Ahmadi-Asbchin, S., & Jaffari, N. (2014). Performance of dead *Fucus serratus* biomass in binary biosorption of Cd(II) and Ni(II) from aquatic habitat. *Nova Bio. Reperta*, 1(1), 45-55 [in Persian] DOI: [10.29252/nbr.1.1.45](https://doi.org/10.29252/nbr.1.1.45)
- Ahmadpari, H., Nasehi Peykani, T., Afarinandeh, A., Noroozian, A., & Kabiri, F. (2020). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using leaves of Palm trees. *J. Adv. Pharm. Edu. Res.*, 10(4), 135-139.
- Al-Dhabi, N.A., & ValanArasu, M. (2022). Biosorption of hazardous waste from the municipal wastewater by marine algal biomass. *Environ. Res.*, 204(3), 1112-1126. DOI: [10.1016/j.envres.2021.112115](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112115)
- Al-Homaidan, A. A., Al-Ghanayem, A. A., Al-Qahtani, H. S., Al-Abbad, A. F., Alabdullatif, J. A., Alwakeel, S. S., & Ameen, F. (2020). Effect of sampling time on the heavy metal concentrations of brown algae: A bioindicator study on the Arabian Gulf coast. *Chemosphere.*, 263(5), 15-30. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.127998](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127998)
- Almomani, F., & Bhosale, R. R. (2021). Bio-sorption of toxic metals from industrial wastewater by algae strains *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris*: Application of

در شکل (۹-الف) نمودار سینتیک مرتبه اول برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک سبز *Ulva rigida* گزارش شده است. بررسی سینتیک درجه اول نشان می‌دهد که داده‌های تجربی با سینتیک مرتبه‌ی اول بر روی یک خط منطبق نشده‌اند و ضریب تعیین برابر با ۰/۹۰۳۶ دارند. مقدار q_e (مقدار جذب شونده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل) و K (ثابت سرعت سینتیک) برای معادله سینتیک مرتبه اول در جذب زیستی یون سرب توسط جلبک سبز *Ulva rigida* برابر با مقدار $q_e = 26/96 \text{ mg/g}$ و $K_2 = 0/00214 \text{ min}^{-1}$ است. در شکل (۹-ب) نمودار سینتیک مرتبه دوم برای جذب زیستی یون سرب توسط جلبک سبز *Ulva rigida* گزارش شده است. بررسی سینتیک درجه دوم نشان می‌دهد که این مدل در جذب سرب بر روی جاذب بهتر عمل کرده است و داده‌های تجربی بر روی یک خط منطبق شده‌اند و ضریب تعیین برابر با ۰/۹۸۰۲ از خود نشان می‌دهند. مقدار q_e (مقدار جذب شونده در واحد جرم جاذب در حالت تعادل) و K_2 (ثابت سرعت سینتیک) برای معادله سینتیک مرتبه دوم در جذب زیستی یون سرب توسط جلبک سبز *Ulva rigida* برابر با مقدار $q_e = 32/17 \text{ mg/g}$ و $K_2 = 0/0445 \text{ min}^{-1}$ است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده عبارت است از:

۱- در جذب سرب، جلبک قهوه‌ای در pH برابر با ۵ و جلبک سبز در pH برابر با ۶ توانسته است به حداکثر جذب برسد.

۲- دو جاذب زیستی جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinina zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* به ترتیب در

- isotherm, kinetic models and process optimization. *Sci. Total Environ.*, 755, 2, 142654. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.142654](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142654)
- Awual, M. R. (2019). Mesoporous composite material for efficient lead(II) detection and removal from aqueous media. *J. Environ. Chem. Eng.*, 7(5), 103-124. DOI: [10.1016/j.jece.2019.103124](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103124)
- Dinari, M., Atabaki, F., Pahnavar, Z., Soltani, & R. (2020). Adsorptive removal properties of bivalent cadmium from aqueous solution using porous poly(N-2-methyl-4-nitrophenyl maleimide-maleic anhydride-methyl methacrylate) terpolymers. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(6), 263-275. DOI: [10.1016/j.jece.2020.104560](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104560)
- Enkari, M., & Ebrahimi Aghmasjed, E. (2019). Removal of nitrate ion from aqueous solution using octa decyl amine modified montmorillonite nano clay. *j. environ. water eng.*, 4(4), 274– 285 [In Persian]. DOI: [10.22034/jewe.2018.129150.1258](https://doi.org/10.22034/jewe.2018.129150.1258)
- Inthorn, D., Siditooon, N., Silapanuntakula, S. and Incharoensakd, A. (2017). Sorption of mercury, cadmium and lead by microalgae. *J. Sci. Asia*, 28(6), 253-261. DOI: [10.2306/scienceasia1513-1874.2002.28.253](https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2002.28.253)
- Jamoussi, B., Jamoussi, R., Jablaoui, C., & Rhazi, L. (2020). Efficiency of Acacia Gummiifera powder as biosorbent for simultaneous decontamination of water polluted with metals. *Arab. J. Chem.*, 13(10), 7459-7481. DOI: [10.1016/j.arabjc.2020.08.022](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.08.022)
- Jin, Z., Xie, L., & Zhang, T. (2020). Interrogating cadmium and lead biosorption mechanisms by *Simplicillium chinense* via infrared spectroscopy. *Environ. Pollut.*, 263(4), 555-569. DOI: [10.1016/j.envpol.2020.114419](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114419)
- Lee, K.Y., Lee, S.H., Lee, J.E., & Lee, S.Y. (2019). Biosorption of radioactive cesium from contaminated water by microalgae *Haematococcus pluvialis* and *Chlorella vulgaris*. *J. Environ. Manag.*, 233(4), 83–88. DOI: [10.1016/j.jenvman.2018.12.022](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.022)
- Li, M., Huang, W., Tang, B., Fang, Q., Ling, X., & Lv, A. (2020). Characterizations and n-Hexane Vapor Adsorption of a Series of MOF/Alginates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(6), 18835-18843. DOI: [10.1021/acs.iecr.9b06744](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06744)
- Liu, Y., Hu, L., Tan, B., Li, J., Gao, X., He, Y., Du, X., Zhang, W., & Wang, W. (2019). Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution onto composite dextran-chitosan macromolecule resin adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.*, 141(5), 738-746. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.09.044](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.044)
- Maiti, S., Khillar, P. S., Mishra, D., Nambiraj, N. A., & Jaiswal, A. K. (2021). Physical and self-crosslinking mechanism and characterization of chitosan-gelatin-oxidized guar gum hydrogel. *Polym. Test*, 97(7), 107-125. DOI: [10.1016/j.polymertesting.2021.107155](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107155)
- Nguema, P. F., Luo, Z., & Lian, J. (2014). The biosorption of Cr(VI) ions by dried biomass obtained from a chromium-resistant bacterium. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 8(3), 454–464. DOI: [10.1007/s11705-014-1456-4](https://doi.org/10.1007/s11705-014-1456-4)
- Petrovič A., & Simonič M (2016). Removal of heavy metal ions from drinking water by alginate-immobilised *Chlorella sorokiniana*. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13(5), 1761–1780. DOI: [10.1007/s13762-016-1015-2](https://doi.org/10.1007/s13762-016-1015-2)
- Pham, B. N., Kang, J. K., Lee, C. G., & Park, S. J. (2021). Removal of heavy metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) from aqueous solution using *hizikia fusiformis* as an algae-based bioadsorbent. *Appl. Sci.*, 11(18), 8640-8659. DOI: [10.3390/app11188604](https://doi.org/10.3390/app11188604)
- Roa, K., Oyarce, E., Boulett, A., ALSamman, M., Oyarzún, D., & Pizarro, G. D. C. (2021). Lignocellulose-based materials and their application in the removal of dyes from water: A review. *Sustain. Mater. Technol.*, 29(2), 320-341. DOI: [10.1016/j.susmat.2021.e00320](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00320)
- Sayad Anari, M. H., & Shokri, H. (2017). Biosorption of heavy metals cadmium and lead from aquatic environments using *spirochete* algae. *Environ. J.*, 43(3), 379-390 [In Persian].
- Sinaei, M., Loghmani, M., & Bolouki, M. (2018). Application of biomarkers in brown algae (*Cystoseria indica*) to assess heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Hg, Ni, Cr) pollution in the northern coasts of the Gulf of Oman. *Ecotoxic. Environ. Safe.*, 164(1), 675-680. DOI: [10.1016/j.ecoenv.2018.08.074](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.074)

- Taşdelen, B., Çifçi, D. İ., & Meriç, S. (2021). Preparation and characterization of chitosan/hyaluronic acid/itaconic acid hydrogel composite to remove heavy metals in aqueous solution. *Desal. Water Treat.*, 209(9), 204-211. DOI: [10.5004/dwt.2021.26640](https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26640)
- Wu, Q., He, H., Zhou, H., Xue, F., Zhu, H., & Zhou, S. (2020). Multiple active sites cellulose-based adsorbent for the removal of low-level Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) via multiple cooperative mechanisms. *Carbohydr. Polym.*, 233(6), 115-125. DOI: [10.1016/j.carbpol.2020.115860](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115860)
- Xuejiang, W., Ling, C., Siqing, X., Jianfu, Z., & Chovelon, J. M., & Renault, N. J. (2016). Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by dried activated sludge. *Miner. Eng.*, 19(9), 968-71. DOI: [10.1016/j.mineng.2005.09.042](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.042)
- Zelli Booriabadi, M., Hoseini, S. A., Hedayati, S. A., Adeli, A., & Rezaei, H. (2020). Study on isotherm and kinetic for the adsorption of heavy metal Zinc from aqueous solution by *Scenedesmus micro-algae*. *J. Environ. Sci. Technol.*, 22(9), 59-71 [In Persian]. DOI: [10.22034/jest.2021.27538.3660](https://doi.org/10.22034/jest.2021.27538.3660)
- Zhuang, Y. H., & Zhang, T. C. (2015). Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and contaminant oxygen and nitrate reduction in zero valent iron systems without aqueous Fe^{2+} . *J. Water Res.*, 39(3), 1751-1760. DOI: [10.1016/j.watres.2005.03.002](https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.002)