

مقایسه جذب زیستی فلز سنگین کادمیم از محلول آبی به وسیله دو جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکا و فوکوس سراتوس

ناصر جعفری^۱

(دریافت ۹۲/۳/۱۵ پذیرش ۹۲/۱۰/۱۵)

چکیده

فلز کادمیم اثرات بدی بر روی اعصاب، کلیه و جنین دارد و همچنین با اثر سرطان‌زایی باعث مرگ می‌شود. جذب زیستی نسبت به روش‌های دیگر حذف فلزات سنگین، مزایایی دارد که از جمله مهم‌ترین آنها می‌توان به کارایی بالا برای حذف از محلول‌های رقیق، فراوانی حضور آنها در طبیعت و استفاده چند باره از این جاذب‌ها اشاره کرد. در این تحقیق توانایی زی توده خشک دو جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا اندیکا و فوکوس سراتوس برای جذب فلز کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. جلبک سیستوسیرا اندیکا از ساحل دریای عمان و فوکوس سراتوس از ساحل اقیانوس اطلس جمع‌آوری شده است. جلبک‌ها ابتدا خشک شد، سپس سه بار با آب معمولی و پس از آن با آب مقطر بدون یون شستشو داده شد. آنگاه به قطعاتی با قطر ۰/۵ تا ۱/۰ میلی‌متر جداسازی شد. برای همه آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد و به آن میزان مشخص از کادمیم اضافه و آنگاه جلبک افزوده شد. بعد از تماس جلبک و فلز، میزان فلز در محلول قبل و بعد از آزمایش به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. pH بهینه برای جذب فلز کادمیم، برابر ۶/۵±۰/۳ و ۵/۵±۰/۳ به ترتیب برای سیستوسیرا و فوکوس بود. بیشترین میزان جذب فلز در هر دو جلبک در pH اسیدی رخ داد. زمان به تعادل رسیدن جذب فلز به وسیله سیستوسیرا و فوکوس به ترتیب ۳۶۰ و ۳۰۰ دقیقه بود. با استفاده از معادله ایزوترم لانگمیر، مدل خطی ظرفیت جذب کادمیم به وسیله دو جلبک سیستوسیرا و فوکوس ۵۸/۴۴ و ۹۵/۵۴ میلی‌گرم بر گرم وزن خشک جلبک به دست آمد. گروه‌های عاملی دخیل در جذب فلز کادمیم در سطح دو جلبک شناسایی شدند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد جلبک فوکوس کارایی بالاتری در مقایسه با سیستوسیرا در جذب فلز کادمیم دارد.

واژه‌های کلیدی: جذب زیستی، فلزات سنگین، جلبک، ایزوترم، سینتیک

Comparison Uptake of Cadmium (II) from Aqueous Solution, onto Algae Brown *Fucus Serratus* and *Cystoseira Indica*

N. Jafari¹

(Received June 5, 2013 Accepted Jan. 5, 2014)

Abstract

The cadmium metal not only has detrimental effects on the nervous system, the kidneys, and the human fetus but is also lethal because of its carcinogenic effects. Biological absorption of cadmium has a number of advantages over conventional methods that include high removal efficiency for eliminating heavy metals from dilute solutions, availability and abundance of the required materials in nature, and reproducibility and reusability of the materials. In this study, the biosorption of cadmium (II) ions onto the dry biomass of two brown algae, *Cystoseira indica* and *Fucus serratus*, was investigated. *Cystoseira indica* was collected from the coastal areas of the Oman Sea and *Fucus serratus* was collected from the coastal area of the Atlantic Ocean. The algae were first dried, washed three times with tap water, and finally washed with distilled water without ions before they were isolated in pieces 0.5-1.5 mm in diameter. In all the experiments, distilled water was used to which known amounts of cadmium were added before the algae were introduced into the solution. The metal ion concentrations in the solution were measured using the atomic absorption spectrophotometer before and after the metal came into contact with the algae. The optimum pH for the adsorption of cadmium was found to be $3/0 \pm 5/6$ and $3/0 \pm 5/5$ for *Cystoseira indica* and *Fucus serratus*, respectively. The maximum metal uptakes by both

1. Assist. Prof. of Biology, Faculty of Sciences, Mazandaran University, Babolsar
(+98 112) 5342451 n.jafari@umz.ac.ir

۱- استادیار گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه مازندران، بابلسر
n.jafari@umz.ac.ir (۰۱۱۲) ۵۳۴۲۴۵۱

algae were observed in acidic pH conditions. The time required for the biosorption of the metal to reach equilibrium was 360 minutes for *Cystoseira indica* and 300 minutes *Fucus serratus*. The adsorption capacities for *Cystoseira indica* and *Fucus serratus* using the Langmuir isotherm were determined as 44/58 and 54/95 mg /g, respectively. Moreover, the functional groups involved in cadmium uptake in both algae were identified. Finally, the results of this study showed that *Fucus serratus* algae had a higher capacity for adsorbing cadmium ions than did *Cystoseira indica*.

Keywords: Biosorption, Heavy Metals, Algae, Isotherm, Kinetic.

۱- مقدمه

بر اساس پژوهش‌های به عمل آمده توسط سازمان جهانی بهداشت^۱ تعداد زیادی از مردم از راه‌های مختلف در معرض مخاطرات بهداشتی ناشی از فلزات سنگین قرار دارند. جداسازی فلزات سنگین از دو دیدگاه اهمیت دارد: ۱- جداسازی و خنثی کردن اثرات فلزات سنگین سمی از پساب‌های صنعتی، زهکشی‌های کشاورزی و معادن؛ ۲- احیاء و بازیافت فلزات که با کاهش تدریجی منابع معدنی، موضوعی ضروری است. پژوهش‌های مختلف نشان داده است که روش‌های بیولوژیکی می‌تواند شرایط اقتصادی تر و کارآمدتری را در مقایسه با بسیاری از روش‌های فیزیکی- شیمیایی فراهم نماید. در چند دهه اخیر استفاده از عوامل بیولوژیکی برای حذف و بازیافت فلزات سمی از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفته است [۱، ۲، ۳].

در حال حاضر حذف زیستی فلزات سنگین از فاضلاب و منابع آبی، یکی از مهم‌ترین پژوهش‌های جهانی در بخش محیط زیست است که یک مکانیسم بسیار مؤثر در حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی به‌شمار می‌رود. از مهم‌ترین فواید فناوری نوین جذب بیولوژیکی، می‌توان به کم هزینه بودن فرایند، امکان تولید جاذب در مقادیر زیاد، کارایی بالا، عدم تولید لجن و کاربری آن در شرایط مختلف محیطی و امکان بازیافت فلزات، اشاره نمود [۴]. فرایند تصفیه زیستی آلاینده‌ها، توسط موجودات مختلفی از جمله جلبک‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، تک سلولی‌ها و پروتوزوآها انجام می‌شود [۵ و ۶]. به دلیل وجود ترکیبات پلی ساکاریدی مانند آلژینات و کاراژینات در دیواره سلولی جلبک‌های دریایی، آنها در مقایسه با سایر موجودات توانایی بالاتری در جذب بسیاری از فلزات دارند؛ به همین علت در سال‌های اخیر استفاده از جلبک‌ها در فرایند جذب زیستی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۷].

در سال ۱۹۹۳ هولان و وولسکی از جلبک قهوه‌ای فوکوس وزیکولوسوس برای حذف فلز کادمیم استفاده کردند و نشان دادند میزان حذف در حدود ۰/۶۵ میلی مول بر گرم در pH حدود ۳/۵ است [۸]. میزان جذب کادمیم به وسیله جلبک قرمز پالماریا پالماتا به وسیله پراشر و همکاران بررسی شد و ظرفیت جذب، ۰/۰۴ میلی

مول بر گرم وزن خشک جلبک بوده است. این میزان جذب در pH حدود ۶/۵ اتفاق افتاده است [۹].

در این پژوهش، میزان جذب فلز کادمیم به وسیله دو جاذب زیستی، جلبک قهوه‌ای فوکوس سرآتوس و جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا/یندیکا، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه و آماده‌سازی نمونه‌های جلبکی

برای انجام این پژوهش از جلبک فوکوس سرآتوس، که از ساحل آتلانتیک در شهر پورنیک فرانسه جمع‌آوری شده بود و جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا/یندیکا جمع‌آوری شده از ساحل دریای عمان، برای جذب یون کادمیم استفاده شد. جلبک‌ها ابتدا دو بار با آب معمولی و پس از آن دو بار با آب مقطر شستشو داده شدند. جاذب‌های زیستی در ۶۰ درجه سلسیوس خشک شده، سپس برش داده شدند و در نهایت ذرات با قطر ۰/۱ تا ۰/۵ میلی متر انتخاب و استفاده شدند. برای تهیه کادمیم از نمک $CdCl_2 \cdot 6H_2O$ محصول شرکت مرک^۲ استفاده شد.

۲-۲- آنالیز یون‌ها

برای اندازه‌گیری و آنالیز فلز کادمیم قبل و بعد از هر آزمایش، از دستگاه جذب اتمی مدل آنالیتیکال TA-2000^۳ استفاده شد. همچنین آزمایش‌های سینتیک شامل سه نمونه و برای ۱۲ زمان در نظر گرفته شد. به عنوان مثال در زمان ۳۰ دقیقه بعد از تماس جلبک‌های قهوه‌ای با فلز کادمیم، سه نمونه برداشت و آنالیز شد. همچنین آزمایش ایزوترم برای هر غلظت سه تکرار و در نهایت ۲۴ نمونه برای سینتیک و ۲۴ نمونه برای ایزوترم آنالیز شد.

۲-۳- بررسی سینتیک جذب فلز کادمیم

آزمایش‌های مربوط به سینتیک جذب کادمیم توسط جاذب‌های زیستی در یک راکتور کوچک ۱ لیتری با میزان ۱ گرم از جلبک انجام شد. به علاوه برای تنظیم pH برای جلبک سیستوسیرا در حدود ۰/۳±۰/۵ و ۰/۳±۰/۶ و جلبک فوکوس در حدود ۰/۳±۰/۵ از

² Merck

³ Atomic Adsorption Spectrometer (Chem, Tech Analytical CTA 2000)

¹ World Health Organization (WHO)

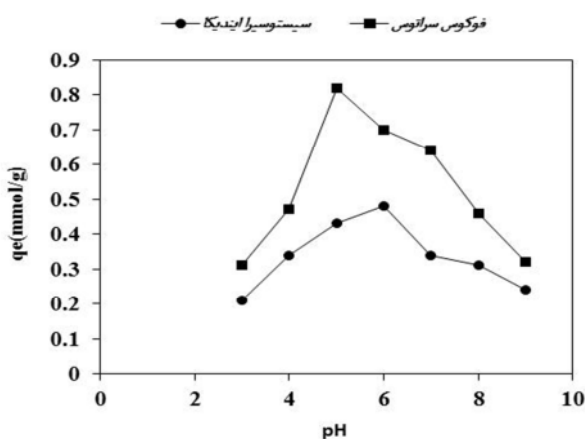
۲-۶- طیف اسکن اشعه مادون قرمز برای آنالیز گروه‌های عاملی دخیل در جذب فلز کادمیم

برای تعیین گروه‌های دخیل در جذب فلز از دستگاه FTIR اسپکتروفتومتر مادون قرمز مدل هارتمن-بومن^۱ استفاده شد. برای انجام این آزمایش از ترکیب برمید پتاسیم استفاده شد. در این روش از اسپکتروفتومتر مادون قرمز در دامنه‌های ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر و تفکیک‌پذیری ۴ سانتی‌متر استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر pH محلول بر جذب کادمیم به وسیله جلبک‌ها

همانگونه که بیان شد، pH اولیه محلول از پارامترهای مهم در جذب زیستی فلزات سنگین است. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، میزان جذب فلز کادمیم به وسیله جلبک سیستوسیرا در pH کمتر از ۴ اندک است زیرا بین یون‌های مثبت و یون فلزی کادمیم برای اتصال به سطح جلبک رقابت به وجود می‌آید.



شکل ۱- تأثیر pH محلول اولیه بر روی جذب فلز کادمیم به وسیله جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا و فوکوس

در جلبک سیستوسیرا با افزایش pH، جذب نیز افزایش می‌یابد و بیشینه جذب در pH حدود $6/5 \pm 0/3$ مشاهده شد. اما در جلبک فوکوس، بیشینه میزان جذب در pH حدود $5/5 \pm 0/3$ است. در pH بالای ۸ به تدریج کادمیم به صورت هیدروکسید کادمیم و کلرید کادمیم $Cd(OH)^+$ ، $Cd(OH)_2^-$ ، $Cd(OH)_3^{2-}$ و $Cd_2(OH)^{+3}$ رسوب می‌نماید. نتایج با مشاهدات رومرا و همکاران در مورد جذب فلزات سنگین به وسیله جلبک قهوه‌ای فوکوس/اسپیرالیس هماهنگ است. ظرفیت جذب فلزات سمی در جلبک مورد مطالعه رومرا و همکاران در pH حدود ۶ بوده است [۱۱].

هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک استفاده شد. همه آزمایش‌ها به وسیله آب مقطر دو بار تقطیر انجام شد. این آزمایش در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و در غلظت کادمیم ۴/۵ میلی‌گرم در لیتر صورت گرفت.

۲-۴- بررسی ایزوترم جذب فلز کادمیم

آزمایش‌های ایزوترم جذب فلز کادمیم به وسیله جلبک فوکوس و سیستوسیرا مطالعه شد. برای تفسیر آزمایش‌های ایزوترم از معادله لانگمیر استفاده شد. تفسیر ایزوترم با استفاده از رابطه ایزوترم لانگمیر که به شکل هذلولی است، انجام شد. برای به دست آوردن بیشینه جذب از رابطه خطی لانگمیر استفاده شد [۱۰]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

که در این رابطه

C_e غلظت کادمیم در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e غلظت کادمیم بر روی جلبک در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم، q_m بیشینه فلز کادمیم جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم و b_L ثابت تعادل بر حسب لیتر بر مول است.

در مورد معادله لانگمیر فرضیات زیر در نظر گرفته می‌شود:

- ۱- تعداد جایگاه‌های جذب ثابت است؛
- ۲- تمامی جایگاه‌های جذب یکسان هستند؛
- ۳- فقط یک ماده جذب شونده وجود دارد؛
- ۴- یک مولکول جذب شونده با یک جایگاه فعال واکنش می‌دهد.

آزمایش ایزوترم و سینتیک در ستون ناپیوسته، بررسی شد. میزان pH برای جلبک فوکوس ۵/۵ و سیستوسیرا ۶/۵، دما در حدود ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت جلبک حدود ۱ گرم در لیتر، مدت زمان تماس حدود ۶ ساعت و میزان غلظت فلز ۴/۵ میلی‌گرم در لیتر بود.

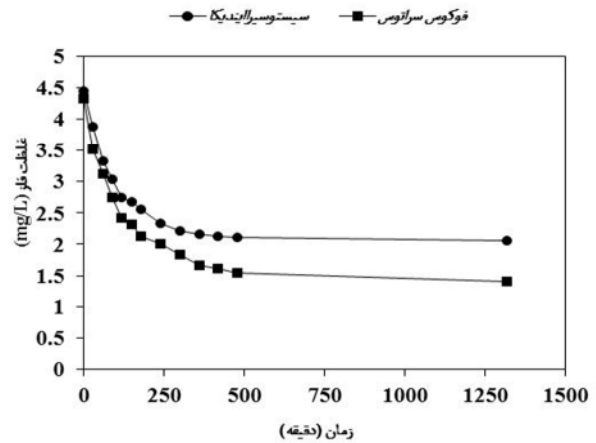
۲-۵- بررسی اثر pH محلول فلزی روی جذب

برای بررسی اثر pH، ابتدا محلول فلزی حاوی کادمیم در pHهای ۳ تا ۹ با فاصله ۱ واحد تهیه شد. مدت زمان مجاورت ۶ ساعت، دمای آزمایش در حدود ۲۵ درجه سلسیوس، میزان جلبک ۱ گرم در لیتر و غلظت فلز ۴/۵ میلی‌گرم در لیتر بود. بعد از گذشت این مدت زمان، برای تعیین میزان فلز، محلول‌های فلزی حاوی جلبک، از دستگاه جذب اتمی استفاده شد.

¹ FT-IR Spectrometer (Hartman-Bomen)

۲-۳- سینتیک جذب کادمیم به وسیله جلبک‌ها

شکل ۲ نشان می‌دهد، ظرفیت جذب فلز کادمیم توسط فوکوس در ۳۰۰ دقیقه اول قابل ملاحظه است. این مقدار ظرفیت جذب با گذشت زمان ثابت مانده است. برای جلبک فوکوس، pH محلول اولیه روی ۵/۵ تثبیت شده و دما نیز ۲۵ درجه سلسیوس بوده است. سینتیک جذب یون کادمیم به وسیله بیومس جلبک سیستوسیرا در ۲۵ درجه سلسیوس و pH در حدود ۶/۵ با استفاده از آب مقطر (آب بدون یون) به دست آمد. زمان تعادل در جلبک سیستوسیرا در حدود ۳۶۰ دقیقه بود.



شکل ۲- مقایسه سینتیک جذب فلز کادمیم توسط جلبک‌های قهوه‌ای سیستوسیرا و فوکوس

زمان تعادل، به وسیله باکتری‌ها در حدود ۱۰ دقیقه، قارچ‌ها در حدود ۳۰ دقیقه، کیتوزان در حدود چند روز و کربن فعال چند هفته است. مقایسه زمان تعادل بین جلبک‌های مورد مطالعه و این جاذب‌ها نشان می‌دهد، این زمان نسبت به باکتری‌ها و قارچ‌ها زیاد اما در مقایسه با کیتوزان و کربن فعال کم است، که این امر از محاسن استفاده از جلبک در مقیاس صنعتی به شمار می‌رود. به علاوه در هر دو جلبک به دلیل استفاده از بیومس مرده، مکانیسم جذب از نوع غیر وابسته به متابولیسم است ولی در باکتری‌ها و قارچ‌ها درصدی از جذب وابسته به متابولیسم سلول است.

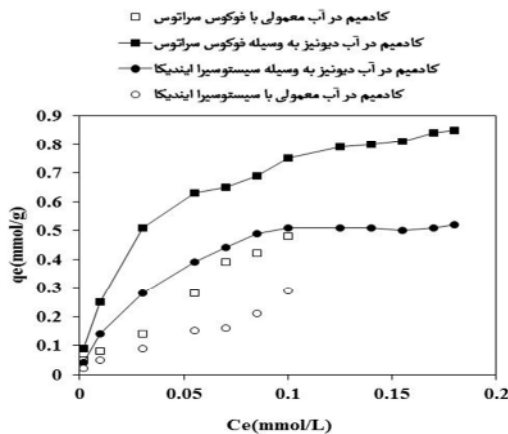
۳-۳- بررسی ایزوترم جذب فلز کادمیم توسط جلبک‌ها

همانگونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش غلظت محیطی فلز کادمیم، میزان جذب این فلز نیز به وسیله جلبک‌ها افزایش می‌یابد.

منحنی ایزوترم در محلول حاوی آب مقطر در pH برابر ۳/۵±۰/۵ برای جلبک فوکوس سراتوس محاسبه و مشخص شد که از مدل معادله لانگمیر پیروی می‌کند. حداکثر میزان جذب بر اساس مدل لانگمیر برابر ۰/۸۵ میلی مول بر گرم است. این منحنی

در آب معمولی نیز بررسی شد و نشان داده شد که از مدل لانگمیر پیروی نمی‌کند و بیشینه جذب در حدود ۰/۴۱ میلی مول بر گرم است.

منحنی ایزوترم تثبیت کادمیم در آب مقطر به وسیله سیستوسیرا/ ایندیکا در محلول حاوی pH حدود ۰/۳±۰/۶ در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشینه جذب فلز کادمیم به وسیله جلبک در آب مقطر ۰/۵۲ میلی مول بر گرم است. در صورتی که در آب مقطر میزان جذب به وسیله سیستوسیرا در حدود ۰/۳۲ میلی مول بر گرم است. علت کاهش جذب در آب معمولی در مقایسه با جذب فلز در آب مقطر به وسیله جلبک، به حضور کلسیم به میزان ۴۷ میلی‌گرم در لیتر در آب معمولی مرتبط است، زیرا فلز کلسیم با یون کادمیم برای رسیدن به گروه‌های کربوکسیلیک سطح جلبک رقابت می‌نماید و باعث کاهش جذب آن می‌شود. با این وجود میزان جذب فلز کادمیم به وسیله دو جلبک حتی در آب معمولی نیز همچنان قابل ملاحظه بوده است و می‌توان از این جلبک‌ها در سطح صنعتی استفاده نمود زیرا جلبک‌های مورد مطالعه در مقایسه با باکتری‌ها و قارچ‌ها و دیگر جاذب‌های زیستی مقرون به صرفه تر هستند.



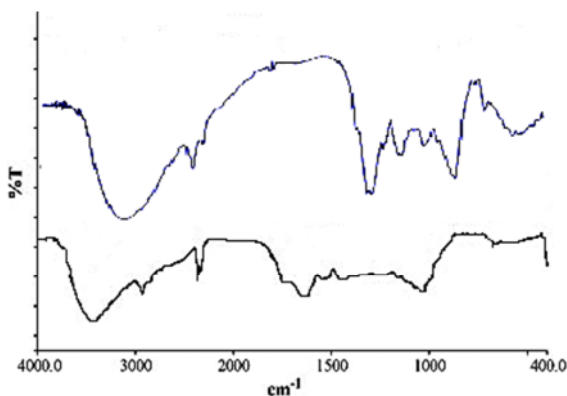
شکل ۳- نمودار جذب کادمیم به وسیله جلبک‌های قهوه‌ای فوکوس و سیستوسیرا در آب معمولی و آب مقطر

۳-۴- تعیین گروه‌های شیمیایی سطح جلبک‌ها

گروه‌های شیمیایی متعددی به عنوان مسئول اتصال به فلز بر روی سطح جلبک‌ها پیشنهاد شده‌اند. از جمله این گروه‌های شیمیایی می‌توان به گروه کربوکسیل، هیدروکسیل، آمید، اتر و غیره اشاره کرد. این وابستگی بین جایگاه‌های سطح جلبک و فلزات در جذب اهمیت دارد [۱۲ و ۱۳].

در این پژوهش از FTIR برای تجزیه و تحلیل گروه‌های کاربردی در سطح جلبک‌های قهوه‌ای فوکوس سراتوس و سیستوسیرا/ ایندیکا به صورت خام، بعد از جذب کادمیم استفاده شد

حضور گروه‌های کربوکسیلیک بر روی آلزینات سطح دیواره جلبک‌ها است [۱۷].



شکل ۴- تعیین گروه‌های سطحی روی جلبک به وسیله اسپکتروفتومتر مادون قرمز

۴- نتیجه‌گیری

مطالعه جذب زیستی جلبک‌های قهوه‌ای فوکوس سراتوس و سیستوسیرا/یندیکا نشان می‌دهد که اگر چه هر دو جلبک کارایی خوبی به عنوان بیوجاذب فلز کادمیم از خود نشان داده‌اند، اما جلبک فوکوس سراتوس به دلیل وجود میزان بالایی از ترکیبات آلزینات در سطوح خود، جاذب بهتری در مقایسه با جلبک سیستوسیرا/یندیکا است. با توجه به وجود گونه‌های زیادی از جلبک‌های قهوه‌ای در سواحل خلیج فارس و دریای عمان، استفاده از این بیوجاذب‌ها مقرون به صرفه‌تر است.

۵- قدردانی

از آقای دکتر سلمان احمدی اسب چین از دانشگاه ایلام، پروفیسور پیر لو کلوآک از دانشگاه رن فرانسه و دکتر کلر ژرانت از دانشگاه نانت فرانسه قدردانی به عمل می‌آید.

که نتایج به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. حداکثر جذب برای جلبک سیستوسیرا/یندیکا در 2929cm^{-1} مشاهده شده است که مشخص کننده گروه CH_2 است. پیک دیگر در حالت 3428cm^{-1} مربوط به O-H و N-H و پیک 2362cm^{-1} مربوط به گروه P-H است. در صورتی که در فوکوس سراتوس مهم‌ترین پیک‌ها در 1636cm^{-1} و 1540cm^{-1} مربوط به آمید و C-N است. پیک 1384cm^{-1} و 1265cm^{-1} مربوط به گروه کربوکسیلیک و 1168cm^{-1} مربوط به گروه O-H و 825cm^{-1} و 629cm^{-1} مربوط به گروه فسفات است.

روش جذب زیستی، ارزان‌تر بوده و با کارایی بیشتر و بهتری عمل می‌کند. در سال ۲۰۱۳ احمدی و جعفری جذب کادمیم توسط جلبک قهوه‌ای فوکوس و زیکولوسوس و قربانی و یونسی جذب زیستی کادمیم به وسیله مخمر ساکاروما یسس را مورد بررسی قرار دادند. در هر دو پژوهش، ظرفیت جذب کادمیم کمتر از جلبک‌های مورد مطالعه این پژوهش بوده است [۱۴ و ۱۵]. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داده است که pH به عنوان یکی از عوامل مهم در مقدار جذب تأثیر محسوسی داشته است و pH بهینه جذب برای فلز کادمیم، برابر $6/5 \pm 0/3$ و $5/5 \pm 0/3$ به ترتیب برای جلبک سیستوسیرا و فوکوس به دست آمد. بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش، میزان جذب فلز کادمیم توسط جلبک‌های قهوه‌ای فوکوس سراتوس و سیستوسیرا/یندیکا به ترتیب $0/85$ و $0/52$ میلی مول بر گرم وزن خشک جاذب زیستی بود. این میزان در مقایسه با مطالعه قربانی و یونسی که جذب زیستی یون‌های کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس ساکاروما یسس سروسیسه را بررسی نموده‌اند و تحقیق آبیاری و همکاران که از باکتری آکروموباکتر به عنوان جاذب یون‌های کادمیم استفاده نموده‌اند، بیشتر است [۱۶]. بنابراین در مقایسه با باکتری‌ها و قارچ‌ها، جلبک‌ها به ویژه جلبک‌های قهوه‌ای دارای کارایی بالاتری در جذب کادمیم از محلول‌های آبی هستند. این افزایش راندمان به واسطه

۶- مراجع

1. Sepehr, M.N., Nasser, S., Zarrabi, M., Samarghandi, M.R., and Amrane, A. (2012). "Removal of Cr (III) from tanning effluent by *Aspergillus niger* in airlift bioreactor." *Separation and Purification Technology*, 96, 256-262.
2. Zarrabi, M., Sepehr, M.N., and Amrane, A. (2012). "Removal of Cr (III) from model solutions by isolated *Aspergillus niger* and *Aspergillus oryzae* living microorganisms: Equilibrium and kinetic studies." *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 420-427.
3. Gadd, G.M., and White, C.H. (1993). Microbial treatment of metal pollution a working biotechnology." *Trends in Biotechnology*, 11, 353-359.
4. Xeu, H.B., Stumm, W., and Sigg, L. (1988). "The binding of heavy metal to algal surface." *Water Research*, 22, 917-922.

5. Iyer, A., Mody, K., and Jha, B. (2005). "Biosorption of heavy metals by a marine bacterium." *Marine Pollution Bulletin*, 50(3), 340-343.
6. Tunalı, S., Akar, T., Ozcan, A.S., Kiran, I., and Ozcan, A. (2006). "Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*." *Separation and Purification Technology*, 47(3), 105-112.
7. Hansen, H.K., Ribeiro, A., and Mateus, E. (2006). "Biosorption of arsenic (V) with *Lessonia nigrescens*." *Minerals Engineering*, 19(5), 486-490.
8. Holan, Z.R., Volesky, B., and Prasetyo, I. (1993). "Biosorption of cadmium by biomass of marine algae." *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 819-825.
9. Prasher, S.O., Beageard, M., Hawari, J., Bera, P., Patel, R.M., and Kim, S.H. (2004). "Biosorption of heavy metal by red algae (*Palmaria palmate*)." *Environmental Technology*, 25, 1097-1106.
10. Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids." *J. of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
11. Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M.L., and Munoz, J.A. (2008). "Biosorption of heavy metal by *Fucus spiralis*." *Bioresource Technology*, 99, 4684-4693.
12. Lodeiro, P., Barriada, J. L., Herrero, R., and Vicente, M.E. (2006). "The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies." *Environmental Pollution*, 142, 264-273.
13. Chen, Z., Ma, W., and Han, M. (2008). "Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetics study." *J. of Hazardous Materials*, 155, 327-333.
14. Ahmady-Asbchin, S., and Jafari, N. (2013). "Cadmium biosorption from aqueous solutions by *Fucus vesiculosus* L.: Sorption mechanisms." *International Journal on Algae*, 15(1), 91-102.
15. Ghorbani, F., and Younesi, H. (2008). "Biosorption of cadmium (II) ions by *Saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68, 33-39. (In Persian)
16. Abyar, H., Safahieh, A., Zolgharnein, H., and Zamani, I. (2012). "Cadmium biosorption by *Achromobacter piechaudii* isolated from Persian Gulf sediments." *J. of Oceanography*, 3(10), 19-25.
17. Basha, S., and Murthy, Z.V.P. (2007). "Seaweeds for engineering metal biosorption: A review." Mason L.G. (Ed.) *Focus on hazardous materials research*, Nova Science Publishers Hauppauge, New York.