

بهینه‌سازی جذب زیستی تلوریم توسط باکتری سودوموناس پوتیدا به روش سطح پاسخ (RSM)

اسماعیل عیوضی، محمدعلی موسویان*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

پریسا تاجر محمد قزوینی*، علیرضا کشتکار، هژیر صحبت‌زاده

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

چکیده: در این مطالعه، توانایی باکتری سودوموناس پوتیدا در جداسازی تلوریم به روش جذب زیستی از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. از روش یک عامل در یک زمان برای بررسی تأثیر pH و از روش سطح پاسخ (RSM) با طرح مرکب مرکزی (CCD) برای ارزیابی و بهینه‌سازی تأثیر پارامترهای عملیاتی زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه‌ی تلوریم بر فرایند جذب زیستی استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که مدل درجه دوم پیشنهادی با ضریب همبستگی $R^2=0.937$ ضمن پیش‌بینی مناسب رفتار فرایند، مقادیر غلظت اولیه تلوریم 1.09 mg/L ، مقدار جاذب 1.17 g/L و زمان تماس 94 دقیقه را به عنوان نقاط بهینه در $\text{pH } 8.5$ تعیین نمود. بیش‌ترین ظرفیت جذب جاذب در شرایط بهینه ذکر شده 10.1 mg/g به دست آمد. داده‌های تجربی با هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادشکوویچ بررسی شد. افزون بر این، سینتیک جذب زیستی مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعه‌های هم‌دماها نشان داد که هم‌دمای فروندلیچ با ضریب همبستگی $R^2=0.991$ بیش‌ترین تطابق را با داده‌های تجربی دارد که بیانگر چندلایه بودن فرایند جذب و ناهمگن بودن سطح جاذب است. بیشینه ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا با مدل دوینین-رادشکوویچ 19.63 mg/g به دست آمد. مطالعه‌های سینتیکی نشان داد که جذب تلوریم بسیار تند بوده و ظرفیت جذب در 15 دقیقه به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. سرانجام، این پژوهش کارایی روش سطح پاسخ در مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند جذب زیستی تلوریم توسط باکتری سودوموناس پوتیدا را تأیید کرد.

واژگان کلیدی: جذب زیستی، تلوریم، سودوموناس پوتیدا، روش سطح پاسخ.

KEYWORDS: Tellurium, Pseudomonas putida, Biosorption, Response Surface Method (RSM).

مقدمه

فراوانی طبیعی تلوریم در پوسته زمین ۱ تا $5 \mu\text{g/kg}$ است که در مقایسه با طلا، پلاتین و عناصر خاکی نادر بسیار پایین است [۱]. در دهه گذشته ویژگی‌های یگانه نوری و الکتریکی تلوریم در سل‌های فوتوولتائیک لایه نازک کادمیوم تلورید (CdTe) و ساخت مولدهای

*Email: moosavian@ut.ac.ir, parisa_tajer@yahoo.com; ptajer@aeoi.org.ir

* عهده‌داران مکاتبات

قابلیت اجرا در محل آلوده، باقی نگذاشتن اثرهای مضر زیست‌محیطی و به صرفه بودن باعث شده است تا در سال‌های اخیر توجه به روش‌های زیستی افزایش یابد. از جمله جاذب‌های زیستی که در فرایند جذب زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌توان به باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها اشاره کرد. اخیراً باکتری‌ها به دلیل اندازه کوچک، سطح ویژه بالا و انعطاف‌پذیری بالاتر نسبت به شرایط عملیاتی به منظور جداسازی فلزهای سنگین از محلول‌های آبی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷]. از جمله جاذب‌های قوی در باکتری‌ها می‌توان به جنس‌های *باسیلوس*، *سودوموناس* و *استریتومایسس* اشاره کرد [۸]. پژوهشگران از باکتری *سودوموناس پوتیدا* برای جذب سرب دو ظرفیتی استفاده کرده‌اند. در این مطالعه ظرفیت جذب سرب توسط باکتری *سودوموناس پوتیدا* در حضور ۳۰ g/L پتاسیم سولفات ۶۲/۸۹ mg/g گزارش شد [۹]. همچنین باکتری *سودوموناس پوتیدا* در حذف رنگدانه‌ها از پساب صنایع پارچه نیز استفاده شده است که درصد حذف رنگدانه‌های (Basic Violet 3 و Acid Blue 93) بیش از ۹۰٪ محاسبه شد. همچنین، در مطالعه‌ای همانند، حذف رنگدانه قرمز توسط باکتری *سودوموناس پوتیدا* بررسی شد که راندمان حذف رنگدانه قرمز نیز بیش از ۹۰٪ گزارش شد [۱۰، ۱۱]. با توجه به گزارش‌های موجود می‌توان گفت باکتری *سودوموناس پوتیدا* عملکرد مناسبی در حذف فلزهای سنگین، رنگ‌بری از پساب‌های صنعتی، تجزیه آلاینده‌های آلی دارد [۱۰-۱۳]. بنابراین، در این مطالعه، قابلیت باکتری *سودوموناس پوتیدا* برای جداسازی تلوریم از محلول‌های آبی مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این پژوهش، اثر پارامترهای pH، غلظت اولیه تلوریم، مقدار جاذب، زمان تماس با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ^۶ (RSM)، بررسی شد. همچنین، هم‌دماها و سینتیک جذب زیستی تلوریم مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

باکتری و مواد شیمیایی

باکتری *سودوموناس پوتیدا* (ATCC-12633, BBRC- 10055) از مرکز کلکسیون میکروارگانیسم‌های مجتمع تحقیقات و توسعه دانشگاه صنعتی شریف دریافت شد. محلول مادر تلوریم (۱۰۰۰ mg/L) از تلوریم اکسید (TeO_۲) (ساخت شرکت مرک) تهیه شد [۶]. به منظور دستیابی به غلظت‌های پایین‌تر تلوریم، محلول مادر رقیق شد. قدرت

ترموالکترونیک بازده-بالای Bi_۲Te_۳ باعث شده است تا تقاضا برای این فلز به سرعت افزایش یابد. در گزارش‌های سال ۲۰۱۱ میلادی بخش انرژی آمریکا، نگرانی‌ها در معادله با عرضه تلوریم و کاربردهای این عنصر در تولید انرژی‌های تجدیدپذیر باعث شده است تا تلوریم در دسته عناصر بحرانی حوزه انرژی قرار گیرد [۲]. در حال حاضر، به تقریب ۷۵٪ تلوریم، به عنوان فراورده جانبی از فرایند تصفیه و خالص‌سازی مس به دست می‌آید [۳]. شش کشور آمریکا، روسیه، ژاپن، سوئد، پرو و کانادا به طور متوسط سالانه ۲۲۰ تن تلوریم تولید می‌کنند [۱].

تا به امروز با وجود منبع مناسب تلوریم در ایران-کانسار مس سرچشمه- متأسفانه گزارشی در ارتباط با جداسازی و تولید این فلز با ارزش ارایه نشده است. در مجتمع مس سرچشمه، به هنگام تصفیه الکترونیکی به منظور تهیه مس، مس آندی حل شده و سپس روی کاتد رسوب می‌کند. برخی ناخالصی‌های مس که نامحلول هستند در ته سلول الکترولیز ته نشین می‌شوند که به این رسوب‌ها لجن آندی مس گفته می‌شود. لجن آندی مس به‌طور معمول دارای مس، نیکل، سلنیم، تلوریم، طلا، نقره و مقدارهای بسیار جزیی از فلزهای گروه پلاتین است. محتوای مس و تلوریم درون لجن می‌تواند به ترتیب از ۳٪ تا ۳۵٪ و از ۰.۵٪ تا ۸٪ متغیر باشد [۴].

با توجه به کاربردها و پیرو آن تولید پساب‌های دارای تلوریم و در نظر گرفتن این که مقدار زیادی از این فلز گران‌بها در لجن آندی مس در کشور موجود است، ضرورت جداسازی و بازیابی این فلز با ارزش به طور کامل توجیه‌پذیر می‌شود. از متداول‌ترین روش‌های جداسازی فلزهای سنگین می‌توان به روش‌های غیرزیستی مانند رسوب‌گذاری شیمیایی^۱، فرایند تبادل یون^۲، فرایندهای غشایی^۳، شناورسازی^۴ و جذب سطحی^۵ اشاره کرد. در مطالعه‌ای ژانگ و همکاران، جذب تلوریم توسط جاذب غیرزیستی نانوذره‌های تیتانیم اکسید را بررسی و بیش‌ترین ظرفیت جذب تلوریم را ۳۲/۷۵ mg/g گزارش کردند [۵]. همین جاذب در پژوهشی دیگر در جداسازی تلوریم و کادمیوم از پساب سلول‌های خورشیدی بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که درصد حذف تلوریم و کادمیوم در مطالعه‌های ناپیوسته به ترتیب ۹۸٪ و ۹۷٪ است [۶]. ولی عیب‌های روش‌های غیرزیستی از جمله دوست‌دار محیط‌زیست نبودن، حجم زیاد لجن تولیدی، پرهزینه بودن و از سوی دیگر برتری‌های روش زیستی از جمله

(۱) Chemical Precipitation

(۳) Membrane Filtration

(۵) Adsorption

(۲) Ion Exchange

(۴) Flotation

(۶) Response Surface Method

گوناگون از جمله مواد غذایی، آب آشامیدنی، مواد دارویی، نمونه‌های زیستی و غیره می‌باشد. در این روش در گام اول نمونه مورد آنالیز با استفاده از روش‌های گوناگونی از جمله هضم اسیدی، میکروویو و یا ذوب قلیایی به محلول تبدیل می‌شود. اصول این آزمایش بر پایه نشر نوری استوار است و برای برانگیخته ساختن اتم‌ها از پلاسما به عنوان منبع انرژی استفاده می‌شود. به گونه‌ای که گاز آرگون و میدان مغناطیسی دستگاه باعث تجزیه نمونه به اتم‌های تشکیل دهنده شده و محیط گرم پلاسما موجب برانگیخته شدن اتم‌ها و نشر نور خواهد شد. بدین ترتیب امکان تشخیص و اندازه‌گیری غلظت عنصر مورد نظر با بررسی نور ساطع شده فراهم می‌شود. از برتری‌های این روش می‌توان به قابلیت شناسایی ۷۰ عنصر، تداخل شیمیایی کم‌تر عنصر $h\nu$ حساسیت بسیار بالا و مقرون به صرفه بودن اشاره کرد [۱۴]. بنابراین غلظت تلوریم در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنج نشر نوری-پلاسمای جفت شده القایی (پرکین المر، مدل اپتیما ۷۳۰۰) اندازه‌گیری شد. با توجه به این که نمونه‌ها به صورت مایع و بدون ذره‌های معلق بود، به‌طور مستقیم برای آنالیز فرستاده شده و مقدار یون فلزی جذب شده توسط یکای جرم جاذب یا همان ظرفیت جذب (q_e) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی تلوریم (mg/L)، V حجم محلول تلوریم، m جرم جاذب (g) است [۱۳، ۱۵].

طراحی آزمایش با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)

روش سطح پاسخ با ارایه دسته‌ای از آزمایش‌ها، به عنوان یک ابزار قدرتمند در تعیین پاسخ بهینه یا نزدیک بهینه شناخته می‌شود که به صورت گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش، به طور معمول رفتار جاذب در طول فرایند جذب به وسیله یک معادله درجه دوم توصیف می‌شود [۱۶].

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i X_i + \sum_{i=1}^n A_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^n A_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

که در آن، Y پاسخ پیش‌بینی شده، X_i و X_j متغیرهای مستقل، A_0 عرض از مبدا، A_i و A_{ii} و A_{ij} به ترتیب ضرایب‌های برهم‌کنش

اسیدی نمونه‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید و pH سنج متروا هم مدل ۶۹۱ تنظیم شدند.

آماده‌سازی جاذب

تهیه پیش‌کشت باکتری سودوموناس پوتیدا

تهیه پیش‌کشت^۱ باکتری سودوموناس پوتیدا در محیط کشت نوترینت برات^۲ (شرکت مرک) در دمای ۳۰ درجه سلسیوس، تندی همزن ۱۵۰ rpm، در ۲۴ ساعت انجام شد. تعداد سلول‌های موجود در پیش‌کشت با شمارش واحد تشکیل کلنی^۳، 3.3×10^7 Cell/mL به دست آمد.

کشت انبوه باکتری سودوموناس پوتیدا

کشت باکتری سودوموناس پوتیدا با تلقیح ۱۰ درصد از محیط پیش‌کشت باکتری در محیط مایع نوترینت برات، در دمای ۳۰ درجه سلسیوس، تندی همزن ۱۵۰ rpm، به مدت ۲۴ ساعت به انجام رسید. به منظور جمع‌آوری زیست‌توده باکتری، محیط کشت در دمای ۴ درجه سلسیوس، تندی همزن ۵۰۰ rpm به مدت ۱۵ min در سانتریفوژ مورد جداسازی قرار گرفت. سپس سلول‌های باکتری با آب مقطر شسته و به صورت غیرفعال در آزمایش‌های جذب استفاده شدند.

آزمایش‌های حالت ناپیوسته

به دلیل ناپیوستگی محدوده تغییرات pH اولیه محلول تلوریم، به دلیل نامحلول بودن تلوریم (IV) در ۳-۷ pH، این پارامتر از طراحی آزمایش حذف و به روش یک عامل در یک زمان در ۶ سطح (۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶) بررسی [۵] و سپس اثر پارامترهایی چون زمان تماس، غلظت اولیه تلوریم و مقدار جاذب با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۴، به روش سطح پاسخ و با استفاده از طرح مرکب مرکزی^۵ ارزیابی و بهینه شد. آزمایش‌ها درون ارلن‌مایرهای ۵۰ mL، دارای ۱۰ mL محلول تلوریم، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۳۰ درجه سلسیوس انجام و از سانتریفوژ با تندی ۴۰۰۰ rpm، در مدت ۱۵ min، برای جداسازی باکتری از محلول تلوریم استفاده شد.

آنالیز نمونه‌ها

دستگاه طیف سنج نشر نوری-پلاسمای جفت شده القایی^۶ ابزاری قدرتمند برای تعیین غلظت فلزها و شبه فلزها در ماتریس‌های

(۱) Pre Culture

(۳) Colony Forming Unit

(۵) Central Composite Design

(۲) Nutrient Broth

(۴) Design Expert

(۶) Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (Perkin Elmer Optima 7300DV)

همدمای فروندلیچ

در این مدل تجربی بر خلاف مدل لانگمویر، فرض بر آن است که جذب به صورت چند لایه و بر روی سطح‌های ناهمگن صورت می‌گیرد. معادله تجربی فروندلیچ به صورت زیر است:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۴)$$

که در آن، K_F و n به ترتیب، ظرفیت جذب و شدت جذب هستند [۱۸، ۲۰].

همدمای دوینین-رادوشکوویچ

برتری همدمای دوینین-رادوشکوویچ نسبت به همدمای لانگمویر و فروندلیچ این است که این هم‌دما قادر است سازوکار جذب را تعیین کند، درحالی‌که همدمای لانگمویر و فروندلیچ توانایی تعیین سازوکار جذب را ندارند. معادله همدمای دوینین-رادوشکوویچ چنین است.

$$q_e = q_{DR} \exp(-B_{DR} \varepsilon^2) \quad (۵)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (۶)$$

در معادله‌های بالا، B_{DR} ثابت همدمای دوینین-رادوشکوویچ، مربوط به انرژی جذب، q_{DR} بیش‌ترین ظرفیت جذب و ε پتانسیل جذب پولانی^۲، R ثابت جهانی گازها (8.314 J/(K.mol)) و T دمای مطلق برحسب کلوین است. در این هم‌دما پارامتر E به منظور تعیین سازوکار جذب استفاده می‌شود. پارامتر E میزان تغییر انرژی برای انتقال یک مول جذب‌شونده از فاصله بی‌نهایت در محلول به سطح جذب را نشان می‌دهد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (۷)$$

هنگامی که E کوچک‌تر از ۸ باشد، سازوکار جذب فیزیکی و زمانی که مقدار E بین ۸ تا ۱۶ باشد، سازوکار از نوع تبادل یون چیره است [۲۱-۲۳].

همدمای تمکین

در این مدل برهم‌کنش جذب و جذب‌شونده در نظر گرفته می‌شود و فرض بر آن است که آنتالپی جذب در مقیاس لگاریتمی به صورت خطی کاهش پیدا می‌کند و ظرفیت جذب از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (۸)$$

جدول ۱ - متغیرهای مستقل و سطح‌های آن‌ها برای طرح مرکب مرکزی

متغیر مستقل	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
زمان تماس (min), A	۱۲/۸۴	۳۵	۶۷/۵	۱۰۰	۱۲۲/۱۶
مقدار جاذب (g/L), B	۰/۶۶	۱	۱/۵	۲	۲/۳۴
غلظت اولیه تلوریم (mg/L), C	۱۴/۵۵	۳۵	۶۵	۹۵	۱۱۵/۴۵

خطی درجه دوم و مرتبه دوم، n تعداد متغیرهای مستقل و ε خطای تصادفی است [۱۳، ۱۷]. صحت معادله یا مدل ارایه شده با استفاده از تحلیل واریانس ($ANOVA^1$) ارزیابی می‌شود. در این مطالعه، پارامترهایی چون زمان تماس، غلظت اولیه‌ی تلوریم و مقدار جاذب به روش سطح پاسخ و با استفاده از طرح مرکب مرکزی به منظور دستیابی به بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب جاذب با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت بهینه شدند. در طرح مرکب مرکزی، متغیرهای مستقل در ۵ سطح $+\alpha, 1, 0, -1, -\alpha$ تغییر کردند. سطوح گوناگون فاکتورهای طراحی آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است.

همدمای جذب

در فرایند جذب، انتقال جرم از فاز مایع به سطح جاذب تا جایی ادامه پیدا می‌کند که غلظت ماده‌ی حل‌شونده‌ی باقی‌مانده در محلول و مقدار ماده‌ی جذب‌شده بر روی سطح جاذب به تعادل دینامیکی برسند. در واقع همدمای جذب معادله‌های ریاضی هستند، که هدفشان برقراری معادله‌ای کمی میان مقدار ماده‌ی جذب شده بر سطح جاذب و غلظت آن در فاز مایع است [۱۸]. در این مطالعه، داده‌های تجربی با همدمای لانگمویر، فروندلیچ، دوینین-رادوشکوویچ و تمکین برازش شدند.

همدمای لانگمویر

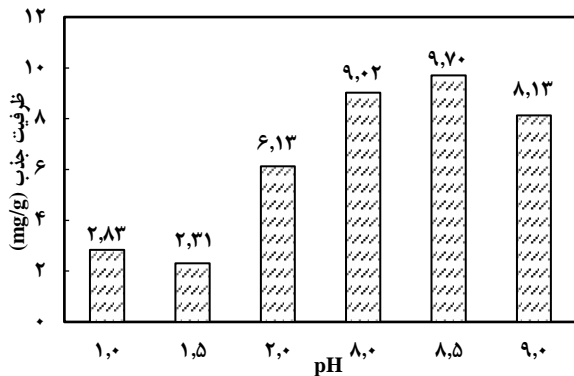
در مدل لانگمویر فرض بر آن است که جذب به صورت تک لایه بر روی جای‌گاه‌های فعال جذب صورت می‌پذیرد و جای‌گاه‌های فعال جذب انرژی یکسانی دارند. همدمای تجربی لانگمویر چنین است.

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۳)$$

که در آن، q_e و q_m به ترتیب، ظرفیت جذب (mg/g) تعادلی و بیشینه‌ی جاذب، C_e غلظت تعادلی (mg/L) ماده جذب‌شونده در محلول و K_L ضریب لانگمویر است، که بیانگر آنتالپی جذب بوده و با دما تغییر می‌کند [۱۸، ۱۹].

(۱) Analysis of Variance

(۲) Polanyi



شکل ۱ - تأثیر pH بر ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا/ برای تلوریم (غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L تلوریم، مقدار جاذب ۱ g/L، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۲۸ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲ ساعت)

جذب برای تلوریم در pH=۸٫۵ به دست آمد. این پدیده ناشی از این واقعیت است که تلوریم در این محیط به شکل‌های خنثی و آنیونی H_2TeO_4 ، $(Te(OH)_4)^-$ ، $HTeO_4^-$ و $(TeO(OH)_3)^-$ است، که شدت دافعه الکترواستاتیکی در آن نسبت به دو حالت پیشین خفیف‌تر بوده و از این رو احتمال جذب کمپلکس‌های تلوریم بر روی جاذب در این حالت افزایش می‌یابد. البته، واکنش تشکیل کمپلکس در سطح جاذب و یا تشکیل پیوند هیدروژنی بین گونه‌های تلوریم و سطح جاذب نیز در بیشینه شدن ظرفیت جذب برای تلوریم در شرایط کمی بازی، می‌تواند مؤثر باشد [۵].

طراحی آزمایش

جدول ۲، آزمایش‌های پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار و پاسخ تجربی آن‌ها را نشان می‌دهد. این آزمایش‌ها در دمای ۲۸ درجه سلسیوس، pH ۸٫۵ و تندی همزن ۱۵۰ rpm انجام و تأثیر عامل‌های غلظت اولیه تلوریم، زمان تماس، مقدار جاذب و برهم‌کنش‌های دوتایی این عامل‌ها بررسی شده است. مدل درجه دوم پیشنهادی نرم‌افزار برای ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا/ برای تلوریم به صورت زیر است:

$$Q \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = -4.05 + 0.069A + 1.36B + 0.19C + 0.022AB - 1.15 \times 10^{-4}AC - 8.12 \times 10^{-3}BC - 4.4 \times 10^{-4}A^2 - 7.96 \times 10^{-4}B^2$$

قابلیت (شایستگی) مدل پیشنهاد شده با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) بررسی شد. به طور کلی، سطح معنی‌داری (مقدار p) کم‌تر از ۰٫۰۵ و مقدار F بزرگ در جدول تحلیل واریانس، نشان‌دهنده تأثیر

در مدل تمکین $b=RT/b$ ، نشان‌دهنده گرمای جذب، R ثابت جهانی گازها (8.314 J/(K.mol))، T دمای مطلق برحسب کلونین، b پتانسیل جذب جاذب (J/mol) و K_T ثابت تمکین است [۲۴].

سینتیک جذب

به منظور طراحی یک فرایند تصفیه پساب، پیش‌بینی سرعت جذب‌زیستی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. دو مدل پرکاربرد در بررسی سینتیک جذب، مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند. معادله‌های خطی شده این مدل‌ها به صورت زیر هستند.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.33}t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

در معادله‌های بالا، q_e و q_t (mg/g) به ترتیب، ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب در زمان t (min) K_1 (min⁻¹) ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول و K_2 (g/(min.mg)) ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم است.

نتیجه‌ها و بحث

اثر pH

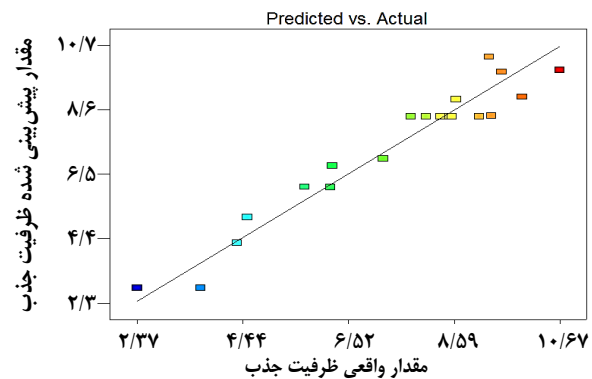
آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L تلوریم، مقدار جاذب ۱ g/L، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۲۸ درجه سلسیوس، مدت زمان تماس ۲ ساعت انجام شدند. مطالعه‌ها نشان داد که دیواره سلولی در باکتری با داشتن گروه‌های عاملی بسیاری از جمله کربوکسیل، آمین، فسفات و سولفیدریل نقشی مهم در فرایند جذب‌زیستی بازی می‌کند [۲۵]. در واقع، برهم‌کنش گروه‌های عاملی سطح جاذب و فلز سنگین منجر به وقوع فرایند جذب‌زیستی می‌شود. بنابراین، pH به دلیل تأثیرگذاری مستقیم بر شیمی فلز در محلول، گروه‌های عاملی و بار الکتریکی سطح جاذب، نقشی به‌سزا در فرایند جذب‌زیستی بازی می‌کند. شکل ۱، تأثیر pH بر ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا/ برای تلوریم را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان داد که در محیط‌های اسیدی (pH < ۲)، مقدار جذب پایین است. این پدیده می‌تواند ناشی از وجود یک دافعه الکترواستاتیکی بین سطح پروتون‌دار شده جاذب و گونه کاتیونی غالب، $H_3TeO_4^+$ ، در این بازه از pH باشد. در سوی دیگر هم، در pH‌های بالا (۱۰-۱۲) نیز ظرفیت جذب پایین است. در این بازه از pH نیز، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح پروتون‌زدایی شده جاذب و آنیون غالب TeO_4^{2-} ایجاد می‌شود که کوچک بودن ظرفیت جذب را توجیه می‌نماید. اما بیش‌ترین ظرفیت

جدول ۲ - طرح مرکب مرکزی با ۳ متغیر مستقل که ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا/ برای تلوریم را به عنوان پاسخ نشان می‌دهد

آزمایش	زمان A (min)	مقدار جاذب B (g/L)	غلظت اولیه تلوریم C (mg/L)	ظرفیت جذب تجربی (q)	ظرفیت جذب پیش‌بینی شده (q)
۱	۶۷/۵	۱/۵	۶۵	۹/۰۸	۸/۳۷
۲	۱۲/۸۴	۱/۵	۶۵	۴/۵۳	۵/۱
۳	۳۵	۱	۳۵	۴/۳۳	۴/۲۵
۴	۶۷/۵	۱/۵	۶۵	۸/۴۵	۸/۳۷
۵	۶۷/۵	۱/۵	۱۴/۵۵	۲/۳۷	۲/۸
۶	۳۵	۲	۳۵	۳/۶۱	۲/۸
۷	۶۷/۵	۱/۵	۶۵	۷/۷۴	۸/۳۷
۸	۱۲۲/۱۶	۱/۵	۶۵	۹/۹۳	۹/۰۲
۹	۶۷/۵	۱/۵	۶۵	۸/۳۳	۸/۳۷
۱۰	۳۵	۱	۹۵	۸/۶۳	۸/۹۵
۱۱	۶۷/۵	۱/۵	۶۵	۸/۰۴	۸/۳۷
۱۲	۱۰۰	۲	۹۵	۹/۵۳	۹/۸۴
۱۳	۳۵	۲	۹۵	۷/۲	۷
۱۴	۱۰۰	۲	۳۵	۶/۱۳	۶/۰۸
۱۵	۱۰۰	۱	۳۵	۵/۶۵	۶/۰۸
۱۶	۱۰۰	۱	۹۵	۹/۲۸	۱۰/۳۳
۱۷	۶۷/۵	۰/۶۶	۶۵	۹/۳۲	۸/۴۱
۱۸	۶۷/۵	۲/۳۴	۶۵	۶/۲	۶/۷۷
۱۹	۶۷/۵	۱/۵	۱۱۵/۴۵	۱۰/۶۷	۹/۹
۲۰	۶۷/۵	۱/۵	۶۵	۸/۵۵	۸/۳۷

از داده‌های پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد. با توجه به نزدیکی داده‌های تجربی به خط ترسیم‌شده، می‌توان نتیجه گرفت که معادله‌ی درجه دوم ارایه شده، به خوبی فرایند جذب تلوریم به وسیله‌ی باکتری سودوموناس پوتیدا/ را توصیف می‌کند. در واقع، با توجه به شکل ۲، اگر داده‌ی تجربی بر خط ترسیم شده منطبق شود، می‌توان دریافت که مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل ارایه شده و پاسخ تجربی با هم برابر هستند. در جدول ۳، تحلیل واریانس مدل، عامل‌های اصلی و برهم‌کنش عامل‌ها درج شده است. نتیجه‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که عامل‌های اصلی (A، B و C) و اثرهای مرتبه‌ی دوم A^2 و C^2 از لحاظ آماری (سطح معنی‌داری $> 0/05$) بر روی فرایند تأثیرگذار (بامعنی) و جمله‌های AB، AC، BC و B^2 (سطح معنی‌داری $< 0/05$) بدون تأثیر (بی‌معنی) هستند. در شکل ۳، منحنی‌های سطح پاسخ نشان داده شده است. همچنین، در این شکل تأثیر عامل‌های اصلی و برهم‌کنش بین عامل‌ها به خوبی نمایش داده شده است.

شکل ۳ الف تأثیر زمان تماس، غلظت اولیه‌ی تلوریم و برهم‌کنش این دو عامل بر روی ظرفیت جذب باکتری سودوموناس



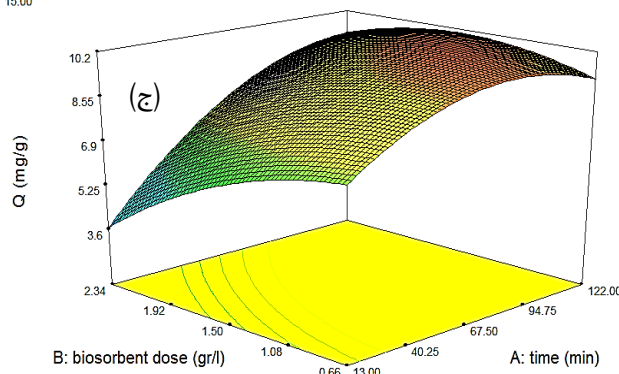
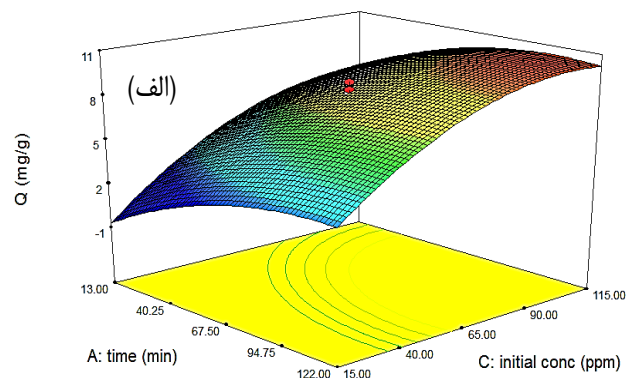
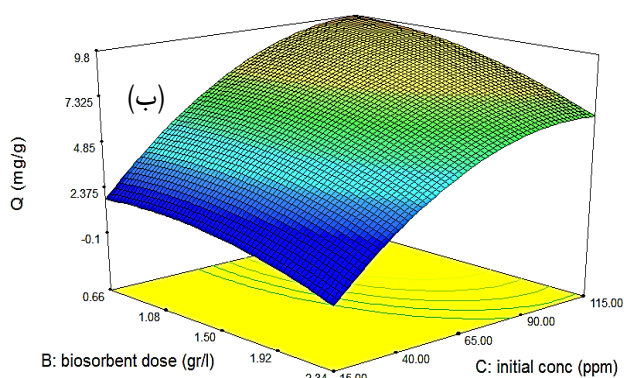
شکل ۲ - مقایسه مقدارهای تجربی و پیش‌بینی شده ظرفیت جذب به منظور ارزیابی قابلیت (شایستگی) مدل

بیش‌تر متغیرهای مستقل است [۲۶]. با توجه به جدول ۳، سطح معنی‌داری و F مدل ارایه شده به ترتیب $< 0/0001$ و $16/54$ بود، که بیانگر مناسب بودن مدل پیشنهادی است. افزون بر این، مقدارهای R^2 و تعدیل‌شده R^2 به ترتیب برابر $0/937$ و $0/8804$ بود، که نشان می‌دهد مدل ارایه شده به خوبی داده‌های تجربی را پیش‌بینی می‌کند. همچنین، در بحث قابلیت مدل، شکل ۲، انحراف داده‌های تجربی

جدول ۳ - تحلیل واریانس برای پارامترهای معادله درجه دوم

مدل درجه دوم				پارامتر
درجه آزادی (df)	مجموع مربعاتها	مقدار F	سطح معنی‌داری (مقدار p)	
<۰/۰۰۰۱	۱۶/۵۴	۹۴/۰۷	۹	مدل
۰/۰۰۰۳	۲۹/۳۹	۱۸/۵۷	۱	A
۰/۰۴۷۳	۵/۱۱	۳/۲۳	۱	B
<۰/۰۰۰۱	۹۶/۳۹	۶۰/۹۲	۱	C
۰/۲۲۵۴	۱/۶۷	۱/۰۵	۱	AB
۰/۶۹۹۰	۰/۱۶	۰/۱	۱	AC
۰/۶۷۳۸	۰/۱۹	۰/۱۲	۱	BC
۰/۰۵۰۷	۴/۹۳	۳/۱۲	۱	A ^۲
۰/۲۱۶۳	۱/۷۴	۱/۱	۱	B ^۲
۰/۰۰۶۶	۱۱/۶۹	۷/۳۹	۱	C ^۲
۰/۰۵۰۶	۵/۰۲	۵/۲۷	۵	Lack of Fit

$R^2 = -/۹۳۷$ $R^2_{\text{تعدیل‌شده}} = ۰/۸۸۰۴$



شکل ۳ - نمودارهای سه‌بعدی ظرفیت جذب جذب‌زیستی برای تلوریم: (الف) برهم‌کنش زمان و غلظت اولیه‌ی تلوریم، (ب) برهم‌کنش مقدار جذب زیستی و غلظت اولیه‌ی تلوریم، (ج) برهم‌کنش مقدار جذب زیستی و زمان (دمای ۲۸ درجه‌ی سلسیوس، pH ۸/۵ و تندی همزن ۱۵۰ rpm)

از درون محلول به گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جذب است. شکل ۳ ب تأثیر مقدار جذب زیستی، غلظت اولیه تلوریم و برهم‌کنش این دو عامل بر روی ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیلا/ برای تلوریم را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که افزایش مقدار جذب باعث کاهش ظرفیت جذب جذب می‌شود. در واقع افزایش مقدار

پوتیلا/ برای تلوریم را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه تلوریم، ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیلا/ به دلیل افزایش در نیروی محرکه انتقال جرم و غلبه بر مقاومت‌های انتقال جرم افزایش می‌یابد [۲۷]. همچنین تأثیر مثبت زمان بر ظرفیت جذب، ناشی از فراهم نمودن زمان کافی برای انتقال یون‌های فلزی

جدول ۴ - مقایسه پاسخ تجربی و پاسخ پیش‌بینی شده در شرایط بهینه

عامل	مقدار بهینه	پاسخ پیش‌بینی شده (mg/g)	پاسخ تجربی (mg/g)	خطای نسبی (%)
غلظت اولیه تلوریم (mg/L)	۱۰۹	۱۰/۵۶	۱۰/۱	۴/۵۵
مقدار جاذب (g/L)	۱/۱۷			
زمان (min)	۹۴			

از آزمایش، بار دیگر اعتبار و درستی مدل درجه دوم تأیید شد. لازم به ذکر است آزمایش در pH بهینه ۸٫۵ انجام شده است.

همدماهای جذب

یکی از مهم‌ترین ابزارهای لازم برای طراحی ستون‌های جذب، داشتن اطلاعات کافی در مورد همدماهای تعادلی جذب است. بنابراین، مدل‌سازی همدماهای تعادلی جذب از اهمیت زیادی برخوردار است. آزمایش‌های هم‌دما در بهینه مقدار جاذب، زمان تماس، pH، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۲۸ درجه سلسیوس و غلظت اولیه (۱۰ تا ۲۵۰ mg/L) تلوریم انجام شد. داده‌های تجربی با تقریب‌های خطی و غیرخطی همدماهای لانگمویر، فروندلیچ، دوینین-رادوشکویچ و تمکین برازش شد و مقادیر ضریب همبستگی (R^2) نشان داد که تقریب‌های غیرخطی تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارند. بنابراین در شکل‌های ۴ و ۵ داده‌های تجربی با تقریب‌های غیرخطی مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، دوینین-رادوشکویچ و تمکین برازش شده و در جدول ۵ مقادیر ضریب همبستگی (R^2) و ثابت‌های هر مدل آورده شد. با توجه به شکل‌های ۴ و ۵، و جدول (۵) بهترین برازش داده‌های تجربی با مدل فروندلیچ به دست آمد که نشان‌دهنده چندلایه‌ای بودن فرایند جذب و ناهمگن بودن سطح جاذب است. همچنین، مدل دوینین-رادوشکویچ به خوبی داده‌های تعادلی جذب تلوریم توسط باکتری *سودوموناس پوتیدا* را پیش‌بینی نمود. مدل دوینین-رادوشکویچ بیشینه ظرفیت جذب باکتری *سودوموناس پوتیدا* را ۱۹/۶۳ mg/g محاسبه کرد. پارامتر E در مدل دوینین-رادوشکویچ ۰/۰۱۹۲ kJ/mol کیلوژول بر مول محاسبه شد که نشان می‌دهد جذب زیستی تلوریم به وسیله باکتری *سودوموناس پوتیدا* عمدتاً با سازوکار جذب فیزیکی انجام شده است. بنابراین، با توجه به این که جذب شیمیایی به صورت تک‌لایه و جذب فیزیکی به صورت چندلایه رخ می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که مدل دوینین-رادوشکویچ همانند مدل فروندلیچ چندلایه‌ای بودن فرایند جذب را تأیید می‌کند. در واقع، پارامتر E در مدل دوینین-رادوشکویچ نشان می‌دهد که چیره بودن سازوکار جذب فیزیکی

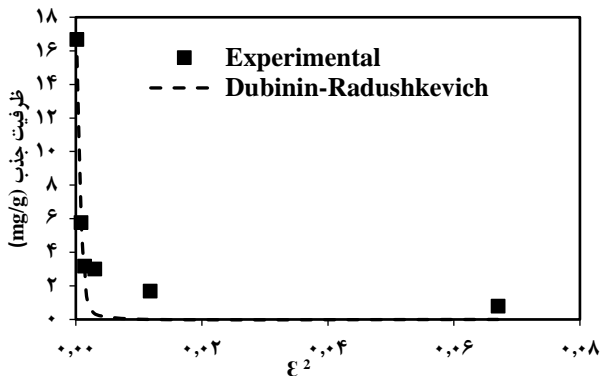
جاذب‌زیستی، موجب افزایش مساحت سطح جاذب زیستی و متعاقباً افزایش تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس برای فرایند جذب می‌شود. به همین دلیل با افزایش مقدار جاذب، کل مقدار ماده جذب شده (بازده حذف) افزایش، اما مقدار ماده جذب شده در یکای جرم جاذب (ظرفیت جذب) به دلیل کافی نبودن مقدار تلوریم حل‌شده درون محلول برای پوشاندن گروه‌های عاملی سطح جاذب کاهش پیدا می‌کند [۸،۲۵]. با دقت در شکل ۳ ب می‌توان دریافت اثر منفی افزایش مقدار جاذب‌زیستی بر ظرفیت جذب آن برای تلوریم، در غلظت‌های بالاتر به دلیل افزایش نیروی محرکه انتقال جرم بهتر دیده می‌شود. شکل ۳ ج تأثیر مقدار جاذب‌زیستی، زمان و برهم‌کنش این دو عامل بر روی ظرفیت جذب جاذب برای تلوریم را ترسیم می‌کند. همان‌گونه که دیده می‌شود، کاهش ظرفیت جذب به دلیل افزایش مقدار جاذب، در زمان‌های انتهایی نسبت به زمان‌های آغازین شیب کم‌تری دارد که می‌تواند ناشی از مهیا بودن زمان لازم برای پرشدن جایگاه‌های خالی جاذب است.

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی

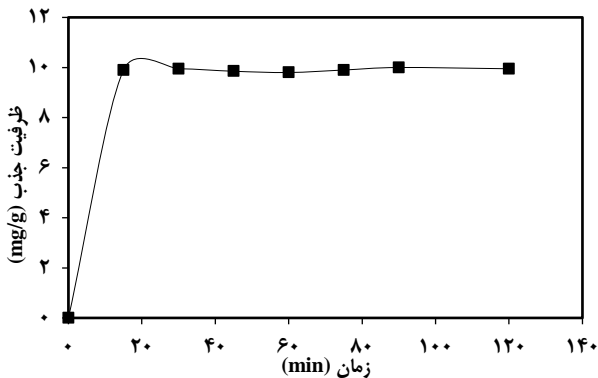
در معادله‌های درجه دوم بیشینه و کمینه تابع در مکانی اتفاق می‌افتد که شیب تابع در آن نقطه برابر با صفر باشد. بنابراین با توجه به این که شیب یک تابع برابر با مشتق آن است می‌توان گفت بیشینه و کمینه یک معادله درجه دوم نقاطی هستند که مشتق تابع در آن نقاط برابر با صفر باشد. بدین ترتیب به منظور دستیابی به شرایط بهینه فرایند جذب تلوریم توسط باکتری *سودوموناس پوتیدا* مشتق مدل درجه دوم پیشنهاد شده توسط نرم افزار دیزاین اکسپرت نسبت به عامل‌های زمان تماس، غلظت اولیه تلوریم و مقدار جاذب زیستی صفر در نظر گرفته شده است و از حل ۳ معادله به دست آمده نقطه‌ای که تابع هدف یعنی ظرفیت جذب تلوریم بیش‌ترین خواهد شد محاسبه می‌شود [۲۸]. ظرفیت جذب پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت و ظرفیت جذب تجربی تلوریم در شرایط بهینه زمان تماس، غلظت اولیه تلوریم و مقدار جاذب زیستی در جدول ۴ آورده شده است. با مقایسه مقدار پیش‌بینی شده و مقدار واقعی به دست آمده

جدول ۶ - مقایسه بیشینه ظرفیت جذب تلوریم توسط جاذب‌های گوناگون

جاذب	بیش‌ترین ظرفیت جذب (mg/g)	رفرنس
نانوذره‌های تیتانیوم اکسید	۳۲/۷۵	[۵]
سودوموناس پوتیدا	۱۹/۶۳	مطالعه حاضر



شکل ۵ - برازش داده‌های تجربی با هم‌دمای دوبینین-رادوشکویچ (۸/۵ pH، مقدار جاذب ۱/۱۷ g/L، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۲۸ درجه سلسیوس، زمان تماس ۹۴ دقیقه)

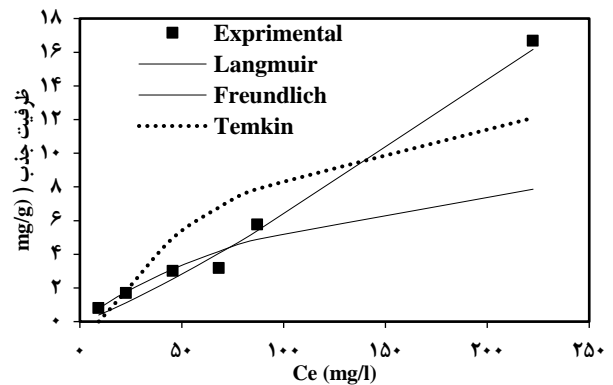


شکل ۶ - معادله بین ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا برای تلوریم و زمان (غلظت اولیه ۱۰۹ mg/L تلوریم، pH ۸/۵، مقدار جاذب ۱/۱۷ g/L، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۲۸ درجه سلسیوس)

نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶، جذب زیستی تلوریم بسیار تند بوده و ظرفیت جذب در ۱۵ دقیقه به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد. در واقع، سریع بودن فرایند جذب زیستی تلوریم نشان‌دهنده مناسب بودن این فرایند از لحاظ سینتیکی است [۲۹]، زیرا جذب تند به معنی کوچک بودن زمان ماند^۱ فرایند است. در مقیاس صنعتی، کوچک بودن زمان ماند دو برتری برای فرایند فراهم می‌نماید، به طوری که امکان استفاده از یک راکتور کوچک‌تر را در یک نرخ

جدول ۵ - ثابت‌های هم‌دمای جذب تلوریم

هم‌دما	ثابت‌ها	ضریب همبستگی (R ^۲)
فروندلیچ	n = ۰/۸۵۵	۰/۹۹۱
	K _F = ۰/۰۲۹	
دوبینین-رادوشکویچ	Q = ۱۹/۶۳ (mg/g)	۰/۹۳۶
	E = ۰/۰۱۹۲ (kJ/mol)	
لانگمویر	q _m = ۱۲/۹۷ (mg/g)	۰/۸۲
	K _L = ۰/۰۰۶۹۵ (L/mg)	
تمکین	b = ۵۵۹/۳۶ (J/mol)	۰/۷۰۲
	K _T = ۰/۰۶۶ (L/mg)	



شکل ۴ - برازش داده‌های تجربی با هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین (۸/۵ pH، مقدار جاذب ۱/۱۷ g/L، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۲۸ درجه سلسیوس، زمان تماس ۹۴ دقیقه)

باعث شده است تا هم‌دمای فروندلیچ به خوبی رفتار فرایند را توصیف کند. در جدول ۶ بیش‌ترین ظرفیت جذب تلوریم توسط جاذب‌ها آورده شده است. جدول ۶ نشان می‌دهد پژوهش‌های کمی در زمینه‌ی جذب تلوریم صورت گرفته است و با در نظر گرفتن ماهیت زیستی جاذب سودوموناس پوتیدا می‌توان گفت این مطالعه، اولین مطالعه در زمینه‌ی جذب زیستی تلوریم می‌باشد. افزون بر این، نتیجه‌ها بیانگر آن است که باکتری سودوموناس پوتیدا عملکرد مناسبی در جذب تلوریم دارد.

سینتیک جذب

آزمایش‌های سینتیک در شرایط بهینه غلظت اولیه تلوریم، مقدار جاذب، pH، تندی همزن ۱۵۰ rpm، دمای ۲۸ درجه سلسیوس و زمان تماس ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه به انجام رسید. در شکل ۶ اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا برای تلوریم

(۱) Residence Time

۱/۱۷ g/L جذب، با خطای نسبی ۴/۵۵٪ نسبت به پاسخ پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار، ۱۰/۱ mg/g به دست آمد.

✓ هم‌دمای فروندلیچ با ضریب همبستگی $R^2=0/991$ بهترین تطابق با داده‌های تجربی را داشت که بیان‌گر چندلایه‌ای بودن فرایند جذب و ناهمگن بودن سطح جذب است.

✓ طبق مدل دوپینین-رادوشکویچ جذب تلوریم به‌طور عمده با سازوکار جذب فیزیکی صورت گرفته است و بیشینه ظرفیت جذب باکتری سودوموناس پوتیدا/ با مدل دوپینین-رادوشکویچ ۱۹/۶۳ mg/g محاسبه شده است.

✓ مطالعه‌های سینتیکی نشان داد جذب‌زیستی تلوریم توسط باکتری سودوموناس پوتیدا/ ظرف ۱۵ دقیقه انجام شده است.

قدردانی

این پژوهش بخشی از پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد انجام شده توسط نویسنده اول مقاله در پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای است. بدینوسیله از حمایت‌های آن پژوهشگاه در انجام این پژوهش قدردانی می‌نماید.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۵

جریان ثابت و یا انجام عملیات در یک نرخ جریان بالاتر در حجم ثابتی از راکتور را فراهم می‌نماید. سریع بودن فرایند جذب تلوریم می‌تواند به دلیل اندازه کوچک جاذب و یا غالب بودن سازوکار جذب فیزیکی باشد، زیرا جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی انرژی فعال‌سازی پایین‌تری دارد و این امکان را فراهم می‌کند که فرایند جذب زیستی با سرعت بیش‌تری انجام شود.

نتیجه‌گیری

هدف این مطالعه، بررسی قابلیت باکتری سودوموناس پوتیدا/ برای جداسازی تلوریم از محلول‌های آبی و بهینه‌سازی فرایند جداسازی زیستی به روش سطح پاسخ (RSM) با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت بود. نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه بیانگر آن است که:

✓ جذب تلوریم توسط باکتری سودوموناس پوتیدا/ در $pH=8/5$ بهینه است.

✓ مدل درجه دوم پیشنهادی با ضریب همبستگی $R^2=0/937$

✓ به خوبی داده‌های تجربی را پیش‌بینی می‌کند. همچنین، تحلیل واریانس مؤثر بودن عامل‌های زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه‌ی تلوریم، مجذور زمان تماس و غلظت اولیه تلوریم بر فرایند جذب زیستی را تأیید کرد.

✓ ظرفیت جذب تلوریم در شرایط بهینه $pH=8/5$ ، غلظت اولیه ۱۰۹ mg/L تلوریم، زمان تماس ۹۴ دقیقه و مقدار

مراجع

- [1] Belzile N., Wei Chen Y., [Tellurium in the Environment: A Critical Review Focused on Natural Waters, Soils, Sediments and Airborne Particles](#), *Applied Geochemistry*, **63**: 83-92 (2015).
- [2] Bonificio W.D., Clarke D.R., [Bacterial Recovery and Recycling of Tellurium from Tellurium-Containing Compounds by *Pseudoalteromonas* sp. EPR 3](#), *Journal of Applied Microbiology*, **117**: 1293-1304 (2014).
- [3] George M., "USGS, 2011 Minerals Yearbook–Selenium and Tellurium", (2012).
- [4] Mokmeli M., Dreisinger D., Wassink B., [Thermodynamics and Kinetics Study of Tellurium Removal with Cuprous Ion](#), *Hydrometallurgy*, **147-148**: 20-29 (2014).
- [5] Zhang L., Zhang M., Guo X., Liu X., Kang P., Chen x., [Sorption Characteristics and Separation of Tellurium Ions from Aqueous Solutions using Nano-TiO₂](#), *Talanta*, **83**: 344-350 (2010).
- [6] Yang L., Zhang L., Zhang M., Xu T., Li N., Li x., Song X., [Study on the Separation of Tellurium from Cadmium in Aqueous Media using Nano-Particles Micro-Column](#), *Separation Science and Technology*, **48**: 413-420 (2013).

- [7] Huang W., Liu Z.M., [Biosorption of Cd\(II\)/Pb\(II\) from Aqueous Solution by Biosurfactant-Producing Bacteria: Isotherm Kinetic Characteristic and Mechanism Studies](#), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **105**: 113-119 (2013).
- [8] Vijayaraghavan K., Sang Yun Y., [Bacterial Biosorbents and Biosorption](#), *Biotechnology Advances*, **26**: 266-291 (2008).
- [9] Xu X., Li H., Wang Q., Li D., Han X., Yu H., [A Facile Approach for Surface Alteration of *Pseudomonas Putida* I3 by Supplying K₂SO₄ into Growth Medium: Enhanced Removal of Pb\(II\) from Aqueous Solution](#), *Bioresource Technology*, **232**: 79-86 (2017).
- [10] Arunarani A., Chandran P., Ranganathan B.V., Vasanthi N.S., Sudheer Khan S., [Bioremoval of Basic Violet 3 and Acid Blue 93 by *Pseudomonas Putida* and its Adsorption Isotherms and Kinetics](#), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **102**: 379-384 (2013).
- [11] Deepa K., Chandran P., Sudheer Khan S., [Bioremoval of Direct Red from Aqueous Solution by *Pseudomonas Putida* and its Adsorption Isotherms and Kinetics](#), *Ecological Engineering*, **58**: 207-213 (2013).
- [12] El-Naas M.H., Al-Muhtaseb Sh.A., Makhlof S., [Biodegradation of Phenol by *Pseudomonas Putida* Immobilized in Polyvinyl Alcohol \(PVA\) Gel](#), *Journal of Hazardous Materials*, **164**: 720-725 (2009).
- [13] Sohbatzadeh H., Keshtkar A.R., Safdari J., Fatemi F., [U\(VI\) Biosorption by Bi-Functionalized *Pseudomonas Putida* @ Chitosan Bead: Modeling and Optimization using RSM](#), *International Journal of Biological Macromolecules*, **89**: 647-658 (2016).
- [14] Hou X., Amais R.S., Jones B.T., Donati G.L., [Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry](#), *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, 9468-9485 (2000).
- [۱۵] محمدی‌ها م، امانی ح، کریمی‌نژاد ح، بررسی جذب زیستی فلزهای سنگین روی و کبالت توسط قارچ غیرزنده *PTCC 5270 Phanerochaete Crysosperium*، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۳)**: ۳۰۱ تا ۳۰۸ (۱۳۹۸).
- [16] Goleij M., Fakhraee H., [Response Surface Methodology Optimization of Cobalt \(II\) and Lead \(II\) Removal from Aqueous Solution using MWCNT-Fe₃O₄ Nanocomposite](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36**: 129-141 (2017).
- [۱۷] پارسازاده ن، یوسفی ف، قائدی م، کریمی ر، بروسان ف، بهینه‌سازی فرایند جذب سطحی رنگ دی‌سولفین بلو توسط نانوذره‌های ZnO-Cr نشانده شده بر روی کربن فعال با استفاده از روش پاسخ سطح و مدل‌سازی با کمک شبکه عصبی مصنوعی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۴)**: ۳۷ تا ۵۴ (۱۳۹۷).
- [18] Ghasemi Z., Seif A., Ahmadi T.S., Zargar B., Rashidi F., Rouzbahani G.M., [Thermodynamic and Kinetic Studies for the Adsorption of Hg\(II\) by Nano-TiO₂ from Aqueous Solution](#), *Advanced Powder Technology*, **23**: 148-156 (2012).
- [19] Van Thuan T., Phuong Quynh B.T., Duy Nguyen T., Thi Thanh Ho V., Bach L.G., [Response Surface Methodology Approach for Optimization of Cu²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ Adsorption using KOH-Activated Carbon from Banana Peel](#), *Surfaces and Interfaces*, **6**: 209-217 (2017).

- [20] MohamedAli R., Hamad H.A., Hussein M.M., Malash G.F., [Potential of using Green Adsorbent of Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions: Adsorption Kinetics, Isotherm, Thermodynamic, Mechanism and Economic Analysis](#), *Ecological Engineering*, **91**: 317-332 (2016).
- [21] Maji S.K., Pal A., Pal T., Adak A., [Adsorption Thermodynamics of Arsenic on Laterite Soil](#), *Journal of Surface Science and Technology*, **23**: 161-176 (2007).
- [22] Kütahyalı C., Sert S., Cetinkaya B., Yalcintas E., Bahadir Acar M., [Biosorption of Ce\(III\) onto Modified Pinus Brutia Leaf Powder using Central Composite Design](#), *Wood Science and Technology*, **46**: 721-736 (2012).
- [23] Wang N., Xu X., li H., Wang Q., Yuan L., Yu H., [High Performance and Prospective Application of Xanthate-Modified Thiourea Chitosan Sponge-Combined *Pseudomonas Putida* and *Talaromyces Amestolkiae* Biomass for Pb\(II\) Removal from Wastewater](#), *Bioresource Technology*, **233**: 58-66 (2017).
- [24] Kamal M.A., Bibi S., Bokhari S.W., Siddique A.H., Yasin T., [Synthesis and Adsorptive Characteristics of Novel Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposite for Dye Uptake](#), *Reactive and Functional Polymers*, **110**: 21-29 (2017).
- [25] Abdel-Ghani N.T., El-Chaghaby G.A., [Biosorption for Metal Ions Removal from Aqueous Solutions: A Review of Recent Studies](#), *Int. J. Latest Res. Sci. Technol.*, **3**: 24-42 (2014).
- [26] Singh K.P., Singh A.K., Gupta S., Sinha S., [Optimization of Cr\(VI\) Reduction by Zero-Valent Bimetallic Nanoparticles using the Response Surface Modeling Approach](#), *Desalination*, **270**: 275-284 (2011)
- [27] Mirzabe G.H., Keshtkar A.R., [Application of Response Surface Methodology for Thorium Adsorption on PVA/Fe₃O₄/SiO₂/APTES Nanohybrid Adsorbent](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **26**: 277-285 (2015).
- [28] Baş D., Boyacı I.H., [Modeling and Optimization I: Usability of Response Surface Methodology](#), *Journal of food engineering*, **78**: 836-845 (2007).
- [29] Chen X.C., Wang Y.P., Lin Q., Shi J.Y., Wu W.X., Chen Y.X., [Biosorption of Copper\(II\) and Zinc\(II\) from Aqueous Solution by *Pseudomonas Putida* CZ1](#), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **46**: 101-107 (2005).