استفاده از روش سطح پاسخ برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی برداشت ریزجلبک ***Chlorella sorokiniana pa.91*** با Fe_3O_4/PACl ازمحیط کشت فاضلاب شهری

سارا اکبری[۱]، فرهاد قادری[۲*]، حسن امینی راد[۳]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

۲*- دانشیار، مهندسی عمران محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران، f.qaderi@nit.ac.ir

۳- دانشیار، مهندسی عمران محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

ACCEPTED MANUSCRIPT

چکیده

ریزجلبک‌ها به عنوان یک منبع پایدار برای تولید محصولات زیستی با ارزش مورد توجه هستند و کاربردهایی در صنایعی مانند افزودنی‌های غذایی، ترکیبات زیست فعال، داروسازی و آرایشی پیدا می‌کنند. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی در استفاده از ریزجلبک‌ها برای این اهداف، برداشت کارآمد زیست‌توده می‌باشد که به عنوان یک گلوگاه اصلی در پردازش پایین دست عمل می‌کند. یکی از مکانیزم‌های جایگزین برای برداشت ریزجلبک از محیط کشت استفاده از روش منعقدکننده مغناطیسی است. در این مطالعه، فرآیند برداشت ریزجلبک بومی *Chlorella sorokiniana pa.91* را با استفاده از Fe_3O_4/PACl در فرآیند لخته‌سازی مورد بررسی قرار داده شده است. در این تحقیق از نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده به روش هم‌رسوبی برای برداشت ریزجلبک‌ها استفاده شد. با استفاده روش سطح پاسخ، برای بررسی راندمان حذف، بهینه‌سازی مهم‌ترین پارامترهای فرآیند برداشت انعقاد مغناطیسی شامل زمان، غلظت نانومواد و pH در محیط کشت حاصل از فاضلاب شهری بررسی شده است. تجزیه و تحلیل تجربی نشان داد که بالاترین راندمان برداشت تقریبا۹۰ درصد، در شرایط ۳/۵ گرم در لیتر Fe_3O_4 غلظت ثابت ۰/۰۷۵ گرم در لیتر PACl ، زمان برداشت ۴۰ دقیقه و pH ۴ به دست آمده است از طرفی کمترین مقدار راندمان برداشت ریزجلبک در شرایطی که مقدار نانو ذره کامپوزیتی برابر با ۰/۵ گرم در لیتر، مدت زمان برداشت ۲۷/۵ دقیقه و pH ۶/۵ برابر با ۲۲ درصد گزارش شده است. در این میان، بازی ترین حالت از pH که برابر با ۱۱,۵ است راندمان حذف ریزجلبک ۵۳٪ و در اسیدی‌ترین حالت برابر ۷۵٪ می‌باشد و همانطور میزان بیشترین راندمان برداشت در pH خنثی با مدت زمان ته‌نشینی ۵۳ دقیقه برابر با ۸۰ ٪ مشاهده شده است. مقدار ضریب تعیین برای این طرح (R^2) ۰/۹۸۲۳ به دست آمده، نشان‌دهنده رابطه قوی بین متغیرهای مستقل و مقادیر پاسخ است. علاوه بر این، حالت ترکیبی مورد مطالعه قرار گرفته راندمان لخته‌سازی ریزجلبک‌ها را بهبود می‌بخشد. از نتایج به دست آمده می‌توان استنباط کرد با افزایش زمان و غلظت نانو ذرات و کاهش pH راندمان برداشت ریزجلبک افزایشی خواهد بود.

کلمات کلیدی

برداشت، ریزجلبک، فاضلاب شهری، روش سطح پاسخ ، نانو ذره کامپوزیتی Fe_3O_4/PACl

۱- مقدمه

با توجه به رشد جمعیت جهانی و افزایش استانداردهای زندگی در اقتصادهای در حال توسعه، ریزجلبک‌ها منبع جدیدی از زیست توده هستند. این میکروارگانیسم‌ها به دلیل کاربردهای تجاری متنوع در صنایع مختلف از جمله غذا، خوراک، سوخت و تصفیه فاضلاب، توجه زیادی را از سوی محققان به خود جلب کرده‌اند. ریزجلبک‌ها محصولات ارزشمندی را ارائه می‌دهند که می‌توانند برای مصارف انسانی و سایر اهداف، مورد استفاده قرار گیرند و آن‌ها را به موجوداتی بسیار مفید تبدیل می‌کند[۱].

از کاربردهای مهم ریزجلبک می‌توان در تصفیه لندفیل[1]و شیرآبه اشاره کرد. با توجه به افزایش جمعیت و توسعه شهرنشینی، به طور نامحدودی حجم زباله‌های جامد شهری در حال افزایش می‌باشد. تراوش تدریجی شیرآبه از محل دفن زباله می‌تواند وارد آب‌های زیرزمینی شود و خطرات بالقوه جدی برای محیط اطراف و سلامت عمومی ایجاد کند[۲]. در حال حاضر، انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی، بیولوژیکی یا ترکیبی را می‌توان برای تصفیه شیرآبه‌های زباله استفاده شود، مانند اکسیداسیون شیمیایی، تبادل یونی، غشاء، فرآیندهای تصفیه‌ی بیولوژیکی هوازی و بی هوازی. در این میان ریزجلبک‌ها نوعی ارگانیسم معمولی با ویژگی‌های سرعت رشد سریع و سازگاری محیطی خوب هستند و می‌توانند CO_2 را برای فتوسنتز برای تولید لیپیدهای بیولوژیکی تثبیت کنند و بحران انرژی را کاهش دهند[۳]. کشت ریزجلبک‌ها با شیرآبه می‌تواند هزینه‌های تصفیه و تولید زیست‌توده ریزجلبک‌ها را به‌طور قابل‌توجهی کاهش دهد، زیرا می‌تواند مواد مغذی فراوانی را برای رشد جلبک‌ها تامین کند و به طور همزمان اصلاح فاضلاب و تولید منابع زیستی را محقق کند[۴]. از طرفی دفع بی رویه فاضلاب در حال حاضر در همه جوامع در سرتاسر جهان در اولویت قرار دارد. آلودگی خاک ناشی از تخلیه بی‌رویه زباله به محیط‌زیست، به ویژه زباله‌های سمی، یک پدیده جهانی است. آلودگی خاک با فلزات سنگین به دلیل اثرات نامطلوب اکولوژیکی بالقوه آن به یک نگرانی زیست‌محیطی حیاتی تبدیل شده است. اثرات فاضلاب‌های صنعتی و شهری بر روی خاک‌های کشاورزی به طور گسترده مستند شده است[۵]. میکرو و ماکروجلبک‌ها پتانسیل جذب بالایی را برای بسیاری از آلاینده‌ها نشان داده‌اند و برای اصلاح مکان‌های به شدت آلوده استفاده می‌شوند. از ریزجلبک‌ها برای حذف یون‌های فلزی از خاک‌های آلوده از طریق جذب زیستی و تجمع زیستی استفاده شده است. استفاده از گیاهان آبزی، به ویژه میکرو جلبک، با پتانسیل انباشت فلز از محیط اطرافشان محبوبیت زیادی پیدا کرده است[۶].

با این حال، یک چالش عمده در تولید انبوه زیست‌توده ریزجلبک‌ها نبود روش مناسب برای برداشت کارآمد و جداسازی زیست‌توده از محیط کشت است. برای دستیابی در مقیاس بزرگ و کارآمد در طول کشت، یک فرآیند بهبود یافته برای به دست آوردن محصول نهایی با موفقیت ضروری است. ریزجلبک‌ها منابع زیست‌توده امیدوارکننده‌ای هستند، زیرا این موجودات فتوسنتزی دارای سرعت رشد بالایی هستند و به راحتی کشت می‌شوند و مقادیر زیادی لیپید را در مقایسه با سایر مواد اولیه تولید می‌کنند[۷]. از چندین مرحله اصلی تولید اجزای ریزجلبک، برداشت، به انرژی و زمان بیشتری نیاز دارد[۸]. این مرحله، ۲۰ تا ۳۰ درصد از هزینه کل فرآیند را تشکیل می دهد و اندازه کوچک سلول‌های ریزجلبکی (۲-۲۰ میکرومتر) و پایداری کلوئیدی سوسپانسیون آن‌ها در محیط رشد فرآیند برداشت را گران‌تر و دشوارتر می‌کند[۹]. علیرغم روش‌های برداشت زیادی که توسط محققان در سرتاسر جهان اجرا می‌شود، نوع، ارزش و خواص یک محصول، میزان رسوب‌گذاری، زنده‌مانی سلول، بازیافت محیط کشت، تراکم و اندازه سلول، روش برداشت مناسبی را برای استفاده در مقیاس بزرگ تعیین می‌کند. یک روش برداشت ایده‌آل باید برای اکثر انواع ریزجلبک‌ها مناسب باشد و باید به بازیابی زیست توده بالایی دست یابد و حداقل انرژی را با هزینه عملیاتی مصرف کند[۱۰].

روش‌های برداشت فعلی که به طور گسترده برای ریزجلبک‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارت‌اند از انعقاد، لخته‌سازی، شناورسازی، فیلتراسیون غشایی، سانتریفیوژ و ته‌نشینی[۱۱]. هر روش مزایا و معایب خاص خود را از نظر برداشت و بازیابی زیرجلبک دارد. در میان تکنیک‌های مختلف بررسی‌شده، لخته‌سازی به‌عنوان امیدوارکننده‌ترین و کارآمدترین روش برای برداشت ریزجلبک‌ها، به‌ویژه در عملیات‌های مقیاس بزرگ، برجسته می‌شود. این روش به دلیل سادگی، مقرون به صرفه بودن و مصرف نسبتا کم انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته است و آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند[۱۲].

انواع مختلفی از لخته‌سازها برای برداشت زیست توده میکروجلبکی استفاده شده‌اند که می‌توان آن‌ها را به طور کلی به سه گروه طبقه‌بندی کرد: نمک‌های فلزات معدنی (مانند نمک‌های آلومینیوم و آهن مانند $Al_2(SO_4)_3$، $Fe_2(SO_4)_3$ و $FeCl_3$، و غیره، پلیمرهای مصنوعی

[1] Landfill

ACCEPTED MANUSCRIPT

(شامل پلی الکترولیت و پلی آکریل آمید)، و پلیمرهای طبیعی (مانند کیتوسان و نشاسته)[۱۳]. این لخته‌سازها از طریق مکانیسم‌های خنثی‌سازی بار، پل زدن و جارو کردن کار می‌کنند و تشکیل سنگدانه‌ها یا ذرات بزرگ‌تر را تسهیل می‌کنند و در نتیجه به فرآیند برداشت کمک می‌کنند[۱۴]. با وجود در دسترس بودن فلوکولانت‌های مختلف و عملکرد آن‌ها و همچنین با توجه به هزینه‌های انرژی و عملیاتی آن‌ها، هنوز نیاز به توسعه یک منعقدکننده همه کاره و بسیار کارآمد برای برداشت ریزجلبک وجود دارد. هم‌چنین منعقدکننده بهبود یافته می‌تواند منجر به افزایش راندمان برداشت، کاهش هزینه‌ها و فرآیندهای تولید ریزجلبک پایدارتر شود و از توسعه و کاربرد صنایع مبتنی بر ریزجلبک حمایت بیشتری کند. تحقیقات و نوآوری مستمر در این زمینه برای یافتن بهینه‌ترین لخته‌ساز که نیازهای خاص گونه‌های مختلف ریزجلبک‌ها و سیستم های تولید در مقیاس بزرگ را برآورده می‌کند، ضروری است.

نانوذرات مغناطیسی ابزاری سریع و مؤثر برای گرفتن سلول‌های جلبک زنده ارائه می‌کنند و جداسازی آسان، آن‌ها را با استفاده از تکنیک‌های مغناطیسی کم انرژی، تسهیل می‌کنند[۱۵]. این رویکرد فرآیندهای برداشت ریزجلبک‌ها را ساده می‌کند و پتانسیل برای کاربردهای مختلف دارد و به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها در نظر گرفته می‌شود. مزایای این روش سریع، انرژی کارآمد ، کم هزینه، سازگار با محیط‌زیست، مقیاس‌پذیر و آلودگی کمی را ایجاد می‌کند [۱۶]. جداسازی مغناطیسی یک تکنیک ساده است که از ذرات مغناطیسی عامل دار برای جذب سلول‌ها و مولکول‌های زیستی از محلول‌های مایع استفاده می‌کند. این فرآیند توسط یک میدان مغناطیسی خارجی هدایت می‌شود [۱۷]. ذرات مغناطیسی می‌توانند از طریق نیروهای مختلف مانند فعل و انفعالات الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس به سلول‌های ریزجلبک بچسبند. این فعل و انفعالات تشکیل یک پیوند ذره – سلول مغناطیسی را امکان‌پذیر می‌کند و امکان برداشت موثر و انتخابی ریزجلبک‌ها را با استفاده از روش های جداسازی مغناطیسی فراهم می‌کند[۱۸].

در سال‌های گذشته نانوذرات کامپوزیتی به طور مکرر در برداشت استفاده شده و توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفته است.

یین و همکاران[1] (۲۰۲۱) از ریزجلبک کلرلا ولگاریس با استفاده از Fe_3O_4-chitosan برای برداشت و جداسازی سلول‌های ریزجلبک استفاده کرده‌اند. راندمان برداشت برای کلرلا ولگاریس در مدت ۳ دقیقه با استفاده از Fe_3O_4-chitosan و نسبت وزنی ۳:۱ و غلظت ۰/۵گرم در لیتر تحت pH ۳، ۹۷٫۶۳٪ به دست آمد [۱۹].

گرولووا و همکاران (۲۰۱۸)[2] در خصوص استفاده از نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی Fe_3O_4-polyethyleneimine برای راندمان برداشت ریزجلبک‌های کلرلا زوفینگینسیس[3] ، کلرلا ولگاریس[4] ، کلرلا سوروکینیانا[5] ، کلرلا الیپسویدیا[6] ، بوتریوکوکوس برونئی[7] بررسی‌های لازم را انجام دادند. در این مطالعه، نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) توسط روش هم‌رسوبی از $FeCl_2$ و $FeCl_3$ در محیط قلیایی در دو دمای متفاوت سنتز شده‌اند؛ یکبار در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و بار دیگر ۲۵ درجه سانتی‌گراد. نانوکامپوزیت Fe_3O_4-PEI دارای زتا پتانسیل مثبت می‌باشد که با افزایش pH محلول کاهش می‌یابد. در دوز ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بازدهی برداشت-Fe_3O_4 PEIدر pH=۴ در ۱ دقیقه ۶۸–۹۷ دست آورده است، نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده در دمای پایین‌تر از ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌توانند برای برداشت مغناطیسی کارآمد، از سویه‌های مختلف جلبک استفاده شود. دمای پایین سنتز، ممکن است در نتیجه به کاهش هزینه برداشت ریزجلبک کمک کند[۲۰].

سئو و همکاران[8] (۲۰۱۶) نانوذره Fe_3O_4 را با چهار نوع سورفکتانت‌های کاتیونی به ادغام هم در آورده‌اند. در این مطالعه، راندمان برداشت و اثرات تخریب سلولی سه سورفکتانت کاتیونی ستریمونیوم بروماید[9]، ستیل پیریدینیم کلرید[10] و ستیل پیریدینیم بروماید[11]

[1] Yin et al
[2] Gerulová et al
[3] Chlorella zofingiensis
[4] Chlorella vulgaris
[5] Chlorella sorokiniana
[6] Chlorella ellipsoidea
[7] Botryococcus braunii
[8] Seo et al
[9] Cetrimonium bromide (CTAB)
[10] Cetylpyridinium chloride (CPC)
[11] Cetylpyridinium bromide (CPB)

ACCEPTED MANUSCRIPT

مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوذرات Fe_3O_4 کامپوزیت شده باستریمونیوم بروماید ، با بازدهی ۹۶/۶٪ برداشت ریزجلبک در دوز ۰/۴۶ گرم ذره در هر گرم سلول از موثرترین آن‌ها بود [۲۱].
گوپتا و همکاران[1] (۲۰۱۴) در عملکرد یک پلیمر کاتیونی مبتنی بر نمک آمونیوم چهارتایی را طراحی و توسعه داده و کارایی آن را برای برداشت ریزجلبک آب شیرین ارزیابی کردند. عملکرد لخته‌سازی پلیمر (پلی‌آمین) از نظر کارایی بازیابی زیست‌توده برای ریزجلبک سندسموس[2] استفاده کردند. نتایج نشان داد که به دلیل وزن مولکولی بالا، راندمان بازیابی زیست‌توده پلیمر در دوز بسیار کم (۸ میلی‌گرم در لیتر) بیش از ۹۰٪ بود، در حالی که راندمان بازیابی زیست‌توده‌های مشابه، کیتوسان و آلوم در دوزهای ۸۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر این مقدار بدست آمده است [۲۲].

با وجود بررسی اثر نانوماده بر ریزجلبک‌های مختلف در شرایط کشت سنتز شده در تحقیقات گذشته، هیچ گونه بررسی از لحاظ تاثیر زمان، مقدار نانو ذره و pH به همراه افزودن نانوماده کامپوزیتی Fe_3O_4 /PACl بر برداشت این نوع ریزجلبک بومی *Chlorella sorokiniana pa.91* در محیط کشت فاضلاب شهری خام نشده است. با توجه به اینکه در خصوص بهینه‌سازی شرایط کشت ریزجلبک ها، شرایط بهینه برای گونه‌های مختلف ریزجلبک‌ها می‌تواند متفاوت باشد، بنابراین در این پژوهش با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ - طرح مرکب[3] غلظت Fe_3O_4 /PACl در محیط کشت، فاضلاب شهر ساری به بررسی اثر مستقل، برهمکنش و همزمان سه فاکتور زمان، مقدار نانو ذره و pH تولیدی ریزجلبک روی کمیت و با به کارگیری اندرکنش غلظت کلرلاسوروکینیانا پرداخته شد و نانو ماده کامپوزیتی سعی در ارتقای بهره‌وری کلی فرآیند شد. بنابراین هدف پژوهش حاضر، بهینه‌سازی برداشت ریزجلبک کلرلاسوروکینیانا با تغییر شرایط ذکر شده بود.

۲- مواد و روش

در این مطالعه تجربی-آزمایشگاهی از چندین ماده از جمله نمک کلرید آهن شش ظرفیتی[4] ، نمک کلرید آهن چهار ظرفیتی[5] و آمونیوم هیدروکسید[6] (۲۵درصد وزنی) براس سنتز نانو ذره استفاده شد. برای تنظیم سطوح pH، ۰/۱ مولار HCl و ۰/۱ مولار NaOH از Merck خریداری شده است. تجهیزات مورد استفاده در طول آزمایش شامل، یک ترازو (Radwag AS 120.R2) برای اندازه‌گیری وزن اجسام و مواد، از اتوکلاو جهت استریل نمودن، یک همزن با عملکرد مغناطیسی برای گرم کردن و مخلوط کردن نمونه، و pH متر برای اندازه‌گیری اسیدیته یا قلیایی بودن محلول استفاده شده است. علاوه بر این، یک پمپ‌هوادهی و اسپکتروفتومتر برای فرآیندها و اندازه‌گیری‌های آزمایش استفاده شد. ترکیب این مواد اولیه و تجهیزات، اجرای پژوهش را تسهیل کرد و امکان اندازه‌گیری دقیق و جمع آوری داده ها را در طول تحقیق فراهم کرد.

۲-۱- جداسازی جلبک و شرایط رشد

در این آزمایش، پساب حاصل از تصفیه‌خانه ساری به عنوان محیط کشت ریزجلبک مورد استفاده قرار گرفت،پساب شهری، محیطی است که به راحتی در دسترس و مقرون به صرفه می‌باشد. قبل از تلقیح فاضلاب، محیط کشت (فاضلاب شهری) به مدت ۱۵ دقیقه در دمای $^\circ C$ ۱۲۱ در اتوکلاو قرار گرفت تا شرایط رشد بهینه ایجاد شود. برای حفظ ریزجلبک‌ها به‌عنوان یک بانک برای استفاده در آینده، ارلن‌های حاوی کشت‌ها در یخچال در دمای $^\circ C$ ۴ نگهداری شدند. در طول فرآیند تلقیح، از هود آزمایشگاهی برای حفظ شرایط استریل و جلوگیری از آلودگی نمونه‌ها استفاده شد. این روش‌ها برای اطمینان از زنده بودن و یکپارچگی کشت‌های ریزجلبک در طول آزمایش

---
[1] Gupta et al
[2] Scenedesmus Sp
[3] CCD-RSM
[4] $FeCl_3.6H_2O$
[5] $FeCl_2.4H_2O$
[6] NH_4OH

ACCEPTED MANUSCRIPT

اجرا شدند. نمونه ریزجلبک *Chlorella sorokiniana pa.91* در این مطالعه بر اساس یافته‌های تحقیقات قبلی از پساب تصفیه‌خانه لبنی گلا واقع در شهرک صنعتی آمل جداسازی شده است[۲۳].

ویژگی‌ها فاضلاب به عنوان محیط کشت ریزجلبک در جدول زیر خلاصه شده است.

جدول ۱: مشخصات فاضلاب تصفیه‌خانه ساری [۲۴]

Table 1. Specifications of Sari treatment plant wastewater

پارامتر	واحد	جریان ورودی فاضلاب	ته نشینی اولیه	پساب تصفیه شده ثانویه
COD	(mg L^{-1})	۴۱۰	۲۷۲	۱۶
TSS	(mg L^{-1})	۲۷۵	۱۰۲	۲
BOD5	(mg L^{-1})	۲۰۵	۱۳۶	۵۸
نیترات	(mg L^{-1})	۳۵	۳۵	۰/۸
فسفات	(mg L^{-1})	۳	۳	۱/۵
pH	–	۷/۸	۷/۸	۸/۱

به طور کلی برای تهیه هر محلول زیستی نیاز به مایه تلقیح است. این مایه از همان میکروارگانیسمی تهیه می‌شود که قرار است تکثیر شود و حدود ۵–۱۰٪ حجم نهایی راکتور را شامل می‌شود. برای این کار محیط کشت درون ارلن مایرهای ۱۰۰۰ میلی لیتری با حجم کاری ۸۰۰ میلی‌لیتر ریخته و روی ارلن با پنبه و کاغذ آلومینیوم کاملا پوشانده شد. سپس در اتوکلاو در دما ۱۲۱°C و مدت ۱۵ دقیقه استریل شده اند، برای حفظ شرایط استریل زیر هود آزمایشگاهی، ۱۰٪ حجمی از مایه تلقیح اولیه موجود در یخچال آزمایشگاه به محیط کشت اضافه شد. سپس ارلن حاوی مایه تلقیح درون هود شیمیایی قرار داده شد و و توسط پمپ هوا در شرایط دمایی ۲۸°C و همچنین تحت شدت نور وارده بر سطح ارلن مایرها توسط لامپ LED به طور متوسط برابر Lux ۳۰۰۰ با دوره روشنایی–تاریکی(۱۲ساعت–۱۲ساعت) کشت داده شد و بعد از ۷ روز به فاز لگاریتمی رسید.

الف

ب

شکل ۱: الف) نمونه ریزجلبک خالص سازی شده ب) تصویر میکروسکوپی ریزجلبک *Chlorella sorokiniana pa.91* [۲۳]

Fig. 1. a) Purified microalgae sample b) Microscopic image of *Chlorella sorokiniana pa.91* microalgae

۲-۲- سنتز نانو ذره Fe_3O_4 و منعقد کننده Fe_3O_4/PACl

نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شده‌اند. جهت سنتز ابتدا ۰/۹۹ گرم از نمک $FeCl_3.6H_2O$ و ۲/۷ گرم از نمک $FeCl_2.4H_2O$ به ۱۰۰میلی‌لیتر آب مقطر داخل راکتور اضافه و مخلوط حاصل در بالن سه دهانه مخلوط شده و روی استیرر کاملا هم زده می‌شود. سپس این محلول به مدت ۳۰ دقیقه با عبور گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی گردید تا به دمای ۸۰ درجه برسد. هنگامی که محلول تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد، ۱۰ میلی‌لیتر NH_4OH (۲۵ درصد وزنی) قطره قطره به آن اضافه شد تا رسوب سیاه رنگی بدست آید و واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن مداوم نگهداری شد. بعد از پایان واکنش، رسوب نانو ذرات Fe_3O_4 توسط یک آهنربا از محیط واکنش جدا گردیده و سه مرتبه با آب مقطر و اتانول شستشو داده

ACCEPTED MANUSCRIPT

شده و سپس در آون نمونه را خشک کرده‌ایم [۱]. سپس نانوذرات Fe_3O_4 با پلی آلومینیوم کلرید (PACl) در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شده و به مدت ۵ دقیقه در انکوباتور تکان داده تا کاملاً هم زده شدند. سپس یک آهنربا در زیر مخلوط قرار داده شد تا لایه بالایی و نانو ذره از هم جدا شوند. سپس مواد جدا شده در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

۳-۲- آزمایش و برداشت ریزجلبک

به منظور ارزیابی کارایی برداشت، از روش‌های آزمایشی استاندارد جارتست[۱] استفاده شد. برداشت ریزجلبک با افزودن مستقیم منعقد کننده مغناطیسی Fe_3O_4/ PACl به محلول ریزجلبک انجام شد. غلظت‌های مختلفی از نانوذرات به بشر ۵۰ میلی‌لیتری وارد شده و به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۱۲۰دور بر دقیقه به هم زده شدند تا از اختلاط مناسب با ریزجلبک‌ها اطمینان حاصل شود. پس از آن، یک آهنربا برای جدا کردن نانوذرات از محلول ریزجلبک استفاده شد. به عنوان شاهد، نمونه‌ای از محلول ریزجلبک بدون منعقدکننده نیز مورد آزمایش قرار گرفت. تنظیم pH جلبک در محدوده ۱/۵-۱۱/۵ با استفاده از HCl یا NaOH مورد بررسی قرار گرفت. برداشت ریزجلبک با توجه به مقدار نانو ذره برحسب گرم در ۵۰ میلی‌لیتر بشر محاسبه می‌شود.

۴-۲- فرمول محاسبه بازده برداشت زیست توده

برای تعیین راندمان برداشت sorokiniana Chlorella.pa91، چگالی نوری سوسپانسیون میکروجلبک در طول موج ۶۸۰ نانومتر به دست آمد. در نهایت، راندمان برداشت فرآیند، از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$HE\% = \frac{OD_0 - OD_1}{OD_0} \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن، OD_0 جذب اولیه کشت ریزجلبک در طول موج ۶۸۰ نانومتر است و OD_1 جذب در همان طول موج مایع رویی است که پس از اعمال میدان مغناطیسی از لخته‌های ذرات ریزجلبک جدا می‌شود. مقادیر OD_0 و OD_1 با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۵-۲- طراحی آزمایش

روش‌شناسی سطح پاسخ یک رویکرد آماری و ریاضی است که برای تجزیه و تحلیل و بهینه‌سازی فرآیندها به کار می‌رود، زمانی که عوامل مختلف با یکدیگر تعامل دارند. در این پژوهش، طراحی آزمایش و مدل‌سازی با استفاده از نرم‌افزار Design Expert انجام شده است. با استفاده از روش شناسی سطح پاسخ[۲]، پژوهشگران می‌توانند آزمایش‌ها را طراحی کنند، داده‌ها را جمع‌آوری کنند و مدل‌های ریاضی را برای درک ارتباط بین متغیرهای ورودی (عوامل مستقل) و پاسخ خروجی (کارآیی برداشت) ارتقاء دهند. این روش به آن‌ها اجازه می‌دهد تا تأثیرگذارترین عوامل را شناسایی کنند و مقادیر بهینه‌ی آن‌ها را برای دستیابی به نتیجه‌ی مطلوب بهبود دهند. در این تحقیق، از طراحی مرکب مرکزی (CCD) همراه با RSM برای طراحی و مدل‌سازی متغیرهای تأثیرگذار استفاده شده است[۲۵]. زمان، غلظت نانوذرات کامپوزیتی و pH به عنوان سه پارامتر مستقل در طراحی CCD با توجه به پیش‌آزمایش‌ها و محدوده‌ی تغییرات هر متغیر مستقل مشخص شده‌اند.

[1] Jartest
[2] RSM

ACCEPTED MANUSCRIPT

جدول ۲ : محدوده متغییرات مستقل

Tabel 2. Range of independent variables

متغییر مستقل	حد پایین	حد بالا
زمان (دقیقه)	۱۵	۴۰
pH	۴	۹
غلظت نانو ذره (g/l)	۱/۵	۳/۵

۳- نتایج و بحث

۱-۳- برداشت ریزجلبک با استفاده از منعقدکننده مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

۱-۱-۳- جدول (۳) نتایج آزمایش های طراحی شده و کارایی حذف ریزجلبک‌ها با استفاده از لخته‌سازی ذرات مغناطیسی را نشان می‌دهد. این اطلاعات در مورد متغیر پاسخ، شرایط آزمایشی، و مقادیر بازده حذف مربوطه را ارائه می‌دهد. این داده‌ها امکان ارزیابی و مقایسه تنظیمات مختلف تجربی و تأثیر آن‌ها بر کارایی حذف ریزجلبک‌ها با استفاده از لخته‌سازی ذرات مغناطیسی را فراهم می‌کند. این طرح شامل ۲۰ آزمایش بود و بالاترین راندمان حذف ریزجلبک با ۸۸٪ در شرایط خاص به دست آمد. این شرایط شامل زمان برداشت به مدت ۴۰ دقیقه، مقدار pH ۴ و غلظت نانوذره (g/L) ۳/۵ بود. این یافته اثربخشی پارامترهای انتخاب شده را در دستیابی به سطح بالایی از راندمان حذف ریزجلبک با استفاده از روش لخته‌سازی ذرات مغناطیسی نشان می‌دهد. از طریق مقایسه نقاط مرکزی آزمایش‌های برداشت ریزجلبک با استفاده ترکیب نانوذرات آهن و منعقدکننده کاتیونی، افزایش قابل‌توجهی در راندمان برداشت مشاهده می‌شود. تقریبا ۹۰٪ در صورت ترکیب با منعقدکننده کاتیونی بهبود یافته است. این نشان می‌دهد که افزودن منعقدکننده کاتیونی یک اثر هم افزایی دارد، فرآیند کلی برداشت ریزجلبک‌ها را بهبود می‌بخشد و در نتیجه کارایی بالاتری دارد.

۲-۳- نتایج عددی RSM

جدول ۳ : نتایج راندمان برداشت ریزجلبک در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

Table 3. The results of microalgae harvesting efficiency in Fe_3O_4/PACl magnetic flocculation process

شماره آزمایش واحد	زمان (min)	pH -	غلظت Fe_3O_4/PACl g/L	راندمان برداشت ٪
۱	۴۰	۹	۳/۵	۶۹/۳
۲	۱۵	۹	۱/۵	۳۲/۶
۳	۲۷/۵	۶/۵	۲/۵	۵۳/۷
۴	۲۷/۵	۶/۵	۲/۵	۵۸/۷
۵	۲۷/۵	۶/۵	۲/۵	۵۶/۵
۶	۲۷/۵	۶/۵	۲/۵	۵۶/۷
۷	۴۰	۴	۳/۵	۸۸/۱
۸	۱۵	۴	۳/۵	۶۰/۸
۹	۲۷/۵	۱۱/۵	۲/۵	۵۳/۳
۱۰	۱۵	۴	۱/۵	۳۵/۳
۱۱	۲۷/۵	۶/۵	۲/۵	۵۵/۷
۱۲	۲۷/۵	۶/۵	۴/۵	۶۹/۱
۱۳	۲۷/۵	۶/۵	۰/۵	۲۲/۳

ACCEPTED MANUSCRIPT

ادامه جدول۳: نتایج راندمان برداشت ریزجلبک در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

Continued Table 3: Microalgae harvesting efficiency Fe_3O_4/PACl magnetic flocculation process

۱۴	۲۷/۵	۶/۵	۲/۵	۵۰/۷
۱۵	۱۵	۹	۳/۵	۴۶/۱
۱۶	۵۲/۵	۶/۵	۲/۵	۸۰/۳
۱۷	۴۰	۴	۱/۵	۶۶/۶
۱۸	۲,۵	۶/۵	۲/۵	۲۵/۸
۱۹	۴۰	۹	۱/۵	۴۹/۸
۲۰	۲۷/۵	۱/۵	۲/۵	۷۵/۸

۳-۳- مدل ریاضی و اعتبارسنجی آماری

بر اساس داده‌های ارائه شده در جدول (۱)، مدل چند جمله‌ای درجه دوم اصلاح شده بهترین تناسب برای رابطه بین پاسخ و متغیرهای یافت شده است. معادله کدگذاری شده که در رابطه (۱) ارائه شده است، امکان بهینه‌سازی پاسخ را با در نظر گرفتن سطوح متغیرها در شکل کدگذاری شده آن‌ها فراهم می‌کند. همچنین، معادله واقعی حاصل که در رابطه (۲) ارائه شده است، رابطه واقعی بین متغیرها و پاسخ را فراهم می‌کند و امکان بهینه‌سازی و تحلیل بیشتر را فراهم می‌کند. این معادلات نمایشی ریاضی از رابطه بین متغیرها و پاسخ ارائه می‌دهند و امکان تحلیل و بهینه‌سازی بیشتر فرآیند را فراهم می‌کنند.

معادله کدگذاری شده = (۲)

$$54.68+12.99\,X_1-6.12\,X_2+10.87\,X_3-2.24\,X_1X_2-0.25\,X_1X_3-1.75\,X_2X_3-0.157\,X^2_1+2.71\,X^2_2-2.034\,X^2_3$$

معادله واقعی = (۳)

$$-3.174\,X_1+1.51\,X_2-4.36\,X_3-0.0719\,X_1X_2-0.020\,X_1X_3-0.7\,X_2X_3-0.001\,X_1^2+0.43\,X_2^2-2.034\,X^2_3$$

در روابط داده شده، راندمان حذف ریزجلبک‌ها به صورت درصد پس از مدت زمان مشخصی بر حسب دقیقه بیان می‌شود. متغیرهای X_1، X_2، X_3 به ترتیب نشان‌دهنده زمان، pH و غلظت نانو ذرات کامپوزیتی هستند. این روابط بینش‌هایی را در مورد تأثیر زمان، pH و غلظت نانوذرات بر اثربخشی حذف ریزجلبک‌ها ارائه می‌دهد. معادله بر حسب فاکتورهای کدگذاری شده اجازه می‌دهد تا پیش‌بینی‌هایی در مورد پاسخ بر اساس سطوح خاص هر عامل انجام شود. مقادیر کد شده ۱+ و ۱- به ترتیب نشان دهنده سطوح بالا و پایین عوامل هستند. این معادله کدگذاری شده به ویژه برای تعیین تأثیر نسبی عوامل با مقایسه ضرایب مرتبط با هر عامل مفید است. ضرایب نشان دهنده جهت و میزان تأثیر هر عامل بر پاسخ است.

نتایج تحلیل واریانس، نشان می‌دهد که مدل درجه دوم اصلاح شده به طور موثری، فضای طراحی را نشان می‌دهد و تناسب خوبی برای داده ها فراهم می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی به اندازه کافی روابط بین متغیرها و پاسخ را نشان می‌دهد. مدل F مقدار ۶۱/۸۹ نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی از نظر آماری معنادار است. این به این معنی است که احتمال بسیار کمی (۰/۰۱%) وجود دارد که چنین مقدار F بزرگی می‌تواند به طور تصادفی رخ دهد، که نشان می‌دهد نتایج مدل معنی‌دار هستند و به دلیل تغییرات تصادفی نیستند. مقدار P- values کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که شرایط مدل قابل توجه است. مقدار آماری F این مدل بیانگر این است که جملات موجود در مدل تأثیر قابل توجهی بر پاسخ دارند. این کمک می‌کند تا اهمیت و ارتباط جملات در پیش‌بینی نتیجه مورد نظر تأیید شود. مقدار P-value عدم تناسب (۰/۵۴۷۰) نشان می‌دهد که مدل با خطای خالص از نظر آماری معنی‌دار نیست (۰/۵۴۷۰ > ۰,۰۰۰۱). بر اساس دلایل ارائه شده، مدل ریاضی توسعه‌یافته برای تعیین شرایط بهینه حذف ریزجلبک‌ها از پساب شهری، زمانی‌که نانوذره مغناطیسی آهن و منعقدکننده کاتیونی پلی آلومینیوم کلرید وجود دارند، مناسب است. این مدل بینش‌ها و پیش‌بینی های ارزشمندی را در مورد مؤثرترین پارامترها و سطوح مربوط به آنها برای دستیابی به حذف موثر ریزجلبک‌ها ارائه می‌کند.

ACCEPTED MANUSCRIPT

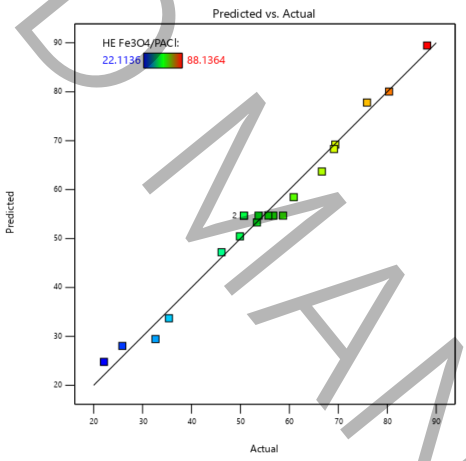
ACCEPTED MANUSCRIPT

دقت کافی[1] برای این طراحی ۲۸/۷۶۲ به دست آمده است این نشان می‌دهد که مدل مورد استفاده دارای سیگنال های کافی برای به تصویر کشیدن فضای طراحی است که اعتبار و دقت آن را نشان می‌دهد و چارچوبی قابل اعتماد برای درک و پیش‌بینی متغیر پاسخ در پارامترهای طراحی مشخص شده ارائه می‌کند.

مقدار ضریب تعیین برای این طرح، (R^2) ۰/۹۸۲۳ به دست آمده، نشان‌دهنده رابطه قوی بین متغیرهای مستقل و مقادیر پاسخ است. این مقدار R^2 بالا نشان می‌دهد که اکثریت تنوع در پاسخ را می‌توان با متغیرهای مستقل در مدل توضیح داد. نشان‌دهنده برازش خوب مدل با داده‌های تجربی است و اثربخشی مدل را در پیش‌بینی متغیر پاسخ نشان می‌دهد. مقدار Predicted R^2 (۰/۹۲۱۴) و R^2 Adjusted(۰/۹۶۶۵) می‌باشد که نشان می‌دهد اختلاف این دو کمتر از ۰/۲ است. مطابقت مدل دلالت بر این دارد که با نتایج تجربی مشاهده شده سازگار است و نمایش خوبی از داده ها ارائه می‌دهد. این نشان می‌دهد که مدل به طور دقیق روابط بین متغیرها و پاسخ را ضبط می‌کند و آن را به ابزاری قابل اعتماد برای پیش‌بینی و درک سیستم مورد مطالعه تبدیل می‌کند.

۴-۳- نتایج گرافیکی RSM در برداشت لخته‌ساز مغناطیسی

شکل (۲) ارائه شده مقایسه بین مقادیر پاسخ پیش‌بینی شده و مقادیر واقعی به دست آمده از آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. این نمودار به عنوان ابزاری برای ارزیابی تناسب کلی مدل ارائه شده عمل می‌کند. از شکل، مشهود است که مدل به طور دقیق کارایی حذف ریزجلبک را پیش‌بینی می‌کند، که همراستایی قوی با داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.



شکل ۲ : ارزیابی نتایج واقعی و پیش‌بینی‌های مدل در فرآیند انعقاد مغناطیسی برای حذف ریزجلبک

Fig 2. Evaluation of actual results and model predictions in magnetic flocculation process for microalgae removal

اثر مجزا هر متغیر بر برداشت ریزجلبک در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

در اشکال زیر هر نمودار انتقال، یک متغیر ارائه می‌شود در حالی که متغیرهای باقی مانده در نقطه مرکزی قرار می‌گیرند.

۱-۴-۳- اثر زمان در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

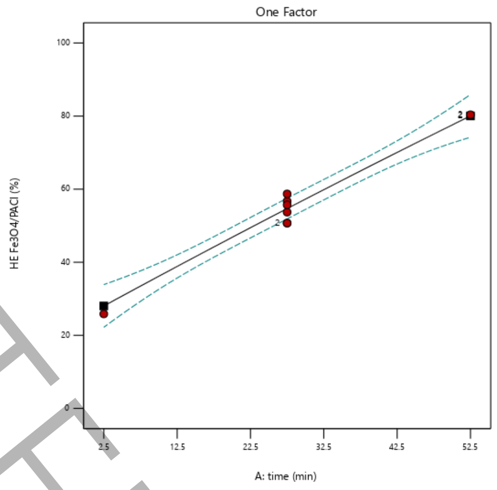
در معادله کدگذاری فرآیند انعقاد مغناطیسی، ضریب تغییرات زمان برداشت ۱۲/۹۹+ است که نشان می‌دهد زمان برداشت بیشترین تأثیر خطی را بر راندمان برداشت ریزجلبک‌ها در این فرآیند دارد. این نشان می‌دهد که افزایش زمان برداشت، تأثیر قابل توجهی بر کارایی برداشت ریزجلبک با استفاده از انعقاد مغناطیسی خواهد داشت.

مطابق شکل (۳) در شرایط ثابتی که pH ۶/۵ و غلظت g/L ۲/۵، راندمان برداشت ریزجلبک با افزایش زمان از ۲/۵ تا ۵۲/۵ دقیقه از ۲۲٪ به ۸۸٪ افزایش داشته است. بیشترین برداشت در زمان ۴۰ دقیقه برداشت تقریبا ۹۰٪ بدست آمده است.

---

[1] Adeq Precision

هنگامی که این آزمایش به صورت مجزا (با استفاده از نانوذره مغناطیسی) به کار می‌رود، شباهت زیادی به فرآیند انعقاد مغناطیسی دارد و در هر دو روش نشان می‌دهد که با گذشتن زمان راندمان حذف ریزجلبک از محیط کشت فاضلاب بیشتر خواهد شد و روند صعودی را نشان می‌دهد.



شکل۳ : اثر زمان در فرآیند انعقاد مغناطیسی

Fig 3. Effect of time in magnetic flocculation process

۲-۳-۴- اثر pH در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

نمودار ارائه شده در شکل (۴) اثر pH را بر راندمان برداشت ریزجلبک‌ها نشان می‌دهد، در حالی که زمان را در ۲۷/۵ دقیقه و مقدار نانومواد را در ۲/۵ g/L ثابت نگه می‌دارد. نتایج نشان می‌دهد که کاهش pH تاثیر مثبتی بر راندمان برداشت ریزجلبک دارد. به طور خاص، در اسیدی‌ترین مقدار pH (۱/۵) راندمان برداشت به ۷۵٪ می‌رسد، در حالی که در قلیایی‌ترین مقدار pH (۱۱/۵) به ۵۳٪ کاهش می‌یابد.

برداشت بهتر ریزجلبک‌ها در pH اسیدی را می‌توان به این دلیل نسبت داد که در شرایط اسیدی، بار سطحی سلول‌های ریزجلبک مثبت‌تر می‌شود. این بار مثبت برهمکنش‌های الکترواستاتیکی قوی‌تر با نانوذرات مغناطیسی با بار منفی (MNPs) که برای برداشت استفاده می‌شوند را تسهیل می‌کند. در نتیجه، MNP ها می‌توانند به طور موثری به سلول‌های ریزجلبک متصل شوند و آن‌ها را جمع آوری کنند که منجر به افزایش راندمان برداشت می‌شود. علاوه بر این، محیط اسیدی ممکن است خواص فیزیک وشیمیایی سطح سلول ریزجلبکی را نیز تغییر دهد و آن را پذیرای جذب و تجمع مغناطیسی توسط MNP ها کند. با این حال، توجه به این نکته مهم است که pH بهینه برای برداشت ممکن است بسته به گونه‌های ریزجلبکی خاص و نوع MNPs مورد استفاده متفاوت باشد [۲۶].

اثر افزایش pH اسیدی در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl را می‌توان به عوامل متعددی نسبت داد.

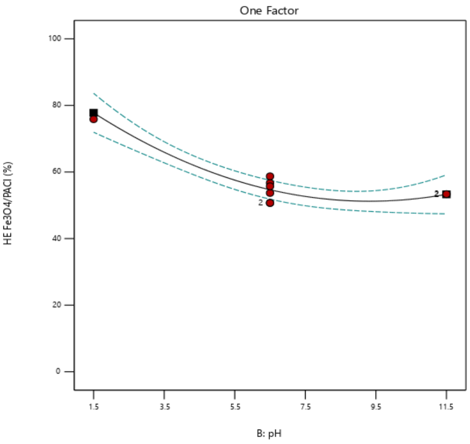
– در مقادیر pH پایین‌تر، بار سطحی نانوذرات Fe_3O_4 و PACl مثبت‌تر می‌شود. این بار مثبت افزایش یافته، خنثی‌سازی سلول‌های ریزجلبک با بار منفی را افزایش می‌دهد، نیروهای جذاب‌تر را تقویت می‌کند و منجر به بهبود انعقاد و تجمع می‌شود.

– کاهش pH به دلیل کاهش دافعه الکترواستاتیک بین نانوذرات و سلول‌های ریزجلبک، شرایط مساعدی را برای تشکیل دانه‌های بزرگ‌تر ایجاد می‌کند. این تجمع، ته نشین شدن و حذف ریزجلبک‌ها را از محیط کشت تسهیل می کند.

– شرایط pH در محدوده اسیدی یک پتانسیل زتا بهینه ایجاد می‌کند که به تثبیت سیستم نانوذرات-ریزجلبک کمک می‌کند. این پایداری باعث انعقاد کارآمد و راندمان حذف بالاتر می‌شود.

– شرایط pH اسیدی ممکن است بر برهمکنش‌های بین گروه‌های عملکردی سطحی نانوذرات و زیست‌مولکول‌ها بر روی سطوح سلولی ریزجلبک تأثیر بگذارد و بر فرآیند انعقاد تأثیر بیشتری بگذارد.

ACCEPTED MANUSCRIPT

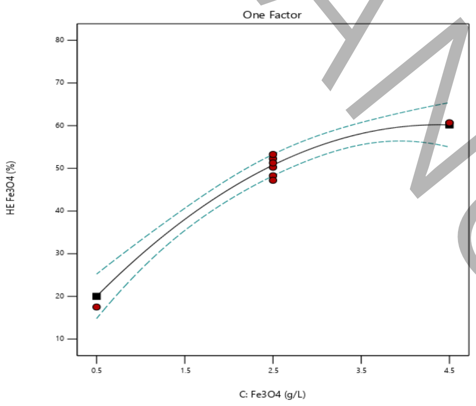


شکل ۴ : اثر pH در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

Fig 4. Effect of pH in Fe_3O_4/PACl magnetic flocculation process

۳-۴-۳- اثر غلظت نانو ذره در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

در در شرایط ثابت pH ۶/۵ و زمان ۲۷/۵ دقیقه، منحنی تأثیر غلظت Fe_3O_4/PACl بر حذف ریزجلبک‌ها با استفاده از فرآیند انعقاد مغناطیسی را نشان می‌دهد. با توجه به معادله کدگذاری شده به دست آمده از طرح RSM، غلظت Fe_3O_4 /PACl با ضریب خطی ۱۰/۸۷+ تأثیر قابل توجهی بر حذف ریزجلبک دارد. کمترین غلظت g/L ۰/۵باعث بازده ۲۲٪ شد، در حالی‌که بالاترین غلظت g/L ۴/۵ منجر به بازده ۶۸٪ در فرآیند برداشت ریزجلبک شد. مقدار لخته‌سازهای مورد استفاده در فرآیند برداشت ریزجلبک‌ها بسیار مهم است زیرا به طور قابل‌توجهی بر هزینه و کارایی فرآیند برای تولید محصولات زیستی در مقیاس بزرگ تأثیر می‌گذارد. اگر دوز فلوکولانت بیش از حد باشد، می‌تواند منجر به هزینه‌های غیر ضروری شود و حتی ممکن است روند برداشت را مختل کند. از سوی دیگر، دوز ناکافی فلوکولانت ممکن است منجر به راندمان برداشت کمتر شود. بنابراین، یافتن دوز بهینه لخته‌سازها برای اطمینان از مقرون به صرفه بودن و راندمان بالای برداشت ریزجلبک در کاربردهای صنعتی ضروری است.



شکل۵: اثر غلظت نانو ذره Fe_3O_4/PACl در فرآیند انعقاد مغناطیسی

Fig 5. The effect of Fe_3O_4/PACl nanoparticle concentration in magnetic flocculation process

بررسی تأثیرات متقابل متغیرها بر برداشت ریزجلبک

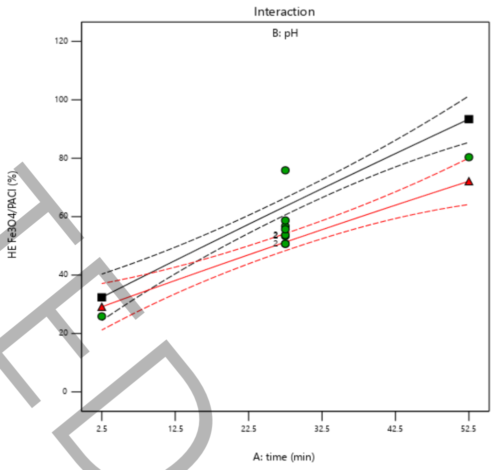
۴-۴-۳- اثر متقابل زمان و pH در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

برای درک اینکه چگونه پارامترهای مختلف بر حذف ریزجلبک‌ها از فاضلاب شهری با استفاده از انعقاد مغناطیسی تأثیر می‌گذارند، باید تعاملات بین این عوامل را شناسایی کرد و اثرات تقویت‌کننده یا کاهش‌دهنده آن‌ها بررسی شوند.

ACCEPTED MANUSCRIPT

شکل(۶) در شرایطی که غلظت Fe_3O_4/PACl، ۲/۵ g/L می‌باشد ترسیم شده است. با توجه به شکل در شرایط pH اسیدی، زمان به طور مثبت بر راندمان برداشت تأثیر می‌گذارد و اثر هم افزایی را نشان می‌دهد. می‌توان استنباط کرد که شرایط pH در طول فرآیند برداشت می‌تواند بر زمان مورد نیاز برای حذف موثر ریزجلبک‌ها تأثیر بگذارد.

با توجه به نمودار افزایش pH از ۱/۵ به ۱۱/۵ بر راندمان اثر کاهشی گذاشته است و هم‌چنین افزایش زمان از ۲/۵ تا ۵۲/۵ دقیقه بر روی راندمان حذف اثر افزایشی را نشان می‌دهد.

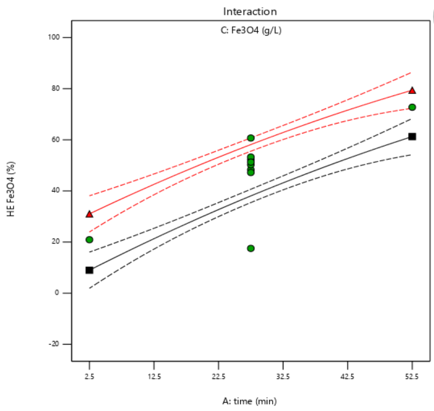


شکل۶ : اثر متقابل زمان و غلظت Fe_3O_4/PACl در فرآیند انعقاد مغناطیسی

Fig 6. Interaction effect of time and concentration of Fe_3O_4/PACl in magnetic flocculation process

۵-۴-۳- اثر متقابل زمان و غلظت نانو ذره در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

اثر متقابل زمان و غلظت Fe_3O_4/PACl در برداشت ریزجلبک به نحوه کار این دو عامل برای تأثیرگذاری بر کارایی فرآیند برداشت اشاره دارد. این بدان معناست که اثر ترکیبی زمان و غلظت نانوذرات بیش از مجموع اثرات فردی آن‌هاست. بازده حذف ریزجلبک‌ها ممکن است بسته به ترکیبات خاص زمان و سطوح غلظت Fe_3O_4/PACl متفاوت باشد شکل (۷) این رابطه را در شرایط pH ثابت ۶/۵ نشان می‌دهد. با توجه به ضریب مربوط در معادلات کدگذاری شده، اثر متقابل برداشت در فرآیند مغناطیسی و فرآیند لخته‌ساز مغناطیسی نشان‌دهنده اثر مثبت بوده است ولی برهمکنش زمان و غلظت Fe_3O_4/PACl مشخص است که اثر این برهمکنش بر راندمان حذف چندان قابل توجه نیست.



شکل۷: اثر متقابل زمان و غلظت Fe_3O_4/PACl در فرآیند انعقاد مغناطیسی

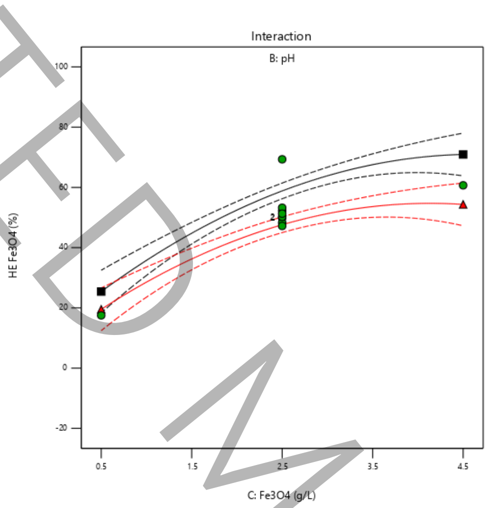
Fig 7. Interaction effect of time and concentration of Fe_3O_4/PACl in magnetic flocculation process

ACCEPTED MANUSCRIPT

۶-۴-۳- اثر متقابل pH و غلظت نانو ذره در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

شکل ۸ ارائه شده، نشان‌دهنده داده‌های به دست آمده در زمان ثابت ۲۷,۵ دقیقه است. زمانی که سطح pH اسیدی و غلظت نانوذرات بالا باشد، این دو عامل برهمکنش مثبتی دارند که منجر به هم‌افزایی در راندمان حذف ریزجلبک‌ها می‌شود. به عبارت دیگر، اثر ترکیبی pH اسیدی و غلظت بالای نانوذرات، کارایی کلی فرآیند را افزایش می‌دهد و منجر به حذف موثرتر ریزجلبک‌ها از محیط کشت می‌شود. افزایش غلظت از ۰/۵ تا ۴/۵ گرم در لیتر نشان داده است که بر راندمان حذف اثر مثبت دارد و از ۲۲٪ به ۶۹٪ رسیده است.

در مقادیر pH پایین‌تر، سلول‌های ریزجلبک ممکن است بار سطحی منفی‌تری داشته باشند، در حالی که مقادیر pH بالاتر می‌تواند منجر به بار سطحی مثبت‌تر روی نانوذرات شود. این تعامل جذب بین ذرات باردار مخالف را تسهیل می‌کند و به تجمع و انعقاد سلول های ریزجلبک کمک می‌کند. غلظت نانوذرات Fe_3O_4/PACl بر تعداد ذرات موجود برای برهمکنش با سلول‌های ریزجلبک تأثیر می گذارد.



شکل۸ : اثر همزمان pH و غلظت Fe_3O_4/PACl در فرآیند انعقاد مغناطیسی

Fig 8. Interaction effect of pH and Fe_3O_4/PACl concentration in magnetic flocculation process

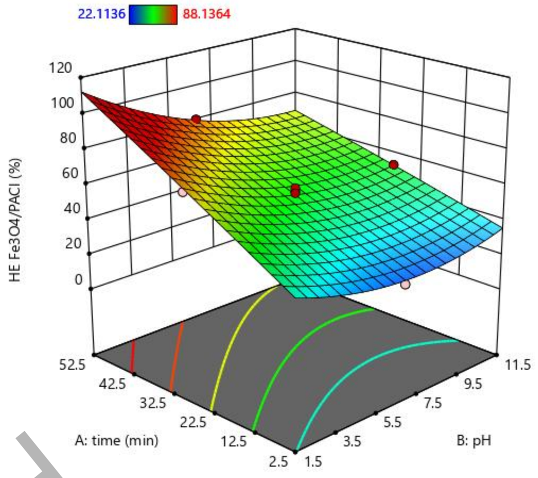
اثر ترکیبی متغییرها بر برداشت ریز جلبک

۳-۴-۷- اثر همزمان pH و زمان در فرآیند انعقاد مغناطیسی Fe_3O_4/PACl

نمودار پاسخ سطح سه بعدی، با غلظت ثابت نانوذرات Fe_3O_4/PACl برابر ۲/۵ g/L برهمکنش pH و زمان انجام فرآیند برای راندمان برداشت ریزجلبک *Chlorella sorokiniana pa.91* نمایش می‌دهد. نمودار نشان می‌دهد که راندمان برداشت در زمان‌های فرآیند بالاتر و سطوح pH پایین‌تر افزایش می‌یابد. شکل (۹) رابطه بین سطوح pH و راندمان حذف یک فرآیند خاص را نشان می‌دهد. در pH ۴ و در بازه زمانی ۱۵ دقیقه، راندمان حذف ۶۰ درصد ثبت شده است. با این حال، در pH ۹، در مدت زمان مشابه ۱۵ دقیقه، راندمان حذف به ۳۲٪ کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که و در سطوح pH اسیدی در مقایسه با سطوح pH قلیایی در بازه زمانی معین، راندمان حذف بالاتری دارد. بیشترین راندمان مربوط به غلظت ۳/۵ g/L در pH ۴ تقریبا ۹۰٪ می‌باشد.

افزایش مشاهده شده در راندمان برداشت در سطوح pH پایین با یافته‌های گوم و همکاران مطابقت دارد و نشان می‌دهد که در pH پایین‌تر، گونه با بار مثبت $Al(OH)_3$ توسط سلول‌های ریزجلبک که حامل بار منفی هستند جذب می‌شوند. این برهمکنش الکترواستاتیکی بین ذرات باردار مخالف به بهبود فرآیند برداشت کمک می‌کند. در سطوح pH ۱۰و ۱۲، وجود $Al(OH)_4^-$ باعث کاهش توانایی آن برای جذب روی سلول های ریزجلبک می‌شود [۲۷].

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل۹ : اثر همزمان pH و زمان بر راندمان برداشت ریزجلبک در فرآیند انعقاد مغناطیسی

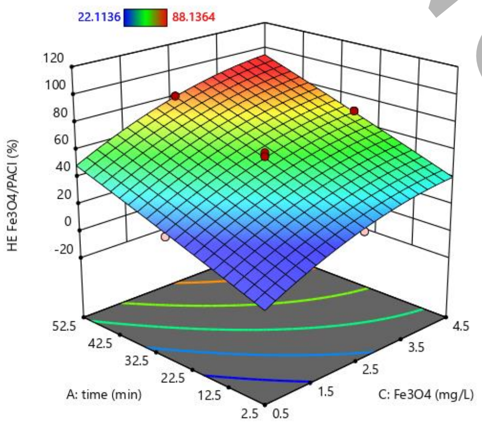
Fig 9. Simultaneous effect of pH and time on microalgae harvesting efficiency in magnetic flocculation process

۳-۴-۸- اثر همزمان زمان و غلظت Fe_3O_4/PACl

شکل (۱۰) اثر همزمان زمان و غلظت Fe_3O_4/PACl بر برداشت ریزجلبک *Chlorella sorokiniana pa.91* از طریق انعقاد مغناطیسی در شرایط ثابت pH ۶/۵ مورد بحث قرار می‌دهد. روند تغییرات راندمان حذف مشابه موارد قبلی، با زمان پردازش طولانی‌تر و غلظت نانوذرات بالاتر افزایش می‌یابد. در تمام حالات، مدت زمان برداشت تأثیر مفیدی بر راندمان حذف دارد. با این وجود بیشترین راندمان حذف در زمان ۴۰ دقیقه و غلظت g/L ۳/۵ و کمترین راندمان در مدت زمان ۲۷/۵دقیقه و غلظت g/L ۰/۵ مشاهده شده است.

با این حال، در حضور از لخته‌ساز مغناطیسی Fe_3O_4/PACl، راندمان برداشت در شرایط مشابه به ۹۰٪ افزایش یافت. این افزایش کارایی، همانطور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، تأثیر مفید استفاده از لخته‌ساز مغناطیسی Fe_3O_4/PACl را نشان می‌دهد که منجر به راندمان بالاتر برداشت ریزجلبک در مقایسه با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 به تنهایی می‌شود.

با افزایش مدت زمان و غلظت نانوذرات، این دو پارامتر یک برهمکنش هم‌افزایی از خود نشان دادند و متقابلا تأثیر یکدیگر را تقویت کردند. اثر ترکیبی زمان طولانی و غلظت بالاتر نانوذرات منجر به افزایش کلی در کارایی و اثربخشی فرآیند مورد بررسی شد. تأثیر همزمان این عوامل به تأثیر مثبت معنادارتری بر نتیجه مطلوب کمک می‌کند که منجر به بهبود عملکرد و نتایج بهتر می‌شود.



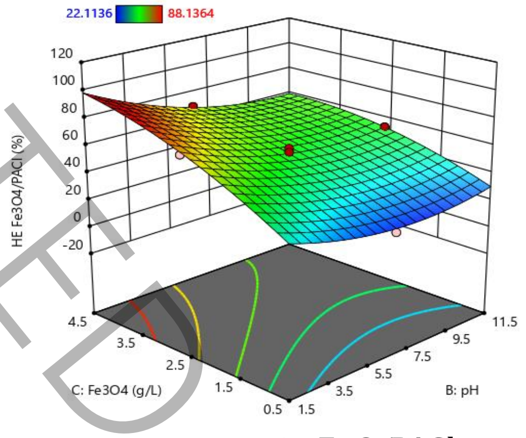
شکل۱۰ : اثر همزمان زمان و غلظت Fe_3O_4/PACl بر راندمان برداشت ریزجلبک در فرآیند انعقاد مغناطیسی

Fig 10. Simultaneous effect of time and concentration of Fe_3O_4/PACl on microalgae harvesting efficiency in magnetic flocculation process

ACCEPTED MANUSCRIPT

۳-۴-۹- اثر همزمان pH و غلظت Fe_3O_4/PACl

شکل (۱۱) تاثیر تغییرات همزمان pH و غلظت Fe_3O_4/PACl بر راندمان برداشت ریزجلبک در فرآیند انعقاد مغناطیسی در شرایط ثابت، زمان ۲۷/۵ دقیقه نمایش داده شده است. از شکل نمایان است زمانیکه pH اسیدی‌تر، منجر به راندمان بهتر برداشت می‌شود. بیشترین راندمان حذف در pH ۴ و غلظت g/L ۳/۵ برابر ۸۸٪ و کمترین بازده برداشت در pH ۶/۵ و غلظت g/L ۰/۵، ۲۲٪ اتفاق می‌افتد. به طور خلاصه، اثر همزمان pH و غلظت نانوذرات در برداشت ریزجلبک می‌تواند قابل توجه باشد. کاهش pH می‌تواند راندمان برداشت را افزایش دهد و افزایش غلظت نانو ذرات می‌تواند کارایی برداشت را بهبود بخشد.



شکل۱۱ : اثر همزمان pH و غلظت Fe_3O_4/PACl بر راندمان برداشت ریزجلبک در فرآیند انعقاد مغناطیسی

Fig 11. Simultaneous effect of pH and Fe_3O_4/PACl concentration on microalgae harvesting efficiency in magnetic process flocculation

۳-۵- شرایط بهینه متغیرها جهت برداشت ریزجلبک Chlorella sorokiniana pa.91

در فرآیند بهینه‌سازی عددی، اهداف خاصی برای هر متغیر تعیین می‌شود تا تاثیر آن بر کارایی برداشت ریزجلبک ها ارزیابی شود. هدف اصلی بهبود راندمان حذف در طول زمان و همزمان کاهش غلظت نانوذرات در فرآیند است. استفاده از روش سطح پاسخ (RSM)، شرایط بهینه برای برداشت ریزجلبک *Chlorella sorokiniana pa.91* با استفاده از Fe_3O_4/PACl شامل pH اسیدی ۴، غلظت نانوذرات ۳/۵ گرم در لیتر و زمان برداشت ۴۰ دقیقه تعیین شد که منجر به راندمان ≥۸۹٪ این شرایط به عنوان موثرترین روش برای دستیابی به سطح بالایی از راندمان حذف ریزجلبک توصیه می‌شود.

۳-۶- نتایج آزمایشگاهی برداشت ریزجلبک

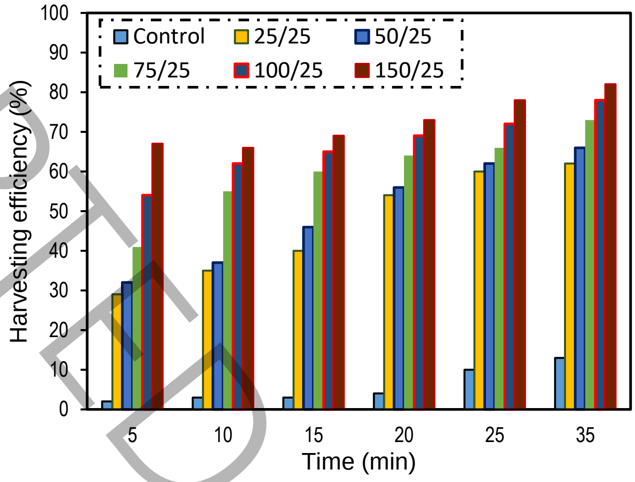
برای مطالعه فرآیند برداشت ریزجلبک Chlorella sorokiniana pa.91 با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 و لخته‌ساز مغناطیسی Fe_3O_4/PACl، چندین پارامتر مستقل قبل از انجام آزمایش روش پاسخ سطحی بررسی شد. این آزمایش بر روی سه عامل کلیدی تمرکز داشت: زمان، pH و غلظت نانوذرات.

برداشت ریزجلبک با استفاده از ترکیبی از نانوذرات Fe_3O_4 و یک منعقدکننده کاتیونی به نام PACl انجام شد. منعقدکننده PACl در مقدار از پیش تعیین شده و ثابت همراه با نانوذرات Fe_3O_4 برای تسهیل برداشت ریزجلبک‌ها اضافه شد. مقدار PACl برابر با ۲۵ میلی‌گرم ثابت در نظر گرفته شد. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود با افزایش مقدار منعقدکننده برداشت صعودی است. با افزایش زمان تا ۳۵ دقیقه و غلظت برداشت PACl/Fe_3O_4 (۱۵۰/۲۵) میلی‌گرم در لیتر به ۸۲٪ رسیده است.

استفاده از کلرید پلی آلومینیوم، یک منعقدکننده کاتیونی، در برداشت ریزجلبک‌ها می‌تواند زمان برداشت را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. PACl به عنوان یک لخته‌کننده عمل می‌کند، به این معنی که به تجمع سلول‌های ریزجلبک کمک می‌کند و باعث می‌شود آن‌ها به هم نزدیک شوند و توده‌های بزرگتری تشکیل دهند. این فرآیند تجمع در برداشت ریزجلبک‌ها بسیار مهم است زیرا امکان

ACCEPTED MANUSCRIPT

جداسازی آسان‌تر و سریع‌تر سلول‌ها از محیط کشت مایع را فراهم می‌کند. سرعت ته‌نشینی سریع به دلیل وجود PACl زمان کلی برداشت را کاهش می‌دهد. در روش‌های برداشت مرسوم بدون لخته‌ساز، ممکن است زمان بیشتری طول بکشد تا سلول‌های ریزجلبک به طور طبیعی ته نشین شوند که منجر به فرآیند برداشت زمان‌بر می‌شود. استفاده از PACl نه تنها زمان برداشت را بهبود می‌بخشد، بلکه کارایی کلی فرآیند برداشت ریزجلبک را نیز افزایش می‌دهد. جداسازی سلول‌های ریزجلبک در مدت زمان کوتاه‌تری را امکان‌پذیر می‌سازد و به بازده بالاتر و کاهش هزینه‌های عملیاتی مرتبط با برداشت کمک می‌کند. علاوه بر این، زمان برداشت سریع‌تر، قرار گرفتن ریزجلبک‌ها در شرایط نامطلوب را کاهش می‌دهد و باعث افزایش زنده‌مانی آن‌ها و حفظ کیفیت زیست توده برداشت شده می‌شود.



شکل۱۲: بررسی اثر غلظت نانو ذره Fe_3O_4/PACl و زمان در برداشت ریزجلبک Chlorella sorokiniana pa.91

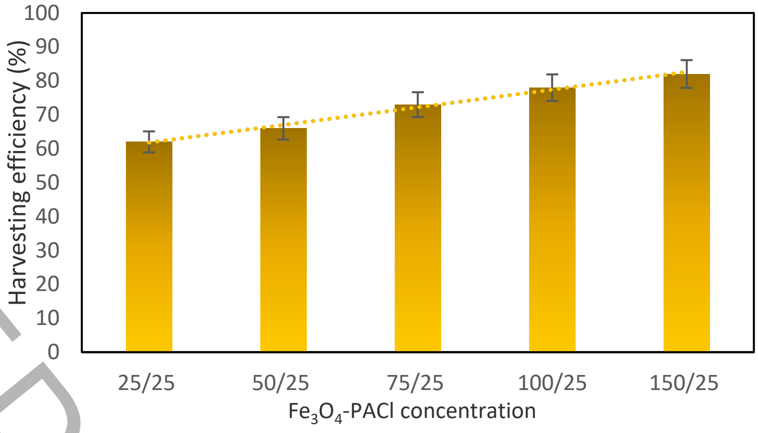
Fig 12. Investigating the effect of Fe_3O_4/PACl nanoparticles and time on harvesting microalgae Chlorella sorokiniana pa.91

شکل (۱۳) تاثیر دوز لخته ساز مغناطیسی را بر راندمان برداشت ارائه می‌دهد. با افزایش دوز اثر برداشت ریزجلبک صعودی خواهد شد. در غلظت ۲۵/۲۵ از Fe_3O_4/PACl راندمان ۶۳٪ و در غلظت ۱۵۰/۲۵ راندمان به ۸۲٪ رسید.

هنگامی که دوز بیشتری از منعقدکننده کاتیونی به کشت ریزجلبک اضافه می‌شود، بارهای منفی بیشتری را در سطح سلول های ریزجلبک خنثی می‌کند. این افزایش خنثی سازی باعث ایجاد نیروهای جاذبه قوی تر بین سلول‌ها می‌شود که منجر به لخته‌ها یا دانه های بزرگتر و متراکم تر می‌شود. در نتیجه، سرعت ته‌نشینی سلول‌های ریزجلبک سریع‌تر می‌شود و آن‌ها با سرعت بیشتری در کف محیط کشت می‌نشینند. با این حال، یک دوز بهینه برای منعقدکننده کاتیونی وجود دارد که فراتر از آن افزودن منعقدکننده بیشتر ممکن است باعث بهبود بیشتر در راندمان برداشت نشود. در برخی موارد، دوز بیش از حد منعقدکننده حتی ممکن است تأثیر منفی داشته باشد، باعث تجمع بیش از حد و مانع از فرآیند جداسازی شود. این می‌تواند منجر به مشکلاتی در به دست آوردن مایع رویی شفاف شود و باقیمانده های منعقدکننده بیش از حد ممکن است بر کیفیت زیست توده ریز جلبک های برداشت شده تأثیر منفی بگذارد.

پلیمرهای کاتیونی دارای گروه هایی با بار مثبت هستند که می‌توانند با سطوح دارای بار منفی سلول های ریزجلبک تعامل داشته باشند. هنگامی که این پلیمرهای کاتیونی وارد محیط کشت می‌شوند، پل‌هایی را بین سلول‌های ریزجلبک ایجاد می‌کنند. این فرآیند تجمع به ته‌نشین شدن سلول‌های ریزجلبک کمک می‌کند و جداسازی آن‌ها از محیط کشت را در طول فرآیند برداشت آسان‌تر می‌کند. استفاده از یک پلیمر کاتیونی در برداشت ریزجلبک یک رویکرد مقرون به صرفه و سازگار با محیط‌زیست در نظر گرفته می‌شود. این نیاز به مقادیر بیش از حد مواد شیمیایی و روش‌های انرژی‌بر را کاهش می‌دهد و به تولید زیست‌توده ریزجلبک‌های پایدارتر و کارآمدتر کمک می‌کند. در نتیجه، پلیمرهای کاتیونی به عنوان ابزاری موثر در کشت و برداشت ریزجلبک‌ها در مقیاس بزرگ برای کاربردهای مختلف در صنایعی مانند مواد غذایی، دارویی، سوخت‌های زیستی و تصفیه فاضلاب مورد توجه قرار گرفته‌اند.

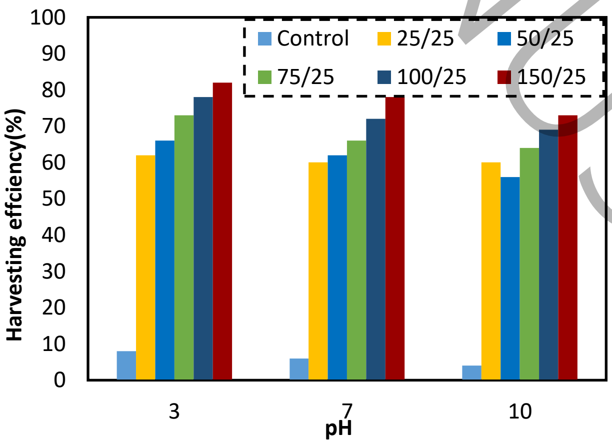
ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۱۳ : اثر غلظت لخته ساز مغناطیسیدر راندمان برداشت

Fig 13. The effect of magnetic flocculant concentration on harvesting efficiency

منعقدکننده کاتیونی، کلرید پلی آلومینیوم، بارهای مثبت را روی سطح خود حمل می‌کنند. هنگامی که به محیط کشت ریزجلبک اضافه می‌شود، این ذرات منعقدکننده با بار مثبت می‌توانند با سلول های ریزجلبک با بار منفی تعامل داشته باشند. این فعل و انفعال منجر به تشکیل توده‌ها یا لخته‌های بزرگ‌تر می‌شود، زیرا بارهای مخالف سلول‌های ریزجلبک را جذب و به هم متصل می‌کنند. در این نوع ریزجلبک pH اسیدی، نقش مهمی در ارتقای کارایی برداشت ریزجلبک ایفا می‌کند. در یک محیط اسیدی، یون‌های H^+ فراوانی وجود دارد، با گذشت زمان، سلول‌های ریزجلبک در محدوده pH اسیدی فرصت بیشتری برای تماس و جذب این یون های H^+ دارند. این فرآیند بارهای سطحی سلول های ریزجلبک را خنثی می‌کند و دافعه الکترواستاتیک آن‌ها را از یکدیگر کاهش می‌دهد. با کاهش دافعه الکترواستاتیکی، سلول‌های ریزجلبک به احتمال زیاد تجمع می‌یابند. در نتیجه، راندمان برداشت افزایش می‌یابد زیرا لخته‌های بزرگ‌تر در مقایسه با سلول‌های ریزجلبک منفرد، راحت‌تر از محیط کشت جدا می‌شوند. ترکیب بارهای سطحی مثبت منعقدکننده کاتیونی با کاهش دافعه الکترواستاتیکی به دلیل pH اسیدی، یک اثر هم‌افزایی ایجاد می‌کند. این فعل و انفعالات افزودنی تجمع سلول های ریزجلبک را افزایش می‌دهد و منجر به برداشت کارآمدتر و موثرتر می‌شود. به طور کلی، ترکیب منعقدکننده کاتیونی و pH اسیدی شرایط مطلوبی را برای تشکیل لخته‌های بزرگ‌تر فراهم می‌کند، فرآیند جداسازی را ساده می‌کند و کارایی کلی برداشت ریزجلبک ها را بهبود می‌بخشد



شکل ۱۴ : اثر pH مغناطیسیدر راندمان برداشت

Fig 14. Effect of magnetic pH on harvesting efficiency

ACCEPTED MANUSCRIPT

۳-۷ مقایسه کارایی برداشت ریزجلبک با انواع نانو ذره مغناطیسی

ذرات مغناطیسی با اندازه نانومتر و میکرومتر مجهز به اجزای سطحی بار مثبت، با برهمکنش الکترواستاتیکی بین ریزجلبک‌های بار منفی در کشت، تجمع ایجاد می‌کنند. برای جداسازی مغناطیسی، مواد توسط نیروی آهنربای خارجی به دلیل حرکت پارامغناطیس ذاتی به جای رسوب گرانشی در لخته‌سازی معمولی جدا می‌شوند. استفاده از منعقدکننده مغناطیسی برای برداشت ریزجلبک‌ها به دهه ۱۹۷۰ برمی‌گردد، زمانی که مردم برای حذف جلبک‌های مضر از آب شیرین یا آب دریا از حل کاتیون اوتروفی دریاچه استفاده کردند. همانطور که تولید بیودیزل توسط ریزجلبک‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است، تمرکز مغناطیسی به طور فزاینده‌ای برای جداسازی و بازیابی ریزجلبک‌های حاوی چربی برای تولید بیودیزل اعمال شد [۲۸]. ذرات مغناطیسی ایده آل دارای خواص مناسب از جمله برداشت کارآمد، قابلیت استفاده مجدد، پایداری و کم هزینه هستند. در این راستا، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (MNPs) به دلیل سطح ویژه و فوق پارامغناطیس به طور گسترده‌ای برای برداشت ریزجلبک‌ها استفاده شدند [۲۹]. MNP ها معمولا به صورت تک یا ترکیبی استفاده می‌شوند. جدول مقایسه‌ای (جدول۴) عملکرد نانو ذره مغناطیسی مختلف را در فرآیند برداشت ریزجلبک در مرور ادبیات مطالعه شده ارائه می‌دهد. لازم به ذکر است که تنوع این نتایج به عوامل متعددی مانند انواع لخته‌سازها، گونه‌های ریزجلبک‌ها و شرایط آزمایشی بستگی دارد.

جدول۴: عملکرد ذرات مغناطیسی مختلف در بازیابی ریزجلبک ها

Table 4: Performance of different magnetic particles in the recovery of microalgae

منبع	راندمان برداشت(٪)	مقدار ماده	ریزجلبک	نانو ذره مغناطیسی
[۹]	۹۰<	۱۰ g/L	*C. vulgaris*	Bare Fe_3O_4
	۹۰<	۲/۵ g/L	*C. vulgaris*	$Y_3Fe_5O_{12}$
[۲۰]	۹۵	۲۰۰mg/L	*C. zofngiensis*	Fe_3O_4-PEI
	۹۷	۲۰۰mg/L	*C.vulgaris*	Fe_3O_4-PEI
	۹۰	۲۰۰mg/L	*C. sorokiniana*	Fe_3O_4-PEI
	۹۷	۲۰۰mg/L	*C. ellipsoidea*	Fe_3O_4-PEI
	۶۸	۲۰۰mg/L	*B. braunii*	Fe_3O_4-PEI
[۳۰]	۹۰	۵ g/L	*C. vulgaris*	Fe_3O_4@Q-PP
[۳۱]	۹۳	۲۰ g/L	*C. vulgaris*	Fe_3O_4-PP
[۳۲]	۹۰	۶۰۰mg/L	*C. pyrenoidosa*	Fe_3O_4
	۸۵	۵۰۰mg/L	*C. minutissima*	Fe_3O_4
[۳۳]	۹۵	۲۰۰mg/L	*Chlorella sp*	Fe_3O_4@Arginine

۳-۸ آنالیز اقتصادی

تحقیق در مورد استفاده از MNPs برای برداشت ریزجلبک هنوز در مرحله آزمایشگاهی است. MNP ها پتانسیل بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند زیرا می‌توانند به طور موثر سلول‌های ریزجلبکی را در زمان نسبتاً کوتاهی بازیابی کنند. هزینه یکی‌دیگر از چالش‌های بزرگ برداشت ریزجلبک، در مقایس تجاری می‌باشد. در میان چندین روش برداشت، لخته‌سازی مغناطیسی دارای مزایای عملکرد متوسط، صرفه جویی در انرژی و جداسازی سریع را ارائه می‌دهد. برای اعمال لخته‌سازی مغناطیسی برای برداشت ریزجلبک‌ها در اجرا،

ACCEPTED MANUSCRIPT

هزینه عملیاتی ممکن است باعث نگرانی‌هایی شود. دو جنبه اصلی وجود دارد که باید برای تجزیه و تحلیل هزینه برداشت مغناطیسی ریزجلبک‌ها در نظر گرفته شود، مصرف مواد پوشش Fe_3O_4 و مصرف انرژی برای لخته‌سازی می‌باشد. مطالعه حاضر ثابت کرد که نانو ذرات مغناطیسی نیز عملکرد خوبی در برداشت جلبک دارند و فعال‌سازی مجدد آن‌ها برای کاهش بیشتر هزینه‌های قابل اجرا آسان‌تر است. بنابراین، نانو ذرات اصلاح شده سطح عملکرد خوبی در برداشت مغناطیسی داشتند، اما مقرون به صرفه بودن آن‌ها در کاربردهای صنعتی به تجزیه و تحلیل بیشتر برای ارزیابی امکان‌سنجی آن‌ها در عمل نیاز دارد. به منظور مقایسه بیشتر روش‌های مختلف لخته‌سازی از نظر تأثیر بر هزینه برداشت، ارزیابی اقتصادی اولیه برای برآورد هزینه کل لخته‌سازی مورد نیاز برای برداشت ریزجلبک *Chlorella sorokiniana pa.91* انجام شده است. هزینه کلی مواد آزمایشی برای سنتز نانو ماده کامپوزیتی شامل: نمک‌های کلرید آهن چهار ظرفیتی و کلرید آهن شش ظرفیتی به ازای هر ۱۰ کیلوگرم به ترتیب برابر با ۱۹۰ هزار تومن و۱۳۰ هزار تومن از طرفی پلیمر PACl به مقدار ۵ گرم برابر با ۳۲۰هزار تومن و هزینه ۱۰۰ سی‌سی آمونیاک (۲۵درصد وزنی) ۱۲۰ هزار تومن بوده است تقریبا کل هزینه برای برداشت ۱ گرم زیست توده در مقیاس آزمایشگاهی برابر با ۷۰۰ هزار تومن تخمین زده شد. با بررسی هزینه کل مقایسه روش‌های مختلف برای برداشت ریزجلبک با لخته‌سازی مغناطیسی (Fe_3O_4/PACl) و همچنین مقایسه با مواد دیگر که پیش از انجام آزمایش بسیار کمتر می‌باشد به طور مثال برای هزینه تهیه مواد مانند کیتوسان به مقدار ۱۰گرم، ۱۳۰۰۰۰۰هزار تومن و پلیمر PEI، ۵ سی‌سی برابر با ۱۲۰۰۰۰۰هزار تومان گزارش شده است که PACl به عنوان یک ماده پوششی نسبتا کم هزینه با Fe_3O_4 توصیه می‌شود که برای لخته‌سازی مغناطیسی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. هزینه‌های کمتر این مطالعات عمدتا به دلیل آماده‌سازی ساده و هزینه کم مواد مغناطیسی است. با این حال، نانو نانو ذره مغناطیسی Fe_3O_4 مورد استفاده در این مطالعه قابل بازیافت می‌باشد که بر کاهش هزینه برداشت تاثیر زیادی دارد. در مقایسه با دیگر روش‌های برداشت که در تحقیقات دیگر گزارش شده است به طور مثال روش سانتریفیوژ، گران قیمت می‌باشد و نیاز به انرژی بالا دارد و احتمال آسیب سلولی در اثر نیروهای برشی بالا می‌باشد و روش فیلتراسیون احتمال رسوب و گرفتگی، هزینه‌های عملیاتی را افزایش می‌دهد و غشاها باید به طور منظم تمیز شوند. تحلیل هزینه کلی شامل در نظر گرفتن سرمایه گذاری سرمایه، هزینه‌های عملیاتی، تعمیر و نگهداری، نیروی کار و مقیاس‌پذیری است. به طور خلاصه، تحقیقات در مورد برداشت در مقیاس بزرگ ریزجلبک‌ها توسط MNP ها و ارزیابی خطرات زیست محیطی بالقوه کمیاب است و این موارد هنوز نیاز به مطالعه دارند.

۴- نتیجه‌گیری

دراین مطالعه تاثیر سه متغیر مستقل غلظت نانومواد، زمان برداشت و pH بر روی ریزجلبک *Chlorella sorokiniana.pa91* با استفاده از نانوذرات مختلف بر پایه Fe_3O_4/PACl به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های مطالعه ما نشان داد که روش لخته‌ساز مغناطیسی برای برداشت و جداسازی ریزجلبک‌ها از محیط کشت بسیار مؤثر است و آن را به یک رویکرد ارزشمند برای کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند. نانوذرات Fe_3O_4/PACl به دلیل خواص مغناطیسی خود توانایی قابل توجهی در دستیابی به بازده بالا نشان دادند. این آزمایش اثرات فردی هر متغیر، تعاملات آن‌ها و اثرات ترکیبی آن‌ها را بررسی کرد. نتایج هر دو مدل با یافته های آزمایشگاهی همسو بود. نتایج نشان داد با افزایش زمان و غلظت نانو ذرات و کاهش pH راندمان جداسازی به طور قابل توجهی افزایش یافته است. هدف اصلی تعیین شرایط بهینه غلظت نانومواد، زمان برداشت و pH با استفاده از نرم افزار Design Expert بود. بر این اساس برای دستیابی به بازده ۹۰٪ نتایج نشان داد که در محیط اسیدی pH ۴، زمان ۴۰ دقیقه و غلظت ۰/۰۷۵ /۳/۵ گرم در لیتر می‌باشد و کمترین راندمان ۲۲ درصد در pH ۶/۵ با غلظت نانوذرات ۰/۰۷۵ /۰/۵ گرم در لیتر مشاهده شده است.

ACCEPTED MANUSCRIPT

۵- مراجع

[1] L. Xu, C. Guo, F. Wang, S. Zheng, C.-Z. Liu, A simple and rapid harvesting method for microalgae by in situ magnetic separation, Bioresource technology, 102(21) (2011) 10047-10051.
[2] Z.T. Khanzada, S. Övez, Microalgae as a sustainable biological system for improving leachate quality, Energy, 140 (2017) 757-765.
[3] C. Tang, X. Gao, D. Hu, D. Dai, M. Qv, D. Liu, L. Zhu, Nutrient removal and lipid production by the co-cultivation of Chlorella vulgaris and Scenedesmus dimorphus in landfill leachate diluted with recycled harvesting water, Bioresource Technology, 369 (2023) 128496.
[4] X. Quan, R. Hu, H. Chang, X. Tang, X. Huang, C. Cheng, N. Zhong, L. Yang, Enhancing microalgae growth and landfill leachate treatment through ozonization, Journal of Cleaner Production, 248 (2020) 119182.
[5] J. Adewumi, F.O. Ajibade, The pollution effects of indiscriminate disposal of wastewater on soil in semi-urban area, Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 19(3) (2015) 412-419.
[6] B. Shahi Khalaf Ansar, E. Kavusi, Z. Dehghanian, J. Pandey, B. Asgari Lajayer, G.W. Price, T. Astatkie, Removal of organic and inorganic contaminants from the air, soil, and water by algae, Environmental Science and Pollution Research, (2022) 1-29.
[7] A.K. Patel, P. Kumar, C.-W. Chen, V.S. Tambat, T.-B. Nguyen, C.-Y. Hou, J.-S. Chang, C.-D. Dong, R.R. Singhania, Nano magnetite assisted flocculation for efficient harvesting of lutein and lipid producing microalgae biomass, Bioresource technology, 363 (2022) 128009.
[8] S.M. Shaikh, M.K. Hassan, M.S. Nasser, S. Sayadi, A.I. Ayesh, V. Vasagar, A comprehensive review on harvesting of microalgae using Polyacrylamide-Based Flocculants: Potentials and challenges, Separation and Purification Technology, 277 (2021) 119508.
[9] L.-D. Zhu, E. Hiltunen, Z. Li, Using magnetic materials to harvest microalgal biomass: evaluation of harvesting and detachment efficiency, Environmental technology, 40(8) (2019) 1006-1012.
[10] A. Ortiz, M.J. García-Galán, J. García, R. Diez-Montero, Optimization and operation of a demonstrative full scale microalgae harvesting unit based on coagulation, flocculation and sedimentation, Separation and Purification Technology, 259 (2021) 118171.
[11] M.G. Savvidou, M.M. Dardavila, I. Georgiopoulou, V. Louli, H. Stamatis, D. Kekos, E. Voutsas, Optimization of microalga Chlorella vulgaris magnetic harvesting, Nanomaterials, 11(6) (2021) 1614.
[12] S. Li, T. Hu, Y. Xu, J. Wang, R. Chu, Z. Yin, F. Mo, L. Zhu, A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: mechanisms, performances, influencing factors and perspectives, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 131 (2020) 110005.
[13] A. Pugazhendhi, S. Shobana, P. Bakonyi, N. Nemestóthy, A. Xia, G. Kumar, A review on chemical mechanism of microalgae flocculation via polymers, Biotechnology Reports, 21 (2019) e00302.
[14] C.N. Ogbonna, E.G. Nwoba, Bio-based flocculants for sustainable harvesting of microalgae for biofuel production. A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 139 (2021) 110690.
[15] F. Wang, C. Guo, H.Z. Liu, C.Z. Liu, Immobilization of Pycnoporus sanguineus laccase by metal affinity adsorption on magnetic chelator particles, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 83(1) (2008) 97-104.
[16] J.Y. Seo, K. Lee, R. Praveenkumar, B. Kim, S.Y. Lee, Y.-K. Oh, S.B. Park, Tri-functionality of Fe3O4-embedded carbon microparticles in microalgae harvesting, Chemical Engineering Journal, 280 (2015) 206-214.
[17] Y. Fu, F. Hu, H. Li, L. Cui, G. Qian, D. Zhang, Y. Xu, Application and mechanisms of microalgae harvesting by magnetic nanoparticles (MNPs), Separation and Purification Technology, 265 (2021) 118519.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[18] S.-M. Taghizadeh, A. Berenjian, K.W. Chew, P.L. Show, H.F. Mohd Zaid, H. Ramezani, Y. Ghasemi, M.J. Raee, A. Ebrahiminezhad, Impact of magnetic immobilization on the cell physiology of green unicellular algae Chlorella vulgaris, Bioengineered, 11(1) (2020) 141-153.
[19] Z. Yin, L. Zhang, D. Hu, S. Li, R. Chu, C. Liu, Y. Lv, J. Bao, M. Xiang, L. Zhu, Biocompatible magnetic flocculant for efficient harvesting of microalgal cells: Isotherms, mechanisms and water recycling, Separation and Purification Technology, 279 (2021) 119679.
[20] K. Gerulová, A. Bartošová, L. Blinová, K. Bártová, M. Dománková, Z. Garaiová, M. Palcut, Magnetic Fe3O4-polyethyleneimine nanocomposites for efficient harvesting of Chlorella zofingiensis, Chlorella vulgaris, Chlorella sorokiniana, Chlorella ellipsoidea and Botryococcus braunii, Algal research, 33 (2018) 165-172.
[21] J.Y. Seo, R. Praveenkumar, B. Kim, J.-C. Seo, J.-Y. Park, J.-G. Na, S.G. Jeon, S.B. Park, K. Lee, Y.-K. Oh, Downstream integration of microalgae harvesting and cell disruption by means of cationic surfactant-decorated Fe 3 O 4 nanoparticles, Green Chemistry, 18(14) (2016) 3981-3989.
[22] J.K. Pittman, A.P. Dean, O. Osundeko, The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources, Bioresource technology, 102(1) (2011) 17-25.
[23] P. Asadi, H.A. Rad, F. Qaderi, Comparison of Chlorella vulgaris and Chlorella sorokiniana pa. 91 in post treatment of dairy wastewater treatment plant effluents, Environmental Science and Pollution Research, 26 (2019) 29473-29489.
[24] A. Rad, The effect of Magnesium Aminoclay (MgAC) nanomaterials on Chlorella sorokiniana pa. 91 native microalgae growth in Sari culture medium, Modares Civil Engineering journal, 22(4) (2022) 121-156.
[25] A. Tamadoni, F. Qaderi, Optimization of soil remediation by ozonation for PAHs contaminated soils, Ozone: Science & Engineering, 41(5) (2019) 454-472.
[26] L. Pérez, J.L. Salgueiro, R. Maceiras, Á. Cancela, Á. Sánchez, An effective method for harvesting of marine microalgae: pH induced flocculation, Biomass and Bioenergy, 97 (2017) 20-26.
[27] J.A. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. McWhinney, T. Grady, E. Peterson, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al‑Fe electrode system and characterization of products, Journal of hazardous materials, 139(2) (2007) 220-231.
[28] S.-F. Han, W. Jin, R. Tu, S.-H. Gao, X. Zhou, Microalgae harvesting by magnetic flocculation for biodiesel production: current status and potential, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 36 (2020) 1-10.
[29] T. Mathimani, N. Mallick, A comprehensive review on harvesting of microalgae for biodiesel‑key challenges and future directions, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 91 (2018) 1103-1120.
[30] Y. Zhao, X. Wang, X. Jiang, Q. Fan, X. Li, L. Jiao, W. Liang, Harvesting of Chlorella vulgaris using Fe $_3$ O $_4$ coated with modified plant polyphenol, Environmental Science and Pollution Research, 25 (2018) 26246-26258.
[31] X. Wang, Y. Zhao, X. Jiang, L. Liu, X. Li, H. Li, W. Liang, In-situ self-assembly of plant polyphenol-coated Fe3O4 particles for oleaginous microalgae harvesting, Journal of environmental management, 214 (2018) 335-345.
[32] S. Bharte, K. Desai, Harvesting Chlorella species using magnetic iron oxide nanoparticles, Phycological Research, 67(2) (2019) 128-133.
[33] P. Liu, T. Wang, Z. Yang, Y. Hong, X. Xie, Y. Hou, Effects of Fe3O4 nanoparticle fabrication and surface modification on Chlorella sp. harvesting efficiency, Science of the Total Environment, 704 (2020) 135286.

ACCEPTED MANUSCRIPT

Use of response surface method for modeling and optimization of harvesting of *Chlorella sorokiniana pa.91* with Fe_3O_4/PACl from municipal wastewater

Sara Akbri[a], Farhad Qaderi [b*], Hasan Amini Rad[c]

[a] MSc student of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

[1b*]Associate Professor, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

[c] Associate Professor, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

Abstract

Microalgae have the potential to produce valuable substances for pharmaceutical purposes, as well as serve as a food source, providing bioactive compounds and ingredients for cosmetics. However, harvesting microalgae is a crucial step in the mass production of various high-value products derived from microalgae. This process often becomes a major bottleneck in downstream processing. It is essential to find effective and cost-effective harvesting methods in industrial applications. Among several harvesting methods, magnetic flocculation offers the benefits of modest operation, energy savings and quick separation. This study investigates the harvesting process of *Chlorella sorokiniana pa.91* microalgae using a novel flocculation process involving nano-Fe_3O_4 coated with PACl. In this research, we have used the chemical co-precipitation method to prepare nanoparticles. Using the response surface method to optimize the most important parameters of the magnetic flocculation harvesting process to check the microalgae removal efficiency, three variables of time, concentration of nanomaterials and pH in the culture medium obtained from municipal wastewater have been investigated. The results demonstrated that the highest harvesting efficiency, nearly 90%, was achieved under the conditions of 3.5 g/L Fe_3O_4, a constant concentration of 0.075 g/L PACl, a harvesting duration of 40 minutes, and a pH level of 4. on the other hand, the lowest microalgae harvesting efficiency was observed under specific conditions: with a composite nanoparticle concentration of 0.5 g/L per liter, a harvesting time of 27.5 minutes, and a pH of 6.5, resulting in a mere 22% efficiency. The rate of microalgae removal increased from 53% in the most alkaline condition to 75% in the most acidic environment. Highest harvesting efficiency, reaching 80%, was achieved under neutral pH conditions with a settling time of 53 minutes. Furthermore, the investigated combined method enhances the flocculation effectiveness of microalgae. Based on the findings, it can be inferred that the efficiency of microalgae harvesting rises with longer duration, higher nanoparticle concentrations, and lower pH levels.

Keywords

Harvesting, microalgae, municipal wastewater, surface response method, Fe_3O_4/PACl composite nanoparticles

ACCEPTED MANUSCRIPT

[b*] Corresponding Author: f.qaderi@nit.ac.ir