

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک  
رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی  
پایان نامه کارشناسی ارشد

## تصفیه پساب‌های معدنی توسط قارچ‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس در مقیاس نانو (مطالعه موردی معدن آهن گل گهر)

نگارنده: مسعود محمدی شکالگورابی

اساتید راهنما

دکتر محمد کارآموزیان

دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی

آبان ۱۳۹۵



شماره: ۴۹۵/۱۳۷  
 تاریخ: ۲۵/۱/۹۵  
 ویرایش:

بسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۷: صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای مسعود محمدی شکالگورایی به شماره دانشجویی ۹۳۱۵۵۱۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری تحت عنوان تصفیه پساب‌های معدنی توسط قارچ‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس در مقیاس نانو (مطالعه موردی معدن آهن گل گهر) که در تاریخ ۱۳۹۵/۰۸/۰۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: عالی) — امتیاز: ۱۹/۲۵  دفاع مجدد  مردود

نوع تحقیق: نظری  عملی

۲- بسیار خوب (۱۸ - ۱۸/۹۹)  
 ۴- قابل قبول (۱۴ - ۱۵/۹۹)

۱- عالی (۲۰ - ۲۰)  
 ۳- خوب (۱۶ - ۱۷/۹۹)  
 ۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

اعضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر محمد کارآموزیان	۱- استاداراهنمای اول
	استادیار	دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی	۲- استاداراهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر محمد جهانی	۴- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر اصغر عزیزی	۵- استاد منتحن اول
	استادیار	دکتر مجتبی ممرآبادی	۶- استاد منتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب امیری

۹۵/۸/۲۴

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:





**تقدیم به:**

**آنانکه با گذشت و ایثار در تمامی عرصه‌های زندگی خویش، راه  
آموختن را برای من هموار کردند.**

**تقدیم به:**

**پدر و مادر و خواهر عزیزم**





## تشکر و قدردانی

با سپاس او که نخستین آموزگار است و دارنده‌ی اولین و آخرین علم است، با زبانی ناتوان از صمیم جان، از یکایک بزرگان دانشمندی که توان و قلم خود را با محبت در اختیارم گذاشتند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

در ابتدا بر خود لازم می‌دانم از پدر و مادر عزیزم که همچون فرشتگانی مهربان در تمام مراحل زندگی حامی و پشتیبان من بودند تشکر نمایم، در ضمن از خواهر عزیز و مهربانم که همواره بهترین یار و یاور من بوده است سپاس گذارم.

از اساتید ارجمندم جناب آقایان دکتر محمد کارآموزیان و دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی که با راهنمایی‌های ارزنده و تلاشی بی‌وقفه مرا در کلیه مراحل این مهم یاری نمودند و از هیچ لطفی دریغ نفرمودند کمال تشکر را دارم و از خداوند متعال توفیق و سلامت کامل برای ایشان و خانواده‌ی محترمشان خواستارم.

از مسئولین و کارکنان دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، آقایان مهندس نادری و مهندس عباسیان به موجب در اختیار قرار دادن امکانات و تجهیزات آزمایشگاهی در طی انجام این پایان نامه کمال تشکر را دارم.

از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر ممرآبادی و دکتر عزیزی که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده گرفتند تشکر و قدردانی می‌نمایم.



## تعهد نامه

اینجانب مسعود محمدی شکالگورابی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه تصفیه پساب‌های معدنی توسط قارچ‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس در مقیاس نانو (مطالعه موردی معدن آهن گل گهر) متعهد می‌شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج پایان نامه تأثیر گذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

● امضاء

● تاریخ:

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.



## چکیده:

در این پایان نامه از نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس برای جذب آلاینده‌ی آلی و معدنی استفاده شده است. از آنالیزهای SEM، XRD، CHNS و FT-IR برای شناسایی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها استفاده شد. نتایج آنالیز SEM نشان دهنده‌ی نانومواد بودن اندازه‌ی ذرات جاذب‌ها است. طبق آنالیز CHNS، کربن جزء اصلی تشکیل دهنده‌ی نانوجاذب‌ها است. تجزیه FT-IR نشان داد که تنها گروه عاملی نانوجاذب‌ها که باعث جذب آلاینده‌ها می‌شود،  $\text{OH}^-$  است. پس از شناسایی خواص نانوجاذب‌ها، در ابتدا از آنها در فرآیند جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز از محلول‌های مصنوعی و در سیستم ناپیوسته استفاده شد. تاثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوجاذب‌ها دارای بازده بیش از ۹۰ درصد برای جذب آلاینده‌ی آلی هستند. فرآیند جذب از لحاظ تعادلی و سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. مطالعات سینتیکی نشان دهنده‌ی تبعیت فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای بود. مطالعات مربوط به ترمودینامیک جذب نشان دهنده‌ی خود به خودی و گرما زا بودن فرآیند جذب است. در ادامه از نانوجاذب‌های مذکور جهت تصفیه آلاینده فلزی مس از محلول‌های مصنوعی در سیستم ناپیوسته استفاده شد. تاثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما بررسی شد. در این حالت بازده نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم بیش از ۷۰ درصد و نانوجاذب آکتینوموکور الگانس و الگانس نزدیک به ۷۰ درصد بود. از لحاظ تعادلی فرآیند جذب یون فلزی مس از ایزوترم تمکین پیروی می‌کند. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. فرآیند جذب گرمازا و خود به خودی است و فصل مشترک نانوجاذب/محلول در آن ناچیز است.

## کلمات کلیدی:

جذب سطحی، قارچ تریکودرما هارزیانیوم، قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس، نانو جاذب، رنگزای مالاکیت سبز، یون فلز مس



(( لیست مقالات مستخرج از پایان نامه ))

کنفرانس

- مسعود محمدی شکالگورابی، محمد کارآموزیان، کیومرث سیف‌پناهی شعبانی، حذف رنگزای مالاکیت سبز از محلول آبی توسط نانوجاذب بیولوژیکی آکتینوموکور الگانس ور الگانس، اولین کنفرانس منطقه‌ای آسیب شناسی چالش‌های معدن-محیط زیست.
- مسعود محمدی شکالگورابی، محمد کارآموزیان، کیومرث سیف‌پناهی شعبانی، کاربرد نانوجاذب بیولوژیکی تریکودرما هارزیانیوم در حذف رنگزای مالاکیت سبز، دومین کنفرانس علوم، مهندسی و فناوری‌های محیط زیست، تهران.





## فهرست مطالب

۱	فصل اول: کلیات
۱-۱-۱	مقدمه
۲-۱	آلودگی محیط زیست و آب
۳-۱	آلاینده‌های آب
۴-۱	آلودگی محیط زیست توسط پساب‌های رنگی
۵-۱	رنگزای مالاکیت سبز
۶-۱	روش‌های حذف رنگزاهای پساب
۶-۱-۱	اوزوناسیون
۶-۱-۲	فیلتراسیون غشایی
۷-۱	تاثیر عملیات معدن‌کاری بر آلودگی محیط زیست
۸-۱	مشکلات زیست محیطی فاضلاب‌های اسیدی معادن
۹-۱	فلزات سنگین
۹-۱-۱	اثرات فلزات سنگین
۹-۱-۲	ضرورت جداسازی فلزات از پساب‌ها
۹-۱-۳	فلز مس
۹-۱-۳-۱	اهمیت اقتصادی مس
۹-۱-۳-۲	کاربردهای مس
۹-۱-۳-۳	اثرات زیست محیطی مس
۱۰-۱	روش‌های رایج حذف فلزات سنگین از پساب و معایب آنها
۱۰-۱-۱	فرآیند رسوب‌گذاری شیمیایی
۱۰-۱-۲	فرآیند تبادل یونی
۱۰-۱-۳	فرآیند اسمز معکوس



- ۱۵-۱۰-۴- روش‌های الکتروشیمیایی ..... ۱۵
- ۱۵-۱۰-۵- روش جذب با کربن فعال ..... ۱۵
- ۱۶-۱۰-۶- ته‌نشینی ..... ۱۶
- ۱۶-۱۰-۷- روش‌های بیولوژیکی ..... ۱۶
- ۱۱-۱- فرآیند جذب بیولوژیکی ..... ۱۷
- ۱۱-۱- جذب بیولوژیکی به وسیله جاذب‌های بیولوژیکی غیرزنده ..... ۱۸
- ۱۱-۱-۲- مکانیسم‌های جذب بیولوژیکی فلز توسط میکروارگانیسم ..... ۱۸
- ۱۱-۲-۱- جذب فیزیکی ..... ۱۸
- ۱۱-۲-۲- ترسیب ..... ۱۸
- ۱۱-۲-۳- تبادل یونی ..... ۱۹
- ۱۱-۲-۴- کمپلکس ..... ۱۹
- ۱۱-۲-۵- انتقال از میان غشای سلولی ..... ۱۹
- ۱۱-۳- عوامل موثر در جذب بیولوژیکی ..... ۲۰
- ۱۱-۴- مزایای جذب بیولوژیکی ..... ۲۰
- ۱۱-۵- خصوصیات جاذب‌های بیولوژیکی ..... ۲۰
- ۱۱-۶- انواع جاذب‌های بیولوژیکی ..... ۲۱
- ۱۲-۱- قارچ‌ها ..... ۲۱
- ۱۲-۱-۱- ترکیبات موجود در قارچ‌ها ..... ۲۲
- ۱۲-۱-۲- طبقه‌بندی قارچ‌ها ..... ۲۲
- ۱۲-۱-۳- روش‌های حذف فلزات سنگین توسط قارچ‌ها ..... ۲۴
- ۱۳-۱- تعریف مساله ..... ۲۶
- ۱۴-۱- ضرورت انجام تحقیق ..... ۲۷
- ۱۵-۱- هدف از انجام تحقیق ..... ۲۷
- ۱۶-۱- سازماندهی پایان‌نامه ..... ۲۸



فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته	۲۹
فصل سوم: مطالعات آزمایشگاهی	۳۷
۱-۳- مواد مورد استفاده	۳۸
۲-۳- تجهیزات مورد استفاده	۳۸
۳-۳- روش تولید نانوجاذب‌های تریکودرما هارزبانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس	۳۹
۴-۳- شناسایی نانوجاذب‌ها	۴۰
۱-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM	۴۰
۲-۴-۳- آنالیز CHNS	۴۳
۳-۴-۳- پراش اشعه X و فلورسانس اشعه X	۴۴
۴-۴-۳- طیف IR	۴۴
۵-۳- بررسی‌های آزمایشگاهی	۴۶
۱-۵-۳- جذب سطحی آلاینده رنگی ملاکیت سبز	۴۶
۱-۱-۵-۳- تاثیر pH	۴۷
۲-۱-۵-۳- تاثیر مقدار جاذب	۴۸
۳-۱-۵-۳- تاثیر غلظت رنگزا	۴۹
۴-۱-۵-۳- تاثیر دما	۵۱
۵-۱-۵-۳- ایزوترم جذب سطحی رنگزای ملاکیت سبز	۵۲
۶-۱-۵-۳- سینتیک جذب سطحی رنگزای ملاکیت سبز	۵۶
۷-۱-۵-۳- ترمودینامیک جذب سطحی رنگزای ملاکیت سبز	۵۹
۲-۵-۳- جذب سطحی آلاینده‌ی مس	۶۱
۱-۲-۵-۳- تاثیر pH	۶۲
۲-۲-۵-۳- تاثیر مقدار جاذب	۶۳
۳-۲-۵-۳- تاثیر غلظت اولیه فلز	۶۵



۶۶	..... ۳-۵-۲-۴- تاثیر دما بر میزان جذب فلز
۶۷	..... ۳-۵-۲-۵- ایزوترم جذب سطحی مس
۷۱	..... ۳-۵-۲-۶- سینتیک جذب سطحی مس
۷۴	..... ۳-۵-۲-۷- ترمودینامیک جذب سطحی مس
۷۵	..... فصل چهارم: نتیجه‌گیری، جمع‌بندی و پیشنهادها
۷۶	..... ۴-۱- نتایج حاصل از آنالیزها
۷۷	..... ۴-۲- نتایج حاصل از جذب آلاینده آلی (رنگزای مالاکیت سبز)
۷۸	..... ۴-۳- نتایج حاصل از جذب آلاینده‌ی معدنی (مس)
۷۹	..... ۴-۴- جمع‌بندی
۷۹	..... ۴-۵- پیشنهادها
۸۰	..... منابع





## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز..... ۷
- شکل (۲-۱): درصد تولید مس در قسمت‌های مختلف جهان ..... ۱۳
- شکل (۳-۱): ساختار کیتین و گلوکان ..... ۲۳
- شکل (۱-۳): تصاویر SEM نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم ..... ۴۱
- شکل (۲-۳): تصاویر SEM نانوجاذب آکتینوموکور الگانس ور الگانس ..... ۴۲
- شکل (۳-۳): XRD تریکودرما هارزیانیوم (الف) و آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب) ..... ۴۴
- شکل (۴-۳): طیف IR تریکودرما هارزیانیوم (الف) و آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب) ..... ۴۵
- شکل (۵-۳): تاثیر pH محلول بر حذف رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب) ..... ۴۸
- شکل (۶-۳): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب) ..... ۴۹
- شکل (۷-۳): تاثیر غلظت رنگزا بر میزان جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب) ..... ۵۰
- شکل (۸-۳): تاثیر دما بر روی حذف مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب) ..... ۵۱
- شکل (۹-۳): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ..... ۵۳
- شکل (۱۰-۳): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس ..... ۵۴
- شکل (۱۱-۳): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب) و سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ..... ۵۷



- شکل (۳-۱۲): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب) و سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس ..... ۵۸
- شکل (۳-۱۳): تاثیر pH محلول بر حذف یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس (ب) ..... ۶۳
- شکل (۳-۱۴): تاثیر مقدار جاذب بر حذف یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس (ب) ..... ۶۴
- شکل (۳-۱۵): تاثیر غلظت یون فلزی مس بر میزان جذب توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس (ب) ..... ۶۵
- شکل (۳-۱۶): تاثیر دما بر روی حذف یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس (ب) ..... ۶۷
- شکل (۳-۱۷): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ..... ۶۸
- شکل (۳-۱۸): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس ..... ۶۹
- شکل (۳-۱۹): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ..... ۷۲
- شکل (۳-۲۰): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس ..... ۷۳



## فهرست جداول

- جدول (۱-۱): بخش‌های صنعتی مهم دارای پساب‌های آلوده به فلزات ..... ۱۰
- جدول (۲-۱): طبقه‌بندی قارچ‌ها ..... ۲۲
- جدول (۱-۳): آنالیز CHNS نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم (الف) و آکتینوموکور الگانس و الگانس (ب) ..... ۴۳
- جدول (۲-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار آنها ..... ۵۲
- جدول (۳-۳): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۵۵
- جدول (۴-۳): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۵۵
- جدول (۵-۳): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه ..... ۵۶
- جدول (۶-۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۵۹
- جدول (۷-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس برای فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۶۰
- جدول (۸-۳): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۷۰
- جدول (۹-۳): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۷۰
- جدول (۱۰-۳): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۷۳
- جدول (۱۱-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس برای فرآیند جذب یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس ..... ۷۴



# فصل اول

## کلیات

یکی از نتایج رشد سریع جامعه، تکنولوژی و علوم، مشکل آلودگی محیط زیست است که به یک جنبه مهم تبدیل شده است. آلودگی محیط زیست تغییری نامطلوب در اطراف ما است [۱]. بدون تردید محیط زیست بستر زندگی است و حیات با تمام جلوه‌های خود در گستره آن جریان دارد و بدین لحاظ همه چیز را در بر می‌گیرد. از این رو تخریب محیط زیست و طبیعت یعنی تخریب بستر حیات که نتیجه آن مرگ تدریجی طبیعت و در نهایت نابودی بشریت در طولانی مدت است. با وقوع انقلاب صنعتی سرعت تخریب محیط زیست توسط انسان، افزایش یافت به طوری که دیگر نیروهای بازسازی طبیعت قادر نبودند تا صدمات ناشی از عملکرد انسان را جبران نمایند، زیرا سرعت بازسازی طبیعت بسیار آهسته است [۲].

آب یک منبع طبیعی محدود و اساسی برای زندگی و سلامت است [۳]. به علت این که اکثر پساب‌های خطرناک به داخل خاک و آب‌ها تخلیه می‌شوند، جدی‌ترین اثر زیست محیطی، آلوده شدن آب‌های زیرزمینی و خاک است. در حقیقت اگر یک سفره آب زیرزمینی با مواد شیمیایی آلوده شود برگرداندن آب به حالت اولیه به لحاظ فنی و اقتصادی به ندرت میسر است. ترکیبات آلی و غیرآلی پساب‌هایی که وارد محیط زیست می‌شوند به شدت سمی بوده و چون دارای اثرات سوء بلند مدت از قبیل جهش‌زایی یا سرطان‌زایی هستند، امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. بنابراین تلاش در جهت کنترل انتشار و پخش پساب‌ها، تصفیه، سم‌زدایی و انهدام این چنین پساب‌هایی می‌باشد [۲].

به همین جهت باید تاثیرات زیست محیطی پساب‌های معدنی و عملیات معدنکاری مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت استانداردهایی در این زمینه برای فعالیتهای معدنی و حدود آلودگی‌های مختلف حاصل از این صنعت در نظر گرفته شود.



## ۱-۲- آلودگی محیط زیست و آب

آلودگی محیط زیست معرف ورود آلاینده‌ها به محیط زیست است که باعث آسیب یا ناراحتی برای انسان و یا سایر موجودات زنده می‌شود و به محیط زیست آسیب می‌رساند. آلودگی می‌تواند در قالب مواد شیمیایی و یا انرژی باشد، اما اگر بیش از سطح طبیعی باشد، آلاینده در نظر گرفته می‌شود. آلودگی عمدتاً با فعالیت‌های انسانی، تخلیه زباله خانگی، صنعتی و کشاورزی، استفاده از آفت‌کش توسط کشاورزان، نشت مواد رادیواکتیو، انتشار گاز به اتمسفر و غیره مرتبط است [۱].

در حال حاضر جهان با مشکل کم‌آبی بویژه کمبود آب آشامیدنی سالم گریبان‌گیر است و اگر در مورد ورود مواد آلاینده به منابع آبی فکر اساسی صورت نگیرد، در آینده‌ای نه چندان دور با مشکلات زیادی روبرو خواهیم شد [۲]. در چند دهه قبل، آب خالص و بدون آلودگی در نظر گرفته می‌شد هنگامی که بی‌بو، بی‌رنگ و بی‌مزه بود، اما در حال حاضر مفهوم آلودگی آب تغییر کرده است. حتی اگر آب زلال و شفاف باشد، ممکن است آلوده شده باشد و حاوی ناخالصی‌های حل شده مانند فلزات سمی، آلاینده‌های آلی، هسته رادیواکتیو، آلاینده‌های در حال ظهور و ... باشد [۳].

فرآیندهای تصفیه معمول آب و فاضلاب اغلب بر آلاینده‌های مقاوم تأثیری نمی‌گذارند و با توجه به وجود این مواد در اکثر پساب‌های صنعتی، لزوم استفاده از فرآیندهای مختلف مؤثر در تجزیه این آلاینده‌ها ضروری به نظر می‌رسد. از این رو محققین روش‌های مختلفی برای تصفیه آب‌های آلوده به کار گرفته‌اند. یکی از مقرون به صرفه‌ترین و کاراترین روش‌ها جهت جلوگیری از ورود آب‌های آلوده به محیط زیست، تصفیه و حذف آلاینده‌ها موجود در آنها با استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی توسط میکروارگانیسم و موجودات پر سلولی دیگر است که با تنوع و نیازهای اکولوژیکی کاملاً متفاوتی که دارند، قادرند در محیط‌های کاملاً متفاوت به سر ببرند [۲].

### ۱-۳- آلاینده‌های آب

آلودگی آب هر گونه تغییر نامطلوب در خواص فیزیکی، شیمیایی و یا ویژگی‌های بیولوژیکی که می‌تواند بر سلامت، بقا، یا فعالیت انسان و دیگر موجودات زنده تاثیر گذار باشد. دو نوع آلاینده‌ی آب وجود دارد که عبارتند از: آلودگی با منبع نقطه‌ای و غیرنقطه‌ای [۴].

اگر آلاینده‌ها از یک نقطه معین و قابل تشخیص وارد منابع آب شوند، به آنها منبع آلاینده نقطه‌ای گفته می‌شود. کارخانه‌ها، تاسیسات تصفیه‌خانه فاضلاب، سیستم‌های سپتیک، پساب صنایع و منابع دیگر از این نوع هستند که به وضوح تخلیه آلاینده به منابع آب را نشان می‌دهند. آلاینده‌هایی که از طریق مختلف و از نقاط مختلف و به صورت گسترده وارد منابع آب می‌شوند و تشخیص دقیق چگونگی و محل ورود آلاینده به منبع آب مشکل است را آلاینده‌های غیرنقطه‌ای گویند. آلودگی‌های ناشی از اراضی کشاورزی و یا آب‌های سطحی شهرها از نوع آلاینده‌های غیرنقطه‌ای هستند. کنترل و مدیریت آلاینده‌های غیرنقطه‌ای بسیار مشکل‌تر از آلاینده‌های نقطه‌ای است. با محدود کردن منشاء آلاینده‌های آب می‌توان تا حد زیادی به بهبود کیفیت منابع آبی کمک نمود. شایع‌ترین آلاینده‌های آب مواد مغذی، مواد آلی، فلزات سنگین، آلودگی‌های میکروبی، ترکیبات آلی سمی (نفت، آفت‌کش‌ها، بعضی از پلاستیک‌ها و دیگر مواد شیمیایی صنعتی)، نمک‌ها، اسیدها، رسوبات و مواد معلق و دمای بالا هستند [۱].

تاثیر آلاینده‌هایی که به آب اضافه می‌شوند، در ذیل مندرج شده است:

۱. مواد سمی که منجر به جلوگیری یا تخریب فعالیت بیولوژیکی در آب می‌شوند. منشا بیشتر این مواد، پساب‌های صنعتی است که شامل موادی از قبیل فلزات سنگین ناشی از واحدهای جلا کاری و آبکاری، پساب صنایع نساجی، رنگرزی، آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و ... می‌باشد.

۲. عواملی که به موازنه اکسیژن آب اثر می‌گذارد، شامل:

الف) موادی که اکسیژن را مصرف می‌کنند. این مواد یا ماده آلی بوده و به صورت بیوشیمیایی اکسایش می‌یابند و یا از عوامل کاهنده معدنی هستند.

ب) موادی که از انتقال اکسیژن در فصل مشترک هوا- آب جلوگیری می‌کنند. روغن‌ها و شوینده‌ها می‌توانند با تشکیل لایه‌های حفاظتی در فصل مشترک هوا- آب سرعت انتقال اکسیژن را کاهش دهند و از این‌رو امکان دارد تاثیر مواد مصرف کننده اکسیژن را تشدید کنند.

ج) آلودگی حرارتی، به این دلیل که غلظت اکسیژن محلول در آب با افزایش دما کاهش می‌یابد، موازنه اکسیژن را مختل می‌کند.

۳. مواد معلق بی اثر یا مواد محلول در غلظت‌های بالا سبب مشکلاتی می‌شوند، مثلاً خاک رس با کشیدن پوششی بر بستر رودخانه، از رشد خوراک ماهی‌ها جلوگیری می‌کند به طوری که از بین رفتن ماهی‌ها از این طریق، قابل مقایسه با ورود مستقیم مواد سمی به آب می‌باشد. تخلیه آب شور حاصل از زهکشی معدن، می‌تواند کیفیت رودخانه را به گونه‌ای تغییر دهد که برای مقاصد آبرسانی نامناسب شوند [۲].

#### ۱-۴- آلودگی محیط زیست توسط پساب‌های رنگی

تعداد فزاینده‌ای از آلاینده‌های آلی و غیرآلی در سیستم‌های آبی شناخته شده‌اند که برای زندگی آبزیان و انسان مضر هستند. در میان آلاینده‌های مختلف سیستم‌های آبی، رنگ‌ها یک گروه بزرگ و مهم از مواد شیمیایی صنعتی هستند [۵]. این صنایع از بزرگترین مصرف کنندگان آب به شمار می‌روند، از این‌رو مقادیر قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند در این صنایع تولید می‌شود. پساب اغلب واحد های رنگرزی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی سمی هستند که از جمله این ترکیبات مواد رنگزای سنتتیک هستند [۲]. حدود ۱۰۰۰۰ نوع از رنگ‌ها و رنگدانه‌های مختلف تجاری تخمین زده شده است و بیش از  $10^5 \times 7$  تن سالانه در سراسر جهان تولید می‌شود. به طور کلی، رنگ‌ها

ترکیبات آلی هستند که برای تولید رنگ در مواد شیمیایی، نساجی، کاغذ، چاپ، چرم، پلاستیک و صنایع غذایی مختلف استفاده می‌شوند [۶، ۷]. حضور رنگزها در سیستم‌های آبی تاثیر منفی بر روی سیستم‌های بیولوژیکی و اندام تناسلی دارد و همچنین دارای اثر سرطان‌زایی و جهش‌زایی است و با ورود به زنجیره‌ی غذایی انسان باعث کاهش باروری در انسان می‌گردد و به کلیه، قلب و کبد آسیب می‌رساند [۸].

رنگ‌های مورد استفاده در صنایع نساجی ساختارهای متنوعی مانند پایه‌های اسیدی، راکتیو، بازیک، دیسپرس، آزو، دی آزو، آنتراکینونی و رنگزهای کمپلکس فلزی دارند [۹، ۱۰].

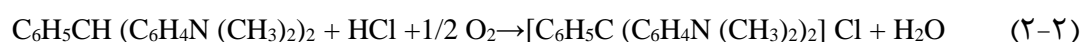
### ۱-۵- رنگزای مالاکیت سبز

مالاکیت سبز یک رنگزای تری فنیل متان<sup>۱</sup> مورد استفاده در صنعت رنگ و در فرم کریستال سبز با جلای فلزی است. این رنگزا در اتانول، متانول و آمیل الکل و در آب بسیار محلول است و وزن مولکولی آن ۳۶۴/۹۲ است [۱۱]. این رنگزا به عنوان عامل ضد قارچ، ضد باکتریایی و ضد انگلی عمل می‌کند [۱۲].

مالاکیت سبز اساساً یک رنگزای کاتیونی است و آماده سازی آن در دو مرحله انجام می‌گیرد. در مرحله‌ی اول لکو مالاکیت سبز<sup>۲</sup> از ترکیب بنزالدهید<sup>۳</sup> و دی متیل آمین<sup>۴</sup> به وجود می‌آید [۱۳-۱۴]:



و در مرحله‌ی دوم مالاکیت سبز از اکسیداسیون لکو مالاکیت سبز به دست می‌آید:



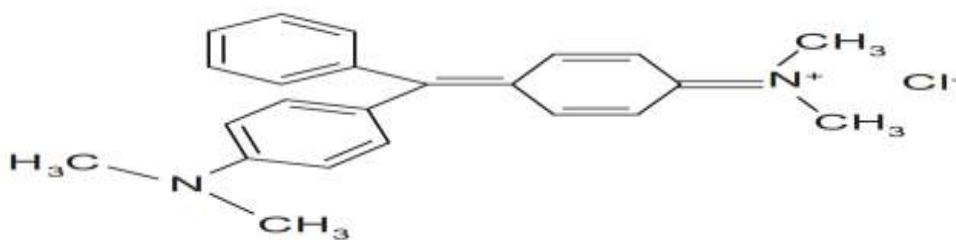
<sup>۱</sup> Triphenyl Methane

<sup>۲</sup> Leuco Malachite Green

<sup>۳</sup> Benzaldehyde

<sup>۴</sup> Dimethylamine

ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز در شکل ۱-۲ نشان داده شده است:



شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی رنگزای مالاکیت سبز [۱۵]

### ۱-۶-۶- روش‌های حذف رنگزها از پساب

- روش‌های شیمیایی (اوزوناسیون، اکسایش پیشرفته، انعقاد الکتریکی)
- روش‌های بیولوژیکی (رنگزدایی به وسیله قارچ پوسیدگی سفید، جذب با استفاده از توده‌های زنده یا مرده میکروبی، سیستم‌های غیرهوازی تصفیه بیولوژیکی)
- روش‌های فیزیکی (جذب سطحی با استفاده از کربن فعال، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی،

الکتروسینتیک کواگولاسیون) [۱۴، ۱۶]

### ۱-۶-۶-۱- اوزوناسیون

فرآیند اکسیداسیون، که در رنگ‌زدایی رنگزهای مصنوعی از پساب کاربرد دارد. روشی است که در تغییر رنگ یون‌های سولفونات بنزن، اگزالات و فرمات مورد استفاده قرار می‌گیرد. گزارش شده است که ازن به طور موثرتری رنگزهای آزو در پساب صنایع نساجی را تجزیه می‌کند. سرعت تجزیه در pH اسیدی بالاتر است و همچنین ساختار شیمیایی، دما و اشعه‌ی ماورا بنفش بر روی سرعت تجزیه تاثیرگذار است.

### ۱-۶-۶-۲- فیلتراسیون غشایی

توسط بسیاری از فرآیندهای صنعتی برای خالص‌سازی محصولات استفاده می‌شود. ورود آب به غشاء، آب تغذیه و خروج آب از غشاء، آب تصفیه شده یا آب نفوذ کرده نامیده می‌شود. فرآیند غشاء پتانسیل

حذف مواد رنگی و استفاده مجدد از مواد شیمیایی مورد استفاده در رنگریزی را داراست. این روش ویژگی‌های خاصی نسبت به دیگر روش‌ها دارد: مقاومت در برابر درجه حرارت، مواد شیمیایی نامطلوب و میکروپها. معایب این روش مشکلات دفع، هزینه‌ی سرمایه‌ای بالا، امکان انسداد غشاء هستند [۱۶].

#### ۷-۱- تاثیر عملیات معدنکاری بر آلودگی محیط زیست

در کلیه فعالیت‌های معدنی، ماده معدنی از زمین جدا شده و این عمل تاثیر مستقیم بر محیط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌گذارد. طبیعت و میزان این تاثیر، بسته به موقعیت و نوع عملیات متفاوت است. به طور کلی عملیات معدنکاری بر روی پارامترهای هیدروژئولوژیکی و کیفیت آب تاثیر می‌گذارد. دلیل این امر این است که فعالیت‌ها عمدتاً سطح آب‌های زیرزمینی را پایین آورده و آلاینده‌هایی را به سفره‌های آب زیرزمینی وارد می‌کنند. تاثیر فیزیکی در نتیجه‌ی فعالیت‌های معدنی در حین عملیات و پس از آن به وجود می‌آید. در حین عملیات استخراج و برای تسهیل استخراج مواد معدنی، پوشش‌های گیاهی موجود در منطقه از بین برده می‌شود. هم‌چنین، مواد منفجره مورد استفاده باعث از بین رفتن تعادل شده و فرسایش خاک را توسط عوامل فرسایش (باد، آب و ...) تسهیل می‌نماید. تاثیر شیمیایی در اثر عملیات صنعتی و انباشت مواد باطله ایجاد می‌شود. بسیاری از باطله‌های معدنی، سمی بوده و به طور خطرناکی تاثیر مستقیم یا غیر مستقیم بر محیط زیست می‌گذارند. در بعضی معادن، حتی تمرکزهای بسیار پایین بعضی مواد، خطری جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود. در صورتی که باطله‌ها به درستی کنترل نشوند و یا مدیریت صحیحی روی آنها اعمال نشود، مواد مضر آنها وارد آب‌های درون باطله‌ها شده و در نتیجه سفره‌های آب زیرزمینی منطقه را آلوده می‌سازند [۱۷].

#### ۸-۱- مشکلات زیست محیطی فاضلاب‌های اسیدی معادن

صنعت، کارکنان، دولت و طرفداران محیط زیست می‌بایست بر روی یک موضوع با یکدیگر توافق داشته باشند. فاضلاب اسید معادن نخستین مشکل زیست محیطی صنعت معدن است. فاضلاب اسیدی معادن و ماهی‌ها و زیست بوم آبزیان را نابود می‌کند و با تکنولوژی امروزی دفع آن بسیار مشکل است

و با شروع عملیات پاک‌سازی سالیانه هزینه‌های هنگفتی را می‌بلعد که ممکن است این امر قرن‌ها ادامه داشته باشد. هنگامی که کانی‌های سولفیدی سنگ‌ها در معرض آب و هوا قرار گیرند، با تبدیل شکل سولفیدی گوگرد به اسید سولفوریک فاضلاب اسیدی سولفیدی ایجاد می‌شود. این اسید قادر به تجزیه فلزات سنگینی است که در باطله‌های معدن وجود دارد. فلزاتی نظیر سرب، روی، مس، آرسنیک، سلنیم، جیوه و کادمیوم با حل شدن، به آب‌های سطحی و زیرزمینی سرازیر می‌شوند. آلودگی فاضلاب اسیدی معادن و فلزات سنگین توانایی سمی نمودن آب‌های زیرزمینی و به خصوص آب‌های آشامیدنی را دارند. این فاضلاب، آبی اسیدی به رنگ‌های زرد، سبز و نارنجی کمرنگ بوده که حاوی اسید سولفوریک و منتج از اکسیداسیون باکتریایی کانی‌های سولفید آهن است که در طول عملیات معدنکاری در معرض آب و هوا قرار دارند. فاضلاب اسیدی می‌تواند به طور طبیعی نیز در مکان‌های خاصی تولید شود. این اتفاق زمانی رخ می‌دهد که کانی‌های سولفیدی در معرض هوازدگی و واکنش با آب و اکسیژن قرار گرفته و باعث جاری شدن آن در شبکه زه‌کشی شوند [۱۸].

## ۱-۹- فلزات سنگین

یکی از مهمترین مشکلات جوامع بشری در قرن ۲۱، آلودگی محیط زیست است. مهمترین این آلاینده‌ها فلزات سنگین می‌باشند و مقدار آنها به طور دائم در طبیعت در اثر انواع فعالیت‌های صنعتی افزایش می‌یابد. فلزات سنگین از راه‌های مختلفی به اکوسیستم وارد می‌شوند: پساب‌های و ضایعات صنعتی، استخراج معادن، آب فلز کاری، صنایع پردازش فلز، تولید انرژی از سوخت زغال سنگ، صنایع هسته‌ای، کودهای صنعتی، صنایع کاغذ، آفت‌کش‌ها و قارچ‌کش‌های کشاورزی، زباله خانگی و فعالیت معدنکاری (جدول ۱-۲) [۱۹]. تنها راه حذف این فلزات از محیط زیست، جداسازی و تغلیظ آنها با استفاده از روش‌های مناسب است. در صورتی که بتوانیم از روش‌هایی استفاده کنیم که قابلیت استفاده دوباره و بازیابی این فلزات را داشته باشند، مزیت مهمی خواهد بود. خطرناک‌ترین فلزات سنگین برای

زندگی انسان کروم، آهن، مس، نیکل، کادمیوم، جیوه، روی، سرب و ... هستند. این فلزات سنگین به علت سمیت، تمایل به تجمع و همچنین دوام در طبیعت خطرناک محسوب می‌شوند [۲۰].

جدول (۱-۱): بخش‌های صنعتی مهم دارای پساب‌های آلوده به فلزات [۲۱]

فلزات	صنعت
کاتیون‌ها: Cu، Zn، Pb، Mn، U و ...	استخراج فلز از معدن
آنیون‌ها: Cr، As، Se، V و ...	
Cr، Ni، Cd، Zn	آب فلز کاری
Cu، Zn، Mn	پردازش فلز
Cd، Cu، Zn، Mn	تولید انرژی از سوخت زغال سنگ
Am، Eu، Sr، Ra، Th، U	صنایع هسته‌ای

### ۱-۹-۱- اثرات فلزات سنگین

عنصر نیکل: باعث عوارضی چون برونشیت مزمن، عفونت سینوس‌ها و سرطان ریه می‌شود. برای گیاهان مسمومیت‌هایی را ایجاد می‌کند.

عنصر نقره: تخلیه نقره در طبیعت باید محدود شود زیرا بر روی فرآیند تصفیه بیولوژیکی اثر می‌گذارد.

عنصر قلع: راه‌های ورود قلع به محیط زیست آبی از طریق هوازدگی کانی‌ها در معادن و ورود رنگ‌های حاوی ترکیبات ارگانیک صورت می‌گیرد. دو نوع از قلع در طبیعت وجود دارد که قلع ارگانیک بیشترین سمیت را برای آبزیان به همراه دارد ولی قلع غیرآلی توسط باکتری‌ها متیله است.

عنصر کادمیوم: فلزی بسیار سمی و سرطان‌زا است. باعث تنگی نفس، تصلب بافت شش‌ها، کاهش وزن در انسان می‌شود و آسیب‌هایی جدی به کلیه‌ها و استخوان‌ها وارد می‌کند.



عنصر سرب: فلزی سمی برای انسان‌ها و سایر جانداران به خصوص آبزیان است. به دو صورت ۲ و ۴ ظرفیتی وجود دارد. باعث اختلالات روانی مانند هیجان و افسردگی در انسان است.

عنصر روی: در بسیاری از محیط‌ها مانند آب‌های طبیعی و حتی آب باران وجود دارد و مقدار مجاز آن در آب آشامیدنی ۵ میلی‌گرم بر لیتر است.

عنصر جیوه: عوارض جیوه درد مفاصل، کم‌اشتهایی، آسیب به کلیه‌ها و ایجاد خوردگی در پوست است.

عنصر کروم: به حدی سمی است که در لیست آلاینده‌های بسیار مهم قرار گرفته است. در محیط آبی این فلز می‌تواند به دو صورت ۳ و ۶ ظرفیتی حضور داشته باشد که ۶ ظرفیتی سمی‌تر است. می‌تواند سبب ایجاد تومورهای ریوی، سرطان و حساسیت‌های پوستی شود.

عنصر کبالت: در لیست فلزات سنگین مضر برای محیط زیست قرار نمی‌گیرد. در غلظت‌های بالا مضر است [۲۲،۲۰].

#### ۱-۹-۲- ضرورت جداسازی فلزات از پساب‌ها

فناوری‌های متداول در جداسازی فلزات از پساب‌ها دو هدف عمده را دنبال می‌کنند: حذف سمیت (جنبه زیست محیطی) و بازیافت فلزات با ارزش (جنبه تکنولوژیکی). بر اساس این دو هدف انتخاب نمونه‌های فلزی جهت مطالعه‌ی روش‌های جداسازی انجام می‌شود و بر همین اساس می‌توان فلزات را به دو گروه زیر تقسیم کرد:

۱- فلزاتی که با تاثیر نامطلوب‌شان در زنجیره‌ی غذایی تهدیدی برای سلامت بشر به شمار می‌روند.

۲- فلزاتی که از لحاظ استراتژیکی و ارزش بالای‌شان اهمیت دارند.

این دو گروه از فلزات لزوماً جدا از هم نیستند به این معنی که در بعضی موارد فلزات با ارزش آلوده کننده نیز هستند و موجب خطرات زیست محیطی می‌شوند. بهره‌برداری از منابع معدنی جهان و فعالیت‌های فنی بشر در استخراج و انتشار عناصر فلزی باعث ورود مقادیری با غلظت‌های غیر قابل پیش‌بینی از فلزات به محیط زیست شوند.

اغلب عناصر فلزی نقش حیاتی در بقای ارگانیسم‌های زنده ایفا می‌کنند. آنها نیازهای غذایی سلول‌های زنده را برآورده می‌کنند. با این حال مقادیر بیش از حد نیاز آنها موجب مسمومیت و حتی مرگ سلول‌های زنده می‌شود. بشر عناصر خاکی را از طریق غذا و آب دریافت می‌کند. گیاهان و حیوانات از حلقه‌های مهم در زنجیره‌ی غذایی به شمار می‌روند که زندگی انسان‌ها به آنها وابسته است و غذای بشر توسط گیاهان و حیوانات تامین می‌شود. اگر بتوان این زنجیره‌ی غذایی را به شکل هرمی نشان داد، بشر در راس هرم قرار می‌گیرد و از آنجا که جذب و ترکیب فلزات سنگین با میکروارگانیسم‌ها بدیهی است، غلظت آنها تا رسیدن به انسان در زنجیره‌ی غذایی کاملاً بالا می‌رود، لذا کنترل ورود فلزات سنگین به محیط امری ضروری است [۲۱].

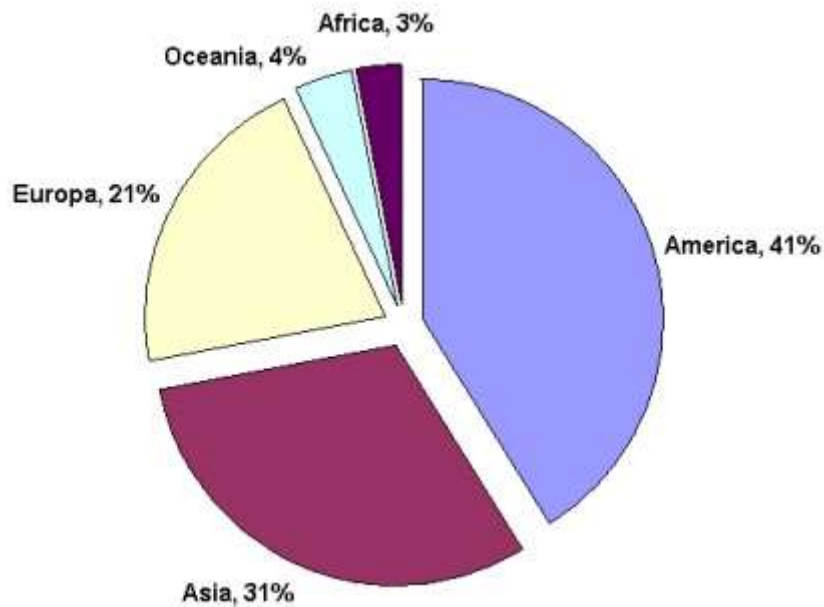
### ۱-۹-۳- فلز مس

مس فلزی است که می‌تواند در طبیعت به شکل بومی خود یافت شود. در سنگ‌ها کریستال مس با کلسیت همراه است. مس عنصری مهم برای زندگی گیاهان و حیوانات است [۲۳]. مس فلز با اهمیتی است و به طور گسترده‌ای برای اهداف مختلف مهندسی استفاده می‌شود. برای ساخت آلیاژها و در سرامیک‌ها و آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود [۲۴].

### ۱-۹-۳-۱- اهمیت اقتصادی مس

مس فلزی است که در بسیاری از کشورها تولید می‌شود. حدود ۸۸٪ از فرآیند تولید مس با فراوری مواد معدنی حاوی این فلز انجام می‌گیرد و ۱۲٪ باقی مانده از بازیافت باطله‌های حاوی مس فراهم می‌شود. در سال‌های گذشته افزایش تقاضا برای فلز مس باعث تولید بیشتر این فلز شده است. ذخایر

قابل توجهی را می‌توان با استفاده مجدد از مس بازیافت شده از باطله‌ها به دست آورد [۲۳]. درصد تولید مس در قاره‌های مختلف در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل (۲-۱): درصد تولید مس در قسمت‌های مختلف جهان

#### ۱-۹-۳-۲- کاربردهای مس

با توجه به خواص آن (چکش خوار، انعطاف‌پذیر، رسانای خوب حرارتی، هادی الکتریسیته، مقاوم و با دوام در برابر خوردگی) مس به طور گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌ها کاربرد دارد. مس به بسیاری از پیشرفت‌های تکنولوژیکی کمک کرده است. در این میان می‌توان به ارتباط‌های تلگرافی و برق اشاره کرد. آن به طور گسترده‌ای در قالب لوله (برای حرارت، تهویه مطبوع، توزیع آب) و برای بسیاری از محصولات الکتریکی (تلویزیون، رادیو، روشنایی، کامپیوتر، تلفن همراه)، آداپتورها، ترانسفورماتور و موتور مورد استفاده قرار می‌گیرد. مس دارای بالاترین هدایت الکتریکی نسبت به تمام فلزات پایه بر روی زمین است [۲۶، ۲۳].

#### ۱-۹-۳-۳- اثرات زیست محیطی مس

مس از طریق منابع طبیعی و انسانی به محیط زیست وارد می‌شود. آب و هوا توسط فلز مس تولید شده از معادن، صنایع آبکاری، نفت و کارخانه‌های ذوب آلوده می‌شود. مس به داخل پساب‌های صنعتی

صنایع مختلف مانند رنگدانه‌ها و رنگزها، پالایش نفت، کود، معدن و متالورژی، صنعت آهن و فولاد، مواد منفجره، سوزاندن چوب و ... وارد شده و باعث آلودگی بیشتر پساب این صنایع می‌گردد. آن می‌تواند اثرات بیوشیمیایی مضر، مسمومیت و بیماری‌های خطرناک در انسان به وجود آورد. مصرف بیش از اندازه‌ی مس از طریق هوا، آب و مواد غذایی می‌تواند باعث بیماری‌های خطرناکی شود. به عنوان مثال مصرف ۷۵-۱۵ میلی‌گرم مس باعث اختلال در معده و روده می‌شود [۲۴، ۲۵].

#### ۱-۱۰-۱- روش‌های رایج حذف فلزات سنگین از پساب و معایب آنها

- روش‌های شیمیایی (ته نشینی، استخراج حلالی، تبادل یونی، کمپلکس، اسمز معکوس و ...)
- روش‌های بیولوژیکی (بیوجاذب‌ها، نانولوله‌های کربنی)
- روش‌های فیزیکی (آسیا کنی، جدا سازی توسط میدان الکتریکی، جداسازی توسط میدان مغناطیسی)
- روش‌های الکتروشیمیایی
- روش‌های ترکیبی (تبادل یونی-رسوب الکتروشیمیایی) [۲۳]

#### ۱-۱۰-۱- فرآیند رسوب‌گذاری شیمیایی

عملی است که در آن ته‌نشین شدن فلزات با اضافه کردن منعقد کننده‌هایی همچون آهک، نمک‌های آهنی و دیگر پلیمرهای آلی صورت می‌گیرد. به کمک این روش یون‌های فلزی محلول به شکل نامحلول تبدیل شده به گونه‌ای که با تغییر ترکیب محلول آبی، حلالیت‌های یون‌های فلزی کاهش می‌یابد. سپس ذرات جامد تشکیل شده به راحتی می‌توانند از طریق فیلتراسیون از محلول جدا شوند. این روش ساده، راحت و ارزان قیمت است.

### ۱-۱۰-۲- فرآیند تبادل یونی

یک روش شیمیایی برگشت پذیر است که بین دو محلول الکترولیت و یا یک محلول الکترولیت و رزین تبادل یونی انجام می گیرد. رزین های تبادل گر یون یک بستر جامد و نامحلول است که از ذرات بسیار کوچک تشکیل شده اند، در سطح این ذرات گروه های عاملی وجود دارد که محل هایی برای به دام انداختن یون ها به شمار می روند. البته این پدیده همزمان با آزاد کردن یون های دیگر اتفاق می افتد، از این رو تبادل یونی نامیده می شود. احیای بالای مواد و تبادل یون فلزی مورد نظر به طور انتخابی و گزینشی از مزایای این روش است.

### ۱-۱۰-۳- فرآیند اسمز معکوس

اسمز، حرکت حلال بین دو محلول با غلظت های متفاوت است که توسط یک غشاء نیمه تراوا از هم جدا شده اند و منجر به کاهش اختلاف غلظت بین دو محلول می شود. اسمز پدیده ای طبیعی است. در حالت عادی حلال تمایل دارد که از محلول با غلظت کمتر به محیط غلیظ تر جریان یابد و تعادل شیمیایی برقرار شود. اسمز معکوس فرآیندی است که در طی آن حلال تحت فشار از محیط با غلظت بیشتر به محیط با غلظت کمتر منتقل می شود.

### ۱-۱۰-۴- روش های الکتروشیمیایی

در محلول و با دخالت یک هدایتگر الکترون اتفاق می افتد و در آن انتقال الکترون بین الکتروود و الکترولیت رخ می دهد. در این روش مواد شیمیایی مصرف نمی شود، به طور انتخابی عمل می کند و فلزات با درصد خلوص بالا تهیه می شوند [۲۷].

### ۱-۱۰-۵- روش جذب با کربن فعال

کربن فعال، جامدهای کربن با ساختار خاصی است. سطح کربن فعال غیر قطبی است، اگرچه وجود گروه های اکسید در ساختار کربن فعال، سطح آن را کمی قطبی می کند. کربن فعال دارای سطحی آب

گریز است، اما در محل‌های حاوی اکسیژن آب می‌تواند جذب شود. مساحت سطح بالایی دارد. کربن فعال به شکل پودر، گرانوله و الیاف کربن در دسترس است [۲۸].

کربن فعال از جمله موادی است که به طور وسیع در زمینه‌ی حذف آلاینده‌ها به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته است. کربن فعال علی‌رغم مزایایی که دارد دارای ظرفیت جذب پایینی بوده و برای کاربردهای صنعتی و حذف رنگ‌ها در مقیاس بالا مناسب نمی‌باشد. هزینه بالای استفاده از کربن فعال، مانع از کاربرد آن در زمینه‌های مختلف شده است و محققان بر روی مواد تجاری ارزان قیمت و در دسترس به عنوان جایگزین احتمالی آن مطالعاتی را انجام داده‌اند [۱۵]. امروزه اغلب پژوهش‌های انجام گرفته مربوط به استفاده از نانوذرات و نشان دادن این مواد بر روی کربن فعال بوده است. دلیل استفاده از نانو مواد سطح ویژه‌ی بالا و کسر بزرگی از اتم‌های در دسترس برای انجام برهمکنش‌های شیمیایی بوده است [۲۹].

#### ۱-۱۰-۶- ته نشینی

تفاوت دانسیته ذرات جامد و مایع باعث ته نشین شدن ذرات جامد می‌گردد.

اصلی‌ترین معایبی که روش‌های ذکر شده دارند این است که لجن بسیار زیادی تولید می‌کند که دفع و کنترل آن (لجن) خود یک مشکل است، این روش‌ها نسبتاً گران و ناکارآمد خصوصاً برای غلظت‌های پایین فلزات سنگین بین ۱-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند. همچنین نیازمند هزینه و تکنولوژی پیشرفته هستند که از دیگر مشکلات این روش‌ها است. پس وجود یک تکنولوژی مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست برای تصفیه فلزات سنگین از پساب را ایجاب می‌کند [۲۷، ۲۳، ۱۶].

#### ۱-۱۰-۷- روش‌های بیولوژیکی

الف) آبشویه میکروبی: تعدادی از میکروارگانیسم‌ها با ترشح موادی در محیط، موجب انحلال فلزات در محیط‌های آبی اطراف شده و فلزات را به شکل نمک‌های محلول از محیط جدا می‌کند.

ب) تجمع بیولوژیکی: جذب ذرات فلزی به داخل میکروارگانیسم و انباشته شدن آنها در داخل سلول از طریق فرآیند متابولیسمی.

ج) جذب بیولوژیکی: جذب ذرات فلزی به دیواره میکروارگانیسم به طور مستقل از فرآیند متابولیسمی.

د) تغییر شکل آنزیمی: استفاده میکروارگانیسم‌ها از آنزیم‌هایشان جهت تغییر شکل و تصفیه آلاینده‌های فلزی که شامل ته‌نشینی فلزات، تغییر شکل اکسیداسیون و احیاء، استفاده از فلزات با ظرفیت شیمیایی بالا به عنوان پذیرنده الکترون و تشکیل بیولوژیکی کانی‌ها [۳۰].

### ۱-۱۱- فرآیند جذب بیولوژیکی

اخیرا جذب بیولوژیکی به عنوان موثرترین روش برای آلودگی زدایی پساب حاوی فلزات سنگین و کاهش سریع غلظت سموم در پساب‌ها معرفی شده است. این روش به منظور بررسی قابلیت اجرایی آن برای حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. جذب بیولوژیکی به جذب سطحی یون‌ها به وسیله بیومس گفته می‌شود که شامل پیوندهای بین یون‌ها با لیگاندهای داخل سلولی و خارج سلولی می‌باشد. فرآیند جذب بیولوژیکی از لحاظ عملکرد تکنیکی، کیفیت عملیاتی و ویژگی‌های شیمیایی در تصفیه آب موثر بوده و قادر به کاهش غلظت فلزات تا سطوح بسیار کم است و بازیابی فلزات سنگین را امکان‌پذیر می‌کند. همچنین جذب بیولوژیکی مقرون به صرفه است چرا که فلزی که بازیابی می‌شود از ارزش تجاری بالایی برخوردار است و از طرف دیگر جاذب‌هایی که استفاده می‌شوند هزینه‌ی کمی دارند. علاوه بر این جاذب‌های کربن‌دار تمایل جذب فلزات سنگین به طور غیر اختصاصی دارند اما جاذب‌های بیولوژیکی توانایی حذف انتخابی گروه‌های خاصی از فلزات سنگین در محیط آلوده را نشان داده‌اند و جانشین مناسبی به جای جاذب‌های کربن‌دار برای حذف فلزات سنگین هستند. اما جذب بیولوژیکی کاستی‌هایی هم دارد از جمله محدودیت پتانسیل برای ارتقا فرآیند بیولوژیکی (مثلا با مهندسی ژنتیک سلول‌ها) و اشباع‌پذیری جاذب‌های بیولوژیکی، که این نقاط ضعف می‌تواند با استفاد از جاذب‌های سطحی ارزان قیمت برطرف شود [۲۷، ۱۶].

### ۱-۱۱-۱- جذب بیولوژیکی به وسیله جاذب‌های بیولوژیکی غیرزنده

چون بیومس زنده نیازمند تغذیه است، حفظ آن در طول فرآیند جذب دشوار است. هنگام استفاده کردن از بیومس غیرزنده گستره وسیع‌تری از شرایط عملیاتی از جمله pH، دما و غلظت فلز در دسترس است و بیومس نیاز به ضدعفونی خاص در طی فرآیند ندارد. همچنین بیومس غیرزنده رفتار مشابه یک تبادل دهنده یونی دارد. بیومس غیرزنده قابل احیاء بوده و می‌تواند برای سیکل‌های بعدی مورد استفاده مجدد قرار گیرد. مشکلاتی که در بکارگیری جاذب به صورت غیرزنده وجود دارد، مشکل در جداسازی بیومس پس از فرآیند جذب و اتلاف آن پس از احیاء است و به دلیل استحکام کم و کوچک بودن اندازه ذرات، کاربردهای درون ستونی چندانی ندارد. برای حل این مشکل بیومس غیرزنده می‌تواند به صورت بسته درون یک ماتریس گرانولی یا پلیمری جهت بهبود استحکام مکانیکی جاذب به کار رود [۳۱].

### ۱-۱۱-۲- مکانیسم‌های جذب بیولوژیکی فلز توسط میکروارگانیزم

#### ۱-۱۱-۲-۱- جذب فیزیکی

این نوع جذب به کمک نیروهای وان‌دروالس انجام می‌شود. علت جذب بیولوژیکی فلز در این مکانیسم، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین یون‌های فلزی موجود در محلول و دیواره سلولی ارگانیزم است. این فرآیند برگشت‌پذیر بوده و ماده جذب سطحی شده از جاذب قابل بازیابی است. جذب بیولوژیکی اورانیوم، کادمیم، روی، مس و کبالت توسط بیومس‌های غیرزنده جلبک، قارچ و مخمر تحت این مکانیزم صورت گرفته است.

#### ۱-۱۱-۲-۲- ترسیب

ترسیب (رسوب کردن) ممکن است هم وابسته به متابولیسم سلولی و هم مستقل از آن باشد و جداسازی فلز هم روی سطح سلول و هم داخل محلول رخ دهد. در ترسیب وابسته به متابولیسم سلولی، جداسازی فلز از محلول با سیستم دفاعی فعال میکروارگانیزم همراه است. در ترسیب مستقل از متابولیسم، جداسازی فلز ممکن است نتیجه‌ی برهم‌کنش شیمیایی بین فلز و سطح سلول باشد.



### ۱-۱۱-۲-۳- تبادل یونی

دیواره سلولی میکروارگانیسم‌ها پلی ساکاریدی است و یون‌های فلزی دو ظرفیتی با یون‌های متقابل آن‌ها در پلی ساکاریدها مبادله می‌شوند. جذب بیولوژیکی مس توسط قارچ‌های گانودرما لوسیدوم<sup>۱</sup> و آسپرژیلوس نیجر<sup>۲</sup> با مکانیسم تبادل یونی انجام گرفته است.

### ۱-۱۱-۲-۴- کمپلکس

جداسازی فلز از محلول توسط تشکیل کمپلکس روی سطح سلول پس از برهمکنش بین فلز و گروه‌های عاملی (آمینو، کربوکسیل، پلی ساکاریدها و ...) انجام می‌پذیرد. گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در این نوع جذب دخیل بوده و نقش مهمی در جذب زیستی ایفا می‌کنند. معلوم شده جذب زیستی مس توسط بیومس‌های کلوریا ولگاریس<sup>۳</sup> و رامیگرا<sup>۴</sup> را از طریق جذب سطحی و سپس تشکیل پیوندهای کئوردینانس بین فلزها و گروه‌های آمینو و کربوکسیل پلی ساکاریدهای دیواره سلولی بوده است. همچنین تشکیل کمپلکس تنها مکانیسم جداسازی کلسیم، منیزیم، کادمیم، روی، مس و جیوه توسط باکتری پودوموناس سایرینگا<sup>۵</sup> است.

### ۱-۱۱-۲-۵- انتقال از میان غشای سلولی

اساساً جذب زیستی فلز سنگین توسط ارگانیسم‌های زنده از دو مرحله تشکیل شده است. مرحله اول اتصال فلز به دیواره سلول طی یک پیوند مستقل از متابولیسم است، در مرحله بعد یون‌های فلزی از میان غشای سلولی طی جذب درون سلولی که وابسته به متابولیسم است، انتقال می‌یابند [۲۷].

---

<sup>۱</sup> *Ganoderma lucidum*

<sup>۲</sup> *Aspergillus niger*

<sup>۳</sup> *Chlorella Vulgaris*

<sup>۴</sup> *Ramigera*

<sup>۵</sup> *Pseudomonas Syringae*

### ۱-۱۱-۳- عوامل موثر در جذب بیولوژیکی

اگر از هر سازوکار و فرآیندی که انجام شود بتوان صرف نظر کرد، یکسری عوامل محیطی وجود دارند که روی طبیعت شیمیایی مکان‌های پیوندی سطح جاذب طبیعی اثر گذارند. اما از میان تمام عوامل موجود، چند عامل بسیار موثر می‌باشند که عبارتند از: غلظت اولیه مواد آلاینده، شامل: یون‌های فلزی، رنگ‌ها و مواد سمی دیگر، درجه حرارت، pH، مقدار جاذب مورد استفاده. عوامل دیگری مانند شدت جریان پساب، غلظت فلزات بی‌اثر، غلظت اکسیژن محلول، حضور فلزات اضافی اثر گذار روی جذب، لیگاندهای آنیونی، کاتیونی و یا ترکیبی و آلودگی‌های آلی نیز در جذب بیولوژیکی اثر گذارند [۳۲، ۳۳].

### ۱-۱۱-۴- مزایای جذب بیولوژیکی

پایین بودن هزینه راهبری، پایین بودن لجن بیولوژیکی و شیمیایی دفعی، راندمان حذف بالای فلزات از پساب و بازسازی جاذب و همچنین عدم نیاز به مواد مغذی باعث شده است که جاذب‌های بیولوژیکی به عنوان موثرترین و اقتصادی‌ترین روش جهت حذف رنگ‌ها و فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرند چنانچه ظرفیت مربوط به حذف یک جاذب بیولوژیکی با ظرفیت جذب یک رزین کاتیونی برابر است [۳۴].

### ۱-۱۱-۵- خصوصیات جاذب‌های بیولوژیکی

برخلاف رزین‌ها که فقط با تبادل یون سر و کار دارند، در محیط‌های متفاوتی عمل می‌کنند. جایگزین ارزانتر و موثرتری برای جدا کردن فلزات و عناصر فلزی است، بخصوص در جداسازی فلزات سنگین از محلول‌های آبی. در سال‌های اخیر، بکارگیری تکنولوژی‌های زیست‌شناختی در جداسازی فلزات، دارای اهمیت ویژه‌ای گشته است و به تدریج به یک موضوع مهم در زمینه‌ی کنترل آلودگی‌های ناشی از فلز تبدیل شده است. این جذب کننده‌ها از ویژگی دافعه‌ی فلزی برخوردارند و از آنها برای کاهش غلظت یون فلزات سنگین در محلول استفاده می‌شود. نخستین چالش بزرگ پیش رو در زمینه‌ی جذب بیولوژیکی، انتخاب بهترین نوع بیومس از بین انواع گوناگون مواد طبیعی در دسترس و ارزان است.

اگرچه بسیاری از مواد زیست‌محیطی می‌توانند فلزات را جمع کنند، اما آنهایی مناسب‌اند که ظرفیت بالایی برای تجمع فلزات داشته باشند و نیز فلزات سنگین را برای تجمع ترجیح دهند. انتخاب یک جاذب بیولوژیکی مناسب برای یک فرآیند جداسازی بسیار پیچیده است. عمده‌ترین و اصلی‌ترین مبنای انتخاب جذب‌کننده، معادله تعادل است (هم‌دما). شدت نفوذ در درجه دوم حائز اهمیت است. از دید کاربرد تجربی، در دسترس بودن و صرفه اقتصادی، فاکتورهای مهم در محاسبات ما هستند. ارزیابی صحیح از ظرفیت جذب فلز در برخی گونه‌های بیومس نیز مهم است [۳۵].

### ۱-۱۱-۶- انواع جاذب‌های بیولوژیکی

گونه‌های میکروبی فراوانی همچون جلبک، باکتری، مخمر، قارچ، بیومس میکروبی زائد حاصل از تخمیر یا صنایع غذایی به عنوان جاذب‌هایی با پتانسیل جذب بالا شناخته شده‌اند [۳۶]. جاذب‌های بیولوژیکی دارای انواع پلی‌ساکاریدهای مختلف و دارای گروه‌های عاملی متعدد و مهمی چون گروه‌های کربوکسیلی، هیدروکسیلی، آمینو، آمید و سولفات هستند که در فرایند جذب موثرند. به همین دلیل قارچ‌ها خواص منحصر به فردی دارند از جمله می‌توان به اتصال کاتیون‌ها و آنیون‌ها به دیواره سلولی - شان اشاره کرد. به دلیل فراوانی جاذب‌های بیولوژیکی در طبیعت و پساب صنایع، این مواد ارزان قیمت می‌باشند. همچنین جاذب‌های بیولوژیکی قابل احیا و استفاده مجدد هستند [۳۳، ۳۷].

### ۱-۱۲- قارچ‌ها

اگرچه قارچ‌ها گروهی بزرگ و متنوعی از میکروارگانیسم‌های یوکاریوتیک هستند، سه گروه از قارچ‌ها اهمیت عمده‌ای دارند: قارچ‌های کپکی، مخمرها و قارچ‌های رشته‌ای. قارچ‌ها در محیط‌های طبیعی و مهم از جمله فرآیندهای صنعتی وجود دارند. طیف وسیعی از مورفولوژی قارچ‌ها عبارتند از مخمرهای چند سلولی تا قارچ‌های پلی‌مورفیک و رشته‌ای که دارای بافت ماکروسکوپی پیچیده‌ای هستند. قارچ‌ها همچنین تولیدکننده‌ی مواد مهم اقتصادی از جمله اتانول، اسید سیتریک، آنتی‌بیوتیک‌ها، پلی‌ساکاریدها، آنزیم و ویتامین‌ها هستند. سلول‌های زنده و مرده قارچ‌ها توانایی قابل توجهی در جذب فلزات

گرانبها و سمی از محلول‌های آبی دارند. در زمینه جذب قارچ‌های رشته‌ای و مخمرها بیشتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مخمرها جزء قارچ‌های تک سلولی و در طبقه‌بندی قارچ‌ها به گروه آسکوماستس<sup>۱</sup> تعلق دارند [۳۷].

### ۱-۱۲-۱- ترکیبات موجود در قارچ‌ها

دیواره سلولی قارچ‌ها سفت بوده و عمدتاً از ۸۰ تا ۹۰٪ پلی ساکارید، پروتئین، چربی، پلی فسفات و یون‌های غیرآلی و مقدار متغیری گلیکوژن تشکیل شده‌اند و در ترکیب شیمیایی با جلبک‌ها و باکتری‌ها متفاوت هستند. رایج‌ترین بخش تشکیل دهنده‌ی دیواره سلولی قارچ‌ها کیتین است. کیتین یک پلی ساکارید حاوی نیتروژن، مستحکم و انعطاف پذیر است [۳۷].

### ۱-۱۲-۲- طبقه‌بندی قارچ‌ها

طبقه‌بندی قارچ‌ها در جدول ۲-۲ نشان داده شده است.

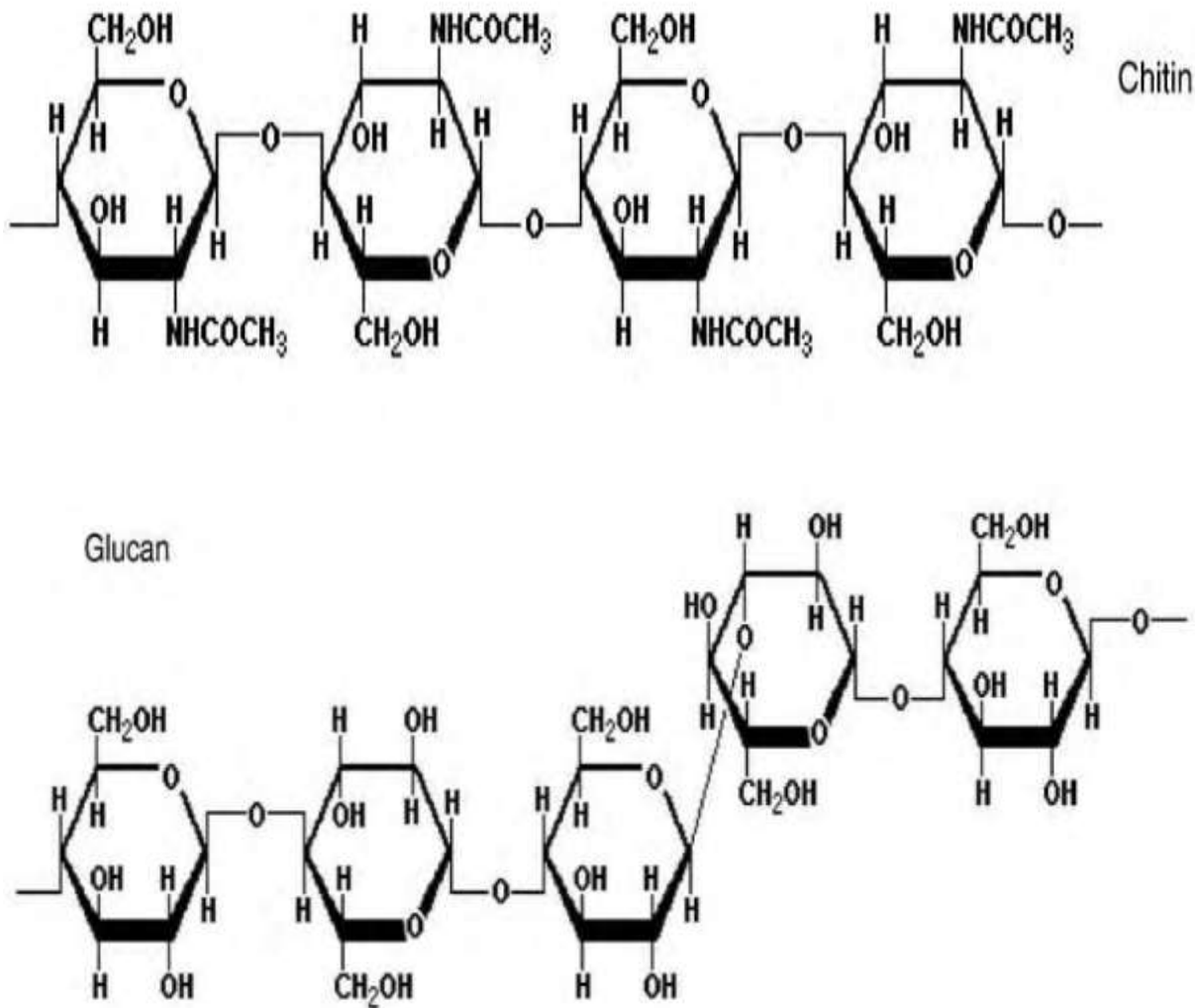
جدول (۲-۱): طبقه‌بندی قارچ‌ها [۳۷]

مثال	ساختار هیف <sup>۲</sup>	نام رایج	رده
Neurospora Saccharomyces	Septate	Sac fungi	Ascomycetes
Amanita Agaricus	Septate	Club fungi	Basidiomycetes
Mucor Rhizopus	Coenocytic	Bread molds	Zygomycetes
Allomyces	Coenocytic	Water molds	Oomycetes
Penicillium Aspergillus	Septate	Fungi imperfecti	Deuteromycetes

<sup>۱</sup> Ascomycetes

<sup>۲</sup> Hyphae

قارچ تریکودرما هارزیانیوم از گروه آسکومیستس و دیواره‌ی سلولی آن از کیتین و گلوکان تشکیل شده است و قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس از گروه زیگومایستس<sup>۱</sup> و دیواره‌ی سلولی آن از کیتوسان و گلوکان تشکیل شده است. ساختار کیتین و گلوکان در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل (۳-۱): ساختار کیتین و گلوکان [۳۷]

<sup>۱</sup> *Zygomycetes*

### ۱-۱۲-۳- روش‌های حذف فلزات سنگین توسط قارچ‌ها

- **جاذب بیولوژیکی:** مطالعات نشان داده است که سلول‌های غیرزنده قارچ‌ها، قابلیت قابل توجهی در حذف فلزات سنگین دارند که این مکانیسم جذب از طریق دیواره سلول صورت می‌گیرد. به دو صورت استفاده از توده قارچ غیرزنده برای جذب فلز استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها اضافه کردن پودر آن‌ها به نمونه است. این پودر باید دارای دانه بندی خاص با ضریب یکنواختی مشخصی باشد. در روش دیگر، توده خشک قارچ را به داخل ستون‌هایی ریخته و به صورت یک ستون جذب که حاوی بستر جاذب می‌باشد، سرعت جذب را بررسی می‌کنند.
- **توده بیولوژیکی:** در این روش از سلول‌های زنده قارچ استفاده می‌شود. در سلول‌های زنده علاوه بر جذب فلز در دیواره سلول، امکان جذب در داخل سلول نیز وجود دارد. این امر از طریق ترشح آنزیم‌های خارج سلولی و متابولیت‌های حاصله امکان‌پذیر است.
- **تثبیت توده بیولوژیکی قارچ:** معمولاً روش استفاده از پودر توده مرده قارچ در ستون‌های جاذب با مشکلاتی همراه است. از معایب این روش می‌توان به مشکلات جداسازی جاذب از محیط مایع، نرم شدن جاذب و اندازه کوچک جاذب اشاره کرد. به همین جهت جاذب را بر روی بسترهایی مانند ماسه، الیاف پارچه، پلی‌آکریل آمید، آلژینات و ترکیبات مشابهی تثبیت می‌نمایند. البته امکان تثبیت توده قارچ‌های زنده بر روی بسترهای جامد نیز وجود دارد.
- **تعیین حد تحمل قارچ نسبت به فلز:** در صورتی که از سلول زنده قارچ استفاده شود، برای تعیین حد تحمل قارچ نسبت به فلز باید محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف فلز که در آنها مواد مغذی مورد نیاز قارچ تامین شده است تهیه کرده و یا آنکه به محیط کشت قارچ، غلظت‌های مختلف فلز را وارد نمود. غلظتی از نمونه که بیشترین رشد را نشان داده است، آستانه تحمل قارچ خواهد بود.

- **مشخص نمودن قارچ‌های با ظرفیت جذب بالا:** پس از تعیین حد تحمل قارچ‌ها، باید میزان جذب فلز نیز بررسی شود. ممکن است بعضی از قارچ‌ها فقط در غلظت‌های بالایی از فلز رشد کنند لیکن جذب صورت نگیرد. بنابراین آن دسته از قارچ‌هایی که از رشد مناسب و ظرفیت جذب بالایی برخوردار بوده‌اند، مشخص می‌شوند.

- **بررسی مکانیسم‌های جذب:** روش‌های بررسی مکانیسم‌های جذب شامل تکنیک الکترومیکروسکوپی، استفاده از اشعه ایکس و یا اشعه مادون قرمز است. با استفاده از دو روش اول می‌توان محل‌های جذب فلز در داخل و یا خارج سلول را مشخص نمود. با استفاده از اشعه مادون قرمز می‌توان سهم گروه‌های دیواره سلولی را در جذب فلز مشخص کرد. با شستشوی توده بیولوژیکی قارچ توسط محلول‌های قلیایی مانند سود، می‌توان مقدار فلز جذب شده در سطح سلول و با سوزاندن آن و شستشوی خاکستر باقیمانده با اسید، می‌توان مقدار فلز جذب شده در داخل سلول را تعیین کرد.

- **باز یافت فلز:** با استفاده از ترکیبات شیمیایی، مبادله کننده‌های یونی، عملیات هضم و سوزاندن می‌توان فلز را از سلول جداسازی نمود. محلول‌هایی که برای انجام این امر به کار می‌روند، عبارتند از:

- مبادله کننده‌های یونی مانند محلول‌های حاوی سدیم، پتاسیم و نمک‌های کلسیم
- تبادل کننده‌های پروتون مانند اسید کلریدریک و نیتریک
- عوامل کمپلکس کننده همچون EDTA و آنیون‌هایی مانند کلرید، کربنات و بی‌کربنات [۳۸].

## ۱-۱۳- تعریف مساله

با پیشرفت تمدن بشری و توسعه فن‌آوری و ازدیاد روز افزون جمعیت، در حال حاضر دنیا با مشکلی به نام آلودگی محیط زیست روبرو شده است. در سرتاسر دنیا استخراج و فراوری مواد معدنی نقش مهمی در مشکلات زیست محیطی از جمله آلودگی آب و هوا ایفا می‌کند. مساله آلودگی یکی از مهمترین مسائلی است که محیط زیست را تهدید می‌کند و باعث تغییرات نامطلوب و وارد شدن مواد مضر و خطرناک به محیط می‌شود. وجود انواع مختلف آلاینده‌ها، حیات اکوسیستم و نیز بهداشت و سلامت انسان را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در نتیجه برای رفع مشکلات آلودگی باید از ورود آلاینده‌ها به محیط زیست جلوگیری شود. برای حذف آلاینده‌ها از روش‌هایی مانند تبادل یونی، اکسیداسیون و جذب سطحی استفاده می‌شود. جذب سطحی فرآیندی است که طی آن یک مایع محلول روی سطح یک جامد جذب می‌شود و منجر به تشکیل یک لایه نازک مولکولی یا اتمی از ماده جذب شونده روی جاذب می‌شود. جاذب‌های بیولوژیک شامل باکتری‌ها، مخمرها، جلبک‌ها و قارچ‌ها برای فرآیند جذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. قارچ‌ها از تجزیه کنندگان عمده طبیعت هستند که با تجزیه چوب درختان به بازگرداندن دی اکسید کربن به اتمسفر نقش دارند و در محیط‌های تاریک و مرطوب رشد و تکثیر می‌یابند. قارچ‌ها گلیکوژن ذخیره می‌کنند و دیواره سلولی آنها از کیتین تشکیل شده است. غنی از فیبر بوده و منابع خوبی از مواد معدنی آهن، سلنیم، پتاسیم، مس، کلسیم و فسفر هستند. قارچ‌ها بسته به نوع فلز در فاز قلیایی جذب بهتری از خود نشان می‌دهند. زیرا دیواره سلولی آنها شامل گروه‌های کربوکسیلات و فسفات است. قارچ‌ها قدرت جذب بیشتری را نسبت به برخی گونه‌های دیگر میکروارگانیسم‌ها دارند.

هدف در این پژوهش، ساخت و بررسی محیط نانو متخلخل قارچ‌های تریکودرما هارزینیوم و آکتینوموکور گانس و الگانس و بررسی چگونگی مکانیسم جذب و حذف پساب‌ها و آلاینده‌های آلی و معدنی توسط این قارچ‌ها است.



## ۱-۱۴- ضرورت انجام تحقیق

نگرانی‌های بشر در زمینه محیط زیست در ابعاد ملی، منطقه‌ای و جهانی با توسعه صنعتی و استفاده از منابع محدود تجدیدپذیر و غیرقابل تجدید مشهود شد. توسعه از یک سو با صنعت و تکنولوژی و از سویی دیگر با تخریب آلودگی‌های محیط زیست ارتباطی ارگانیک دارد. استفاده فزاینده از منابع طبیعی نظیر مواد خام و تولید انرژی با استفاده از سوخت‌های فسیلی و توسعه صنعتی باعث افزایش آلودگی هوا و آب، تولید مواد سمی و پساب‌های صنعتی و تخریب محیط زیست شده است.

لزوم حفاظت از محیط زیست در برابر آلودگی‌ها امری است که در جهان امروز پذیرش عامه داشته و این ضرورت به موازات رشد صنایع و تکنولوژی اهمیت بیشتری پیدا کرده است. برای از بین بردن آلودگی‌ها روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی وجود دارد. روش‌های فیزیکی و شیمیایی معایبی از جمله هزینه بالا و غیرموثر بودن در غلظت‌های کم را دارا هستند، به همین دلیل روش‌های بیولوژیکی برای جذب آلودگی مورد توجه است.

استفاده از جاذب‌های بیولوژیک به علت اقتصادی بودن و سازگاری با محیط زیست بوده است و دارای مزایایی از قبیل پایین بودن هزینه، پایین بودن حجم لجن بیولوژیکی، راندمان بالا، قابلیت احیا جرم بیولوژیکی و بازیافت فلزات سنگین هستند. برای حذف آلاینده‌های آلی و آلاینده‌های معدنی از جاذب‌های بیولوژیک از جمله قارچ، مخمر، باکتری و جلبک استفاده می‌شود. با توجه به اینکه این جاذب‌ها مزایا و کارایی خوبی داشته و تکنولوژی جدیدی در محیط زیست می‌باشند، می‌توان از آنها علیه آلودگی‌های ناشی از پساب صنایع و فلزات سنگین استفاده کرد.

## ۱-۱۵- هدف از انجام تحقیق

- بررسی آزمایشگاهی نانوذرات قارچ‌های تریکودرما هارزینیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی و تعیین بازده جاذب.

- انجام مطالعات آزمایشگاهی برای بررسی کارایی نانوجاذب‌ها جهت تصفیه محلول‌های آلوده آلی و معدنی مصنوعی و محلول آلوده معدنی واقعی.
- تعیین ایزوترم و سینتیک و پارامترهای ترمودینامیکی حاکم بر فرآیند جذب آلاینده‌های مختلف بر روی نانوجاذب‌ها.

#### ۱-۱۶- سازماندهی پایان نامه

این پایان نامه در چهار فصل به صورت زیر نگارش شده است:

- فصل اول: مطالعات اولیه (شامل مقدمه، طرح مساله، ضرورت و هدف از انجام تحقیق و مروری بر کارهای دیگران)
- فصل دوم: بررسی آلودگی محیط زیست و آب به وسیله‌ی رنگزها و فلزات سنگین، ضرورت حذف این پساب‌ها از محیط زیست و مطالعات مربوط به جذب بیولوژیکی
- فصل سوم: سنتز و آماده‌سازی نمونه‌های قارچ، انجام تست‌های آزمایشگاهی به منظور شناسایی جاذب، مطالعات آزمایشگاهی فرآیند جذب آلاینده‌های آلی و معدنی، تحلیل نتایج به دست آمده و بیان مکانیسم‌ها و در نهایت مطالعه‌ی تعادلی، سینتیک و ترمودینامیکی جذب
- فصل چهارم: تهیه گزارش پایانی (شامل جمع‌بندی، نتیجه‌گیری و ارائه پیشنهادها)

## فصل دوم

### مروری بر تحقیقات گذشته

میکروارگانسیم‌هایی مانند قارچ، جلبک، باکتری و مخمر برای حذف رنگ‌زها و فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این بخش مطالعاتی که بر روی این بیوجاذب‌ها انجام گرفته است، شرح داده می‌شود.

- پوخل و ویراراگوان (۲۰۰۶) پتانسیل بیومس قارچی غیرفعال اسپرژیلوس نیجر، که با اکسید آهن پوشش داده شده را برای حذف آرسنیک از یک محلول آبی بررسی کردند. بیومس اسپرژیلوس نیجر پوشش داده شده با اکسید آهن حداکثر حذف را حدود ۹۵٪ برای As(V) و ۷۵٪ برای As(III) در pH برابر با ۶ نشان داد. As(III) بیشتر در شرایط احیاء بر As(V) غالب است، در حالی که As(V) در محیط اکسید کننده بر As(III) برتری دارد. محلول آرسنیک [As(III) and As(V) 100 µg/L] با حجم ۱۰۰ mL با ۰/۱ g بیومس پوشش داده شده با اکسید آهن در سرعت ۱۷۵ rpm به مدت ۱۲ ساعت آماده شد. pH با استفاده از 0.1 M HNO<sub>3</sub> یا 0.1 M NaOH تنظیم شد. با توجه به اینکه هیچ واکنش شیمیایی بین اکسید آهن و بیومس وجود ندارد، مکانیسم حذف آرسنیک می‌تواند شبیه به جذب آرسنیک بر روی ماسه پوشش داده شده با اکسید آهن باشد. بسیاری از تفسیرهای قبلی بر روی مواد معدنی پوشش داده شده با اکسید آهن برای حذف آرسنیک، نشان می‌دهند که مواد معدنی پوشش دار به فرم هیدروکسید فریک کاتیونی (FeOH) درمی‌آید و آرسنیک به صورت آنیونی جذب می‌شود. مطالعه حاضر نشان داد که بیومس قارچی پوشش داده شده با اکسید آهن در محدوده pH ۳ تا ۹ دارای بار منفی است. بار سطحی بیومس پوشش داده شده با اکسید آهن تقریباً در محدوده pH ۶ تا ۹ بود اما حداکثر حذف آرسنیک در pH ۶ اتفاق افتاد. این عمل نشان داد که هیچ ارتباط مستقیمی بین بار سطحی جاذب و راندمان حذف آرسنیک وجود ندارد [۳۹].

- با توجه به تحقیقات آکار و تونالی (۲۰۰۶) قارچ اسپرژیلوس فلاوس<sup>۱</sup> برای حذف سرب و مس از محلول‌های آبی استفاده شد. ویژگی‌های جذب سرب و مس توسط بیومس قارچ اسپرژیلوس فلاوس

---

<sup>۱</sup> *Aspergillus flavus*

مانند pH اولیه، زمان تماس و غلظت اولیه یون فلزی مورد بررسی قرار گرفت. بیومس غیر فعال برای تعیین شرایط بهینه قبل از استفاده تصفیه شد. حداکثر جذب  $13/46 \pm 0/99$  mg/g برای سرب و  $10/82 \pm 1/46$  mg/g برای مس در  $5 \pm 1/01$  pH با زمان تعادل ۲ ساعت به دست آمد. جذب رقابتی یون‌های سرب و مس همچنین برای تعیین انتخابیت بیومس مورد بررسی قرار گرفت. آسپرژیلوس فلاوس در یک محیط جامد به مدت ۷ روز رشد کرد. pH محیط کشت با استفاده از 1 N HNO<sub>3</sub> قبل از اتوکلاو تا ۵/۵ تنظیم شد. اثر pH در جذب سرب و مس بر روی بیومس قارچی در محدوده ۱-۵/۵ مورد بررسی قرار گرفت. زمانی که pH اولیه محلول بالاتر از ۵/۵ رسید، یون‌های سرب و مس به دلیل غلظت‌های بالای OH<sup>-</sup> رسوب کردند. به همین دلیل آزمایش در pH های بالاتر از ۵/۵ انجام نشده است. زمان جذب ۱۵ دقیقه تا دو ساعت در نظر گرفته شد، که بعد از گذشت دو ساعت جذب بیشتری را نشان داد. نتایج نشان داد که آسپرژیلوس فلاوس می‌تواند به عنوان جاذب ارزان، موثر و به راحتی قابل کشت برای حذف سرب و مس از محلول‌های آبی استفاده شود. مدل جذب فروندلیچ جذب یون‌های سرب و مس بر روی آسپرژیلوس فلاوس را خیلی خوب توصیف کرد. پیش تصفیه بیومس با مواد شوینده مانند هیدروکسید سدیم و دی متیل سولفوکساید ظرفیت جذب آسپرژیلوس فلاوس را افزایش داد. در مورد مخلوط فلز دوتایی، ظرفیت جذب بیومس برای هر یون فلزی کاهش یافت. یون‌های سرب نسبت به یون‌های مس بیشتر جذب بیومس شده اند، هم در حالت تکی و هم در سیستم دو تایی، یعنی جاذب آسپرژیلوس فلاوس قدرت جذب بیشتری را نسبت به فلز سرب از خود نشان می‌دهد. [۴۰].

- قارچ تریکودرما هارزیانیوم به عنوان جاذب برای حذف رودامین 6G<sup>۱</sup> در حالت بیج استفاده شد و توسط سادهاسیوام و همکاران (۲۰۰۷) مورد مطالعه قرار گرفت. اثر زمان اختلاط و غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب و pH مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که میزان جذب رنگزا با افزایش زمان اختلاط با غلظت  $10-50$  mg L<sup>-1</sup> از رنگزا افزایش یافته و پس از ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده است.

<sup>۱</sup> Rhodamine 6G

میزان جاذب ۱g / ۵۰ mL و pH=۸ برای حداکثر حذف رنگ استفاده شد. سینتیک شبه مرتبه اول و دوم برای سیستم جاذب استفاده شد. سینتیک‌های جذب رودامین 6G نشان دادند که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بهترین همبستگی داده‌های تعادل را ارائه می‌دهد. همچنین می‌توان برای توسعه سیستم حذف رنگزا از قارچ تریکودرما هارزینیوم استفاده کرد. بیومس قارچی حداکثر ظرفیت حذف رنگزا را در غلظت پایین رنگزا نشان می‌دهد. ظرفیت‌های جذب بر اساس ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ انجام گرفت [۴۱].

- اختر و همکاران (۲۰۰۹) توانایی قارچ تریکودرما هارزینیوم غیرفعال برای حذف و بازیافت اورانیوم از محلول‌های آبی را مطالعه کردند. کلسیم-آلژینات به عنوان نگهدارنده پلیمری پس از غربالگری ماتریس‌های مختلف انتخاب شد. تثبیت قارچ تریکودرما هارزینیوم بر روی کلسیم-آلژینات، ظرفیت جذب اورانیوم از جاذب را در  $28 \pm 2$  درجه سانتیگراد و ۲۰۰ دور در دقیقه بهبود می‌بخشد. در مطالعه حاضر، تثبیت کلسیم-آلژینات باعث بهبود ظرفیت جذب اورانیوم و همچنین پایداری جاذب می‌شود. اورانیوم جذب شده در ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ نرمال HCl شستشو و به مقدار ۹۹/۳-۹۸/۱٪ توسط ۰/۱ نرمال HCl بازیافت شد. بنابراین، کلسیم-آلژینات تثبیت شده بر روی قارچ تریکودرما هارزینیوم را می‌توان در ستون بستر پیوسته برای حذف و بازیابی اورانیوم در مطالعات چرخه جذب و اجذب استفاده کرد و این تکنولوژی می‌تواند به عنوان یک جایگزین بالقوه استفاده شود [۴۲].

- چاترجی و همکاران (۲۰۱۰) ظرفیت جذب فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی توسط باکتری گرمادوست ژئوباسیلوس ترمودنیتریفیکانس<sup>۱</sup> را بررسی کردند. اولویت جذب بیومس مرده ژئوباسیلوس ترمودنیتریفیکانس برای محلول‌های فلزی مصنوعی به ترتیب  $Fe^{+3} > Cr^{+3} > Co^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2}$   $Pb^{+2} > Ag^{+} > Cd^{+2}$  بود. زمانی که این باکتری در فاضلاب صنعتی به کار گرفته شد، اولویت جذب به ترتیب  $Fe^{+3} > Cr^{+3} > Cd^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Zn^{+2} > Ag^{+}$  بود. به منظور تعیین pH بهینه برای جذب یون‌های فلزی مختلف توسط باکتری، ۵۰ میلی‌گرم از بیومس مرده ژئوباسیلوس

<sup>۱</sup> *Geobacillus Thermodenitrificans*

ترمودینتریفیکانس، در محلول آبی حاوی یون‌های مختلف فلزی با مقادیر مختلف  $\text{pH}=3-9$  مورد استفاده قرار گرفت.  $\text{pH}$  محلول با استفاده از  $0.1\text{N HCl}$  و  $0.1\text{N NaOH}$  تنظیم شد. ماکزیمم جذب برای  $\text{Fe}^{+3}$  در  $\text{pH}=6/5$ ،  $\text{Cr}^{+3}$  در  $\text{pH}=7$ ،  $\text{Co}^{+2}$  در  $\text{pH}=4/5$ ،  $\text{Cu}^{+2}$  در  $\text{pH}=7/5$ ،  $\text{Zn}^{+2}$  در  $\text{pH}=5$ ،  $\text{Cd}^{+2}$  در  $\text{pH}=6$ ،  $\text{Ag}^{+}$  در  $\text{pH}=7/5$  و  $\text{Pb}^{+2}$  در  $4/5$  مشاهده شد. افزایش در غلظت اولیه فلز باعث افزایش در ظرفیت جذب فلز می‌شود. داده‌های مدل ایزوترم لانگمویر در مقایسه با ایزوترم فرندلیچ با داده‌های حاصل از جذب فلز مناسب‌تر بود. نتایج نشان داد که غلظت اولیه فلز و  $\text{pH}$  جذب فلزات سنگین توسط ژئوباسیلوس را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴۳].

- پهلوان زاده و همکاران (۲۰۱۰) ویژگی‌های جذب نیکل از محلول‌های آبی با استفاده از جلبک قهوه‌ای را بررسی کردند. پارامترهای تجربی مؤثر بر فرآیند جذب مانند  $\text{pH}$ ، زمان تماس، غلظت اولیه فلز و دما مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های تعادل مناسب با داده‌های مدل لانگمویر در غلظت مختلف نیکل و در تمام دماها بود. هم‌چنین بر اساس داده‌های تجربی فرآیند جذب نیکل بر روی جلبک از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) نشان داد که جذب نیکل در محدوده دمایی  $293-313\text{ K}$  امکان پذیر، خود به خود و گرماگیر است. در آزمایشات جذب  $\text{pH}$  (۴-۷) و دما (۲۰، ۳۰، ۴۰) و زمان از ۱۰ دقیقه تا ۱۵۰ دقیقه در نظر گرفته شد که  $\text{pH}$  برابر با ۶ مناسب‌ترین  $\text{pH}$  و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بهترین دما برای جذب حداکثر انتخاب شدند. در نتیجه جلبک قهوه‌ای پتانسیل زیادی در حذف یون‌های فلزی با غلظت کم و عناصر سمی دارد [۴۴].

- مطالعات سینتیک و تعادل بر روی جذب نیکل از محلول آبی با استفاده از بیومس قارچی مرده موکور هیمالیس<sup>۱</sup> توسط شروف و وایدیا (۲۰۱۱) مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های جذب یون‌های نیکل، از جمله  $\text{pH}$ ، دما، سرعت چرخش، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون فلزی و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت. جذب نیکل با افزایش  $\text{pH}$ ، غلظت نیکل، دما و سرعت چرخش افزایش یافته، در حالی با افزایش غلظت بیومس کاهش یافته است. تعادل جذب در زمان حدود ۱۵۰ دقیقه به دست آمد.

<sup>۱</sup> *Mucor hiemalis*

داده‌های جذب نیکل با استفاده از مدل‌های سینتیک اول و دوم مورد مطالعه قرار گرفت. معادله مرتبه دوم، مناسب‌ترین معادله برای پیش‌بینی ظرفیت جذب قارچ است. داده‌های جذب در  $\text{pH}=8$  به دست آمده و با هر دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ سازگار است. استفاده مجدد از جاذب در پنج سیکل جذب و واجذب متوالی مورد آزمایش قرار گرفت و کارایی بازسازی بالاتر از ۸۰٪ بود. بیومس قارچی مرده می‌تواند جاذبی موثر، کم هزینه و سازگار با محیط زیست برای استفاده در حذف نیکل از محلول آبی باشد. آزمایش‌ها در  $\text{pH}$  ۲ تا ۸، در دمای ۱۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد که مناسب‌ترین  $\text{pH}=8$  و مناسب‌ترین دما برای جذب ۴۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد [۴۵].

- ژانگ و همکاران (۲۰۱۱) برای اولین بار برای حذف رنگ مالاکیت سبز از محلول‌های آبی از قارچ پوریا کوکوس استفاده کردند. ظرفیت جذب مالاکیت سبز ۱۹/۴۵٪ در مقایسه با خاک اره درخت کاج افزایش یافت. ظرفیت جذب با تغییر پارامترهایی مانند غلظت اولیه رنگ، میزان جاذب، دما و مقدار  $\text{pH}$  مورد مطالعه قرار گرفت. ظرفیت جذب بهینه (۴۲/۶۳ mg/g) و سرعت (۹۹/۴۱٪) در نزدیکی  $\text{pH}$  خنثی به دست آمد. خصوصیات جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، انرژی پراکنده طیف اشعه X (EDS)، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) انجام شد. مطالعات سینتیک و تعادل نشان می‌دهد که جذب شامل ایزوترم لانگمویر و مدل شبه مرتبه دوم است و علت آن این است که جذب شامل فعل و انفعال و اثر متقابل به جای انتشار کنترل شده است. همچنین پارامترهای ترمودینامیک مانند انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که جذب مالاکیت سبز بر روی قارچ پوریا کوکوس به طور عمده خود به خودی، گرماگیر و شیمیایی است. در نتیجه قارچ پوریا کوکوس می‌تواند به عنوان جاذب موثر برای حذف مالاکیت سبز استفاده شود [۴۶].

- ناگی و همکاران (۲۰۱۴) ویژگی‌های جذب یون‌های کادمیوم و روی حاصل از محلول‌های آبی ترکیبی با قارچ آگاریکوس بیسپوروس<sup>۱</sup> را مورد بررسی قرار دادند و مدل خطی و غیرخطی برای حذف فلزات

---

<sup>۱</sup> *Agaricus bisporus*



سنگین پیشنهاد کردند. غلظت اولیه یون‌های فلزی، زمان تماس، pH اولیه و دما پارامترهایی بودند که در جذب تاثیرگذارند. حداکثر راندمان حذف تا ۷۶/۱۰٪ و ۷۰/۰۹٪ (۳۱۸ k) برای کادمیوم و روی، به ترتیب و ظرفیت جذب تا ۳/۴۹ mg/g و ۲/۳۹ برای کادمیوم و روی به دست آمد. داده‌های تجربی با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، مدل‌های ایزوترم‌های مختلف رگرسیون خطی و غیر خطی و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شد. تغییرات در ساختار مورفولوژیکی پس از فعل و انفعالات بیومس-فلز سنگین توسط آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که قارچ آگاریکوس بیسپوروس می‌تواند در حذف کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی ترکیبی، مقرون به صرفه و کارآمد باشد [۴۷].

- جایاکومار و همکاران (۲۰۱۵) توانایی جلبک دریایی سبز هلیمدا گراسیلیس را در جذب یون‌های مس از محلول آبی در آزمایش بچ مورد مطالعه قرار دادند. اثر پارامترهای مربوطه مانند pH، میزان جاذب، سرعت اختلاط و زمان تماس با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر درصد حذف مس توسط هلیمدا گراسیلیس در pH=۴/۹، میزان جاذب ۱/۹۸ گرم بر لیتر، سرعت اختلاط ۱۱۹/۴۳ دور در دقیقه و زمان تماس، ۶۰/۲۱ دقیقه رخ می‌دهد. علاوه بر این، جاذب با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد آنالیز قرار گرفت. داده‌های تجربی در شرایط شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، انتشار درون ذره‌ای، تابع قدرت و مدل‌های جنبشی الوویچ بود. نتایج نشان داد که روند جذب یون مس از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. داده جذب یون‌های مس در ۳۰۸/۱۵ K با ایزوترم لانگمویر، فرنرلیچ، دوبینین-رادوشکوویچ، تمکین، سیپس و توت مناسب بود. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه مانند  $\Delta G$ ،  $\Delta H$  و  $\Delta S$  نشان دادند که جذب یون‌های مس بر روی بیومس هلیمدا گراسیلیس امکان‌پذیر، خود به خود و گرماگیر است. دیواره سلولی جلبک سبز شامل سلولز، هیدروکسی، پلی ساکاریدهای ساخته شده از واحدهای گزیلوز و مانان است. نتایج به دست آمده از FT-IR حضور گروه‌های کاربردی در سطح سلول جلبک، مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل را نشان می‌دهند [۴۸].



## فصل سوم

### مطالعات آزمایشگاهی

### ۳-۱- مواد مورد استفاده

برای انجام آزمایشات جذب در این پژوهش، مواد زیر مورد استفاده قرار گرفت:

- نانوجاذب‌های بیولوژیکی تریکودرما هاریانیوم و آکتینوموکور الگانس
- رنگزای مالاکیت سبز<sup>۱</sup>
- نمک فلز مس ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )، ساخت شرکت Merk
- آب مقطر
- اسید کلریدریک، ساخت شرکت Merk
- سود سوزآور، ساخت شرکت Merk

### ۳-۲- تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش تجهیزات و وسایل زیر مورد استفاده قرار گرفت:

- دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی مدل SHPM-10
- دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT320
- دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO-1455VP
- آسیای ماهواره‌ای مدل NAVA-MPM-2\*250H
- دستگاه pH متر مدل AZ oH/mV/Temp.meter. 86502
- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل XMD300-Unisantis
- آون  $200^\circ \text{C}$  مدل XY-1400S
- دستگاه فلورسانس اشعه ایکس (XRF) مدل Shimadzu XRF-1800
- دستگاه اسپکتوفوتومتر مدل Unico-UV Visible/2100
- دستگاه جذب اتمی مدل Solaar SS

---

<sup>۱</sup> Malachite Green

- دستگاه تجزیه IR مدل Spectrum One
- ترازوی چهار رقمی جهت توزین نمونه‌ها مدل ER-180A
- دماسنج

### ۳-۳- روش تولید نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس

ابتدا قارچ را بر روی محیط کشت ساپرود آگار<sup>۱</sup> کشت داده و بعد از ۷ روز نگهداری کشت‌ها در انکوباتور در دمای ۲۶ درجه سوسپانسیون اسپوری از قارچ‌های مربوطه با استفاده از هماسیتومتر تهیه شده و سپس به محیط کشت مایع (شامل مخمر، پپتون و گلوکز)<sup>۲</sup> در داخل ارلن اضافه می‌گردد. سپس ارلن‌ها در دمای ۲۳ درجه بر روی شیکر در دور ۱۲۵ rpm نگهداری می‌شوند. در مرحله بعد ۵۰ میلی‌گرم از بیومس خیس با محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم برای مدت ۳۰ دقیقه تیمار می‌گردد و با مقدار زیادی آب مقطر شسته شده تا اینکه اسیدیته آن به حد خنثی (۶/۸ تا ۷/۲) برسد. بعد از اتوکلاو بیومس بدست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک می‌گردد. برای زیست‌سنجی میزان جذب عناصر مورد نظر می‌توان ۰/۱ گرم از بیومس خشک هر قارچ را محلول ۱۰۰ میلی‌لیتری آب مقطر حاوی غلظت‌های مختلف فلز مورد نظر اضافه کرد که در این حالت بعد از اضافه کردن پودر قارچ به محلول حاوی فلز در دامنه ۲ میلی‌مولار تا ۸ میلی‌مول، ارلن‌ها باید به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد بر روی دستگاه لرزان شیک شوند. سپس در ادامه محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دور ۱۰۰۰۰ سانتریفیوژ می‌گردد. در این حالت محلول رویی توسط دستگاه جذب اتمی ایندکس می‌شود و محلول فلزدار فاقد بیومس قارچ به عنوان کنترل در نظر گرفته می‌شود. با استفاده از فرمول زیر نیز می‌توان میزان جذب را محاسبه کرد:

$$Q=(C_i-C_f/M)V \quad (۱-۳)$$

<sup>۱</sup> Sabouraud dextrose agar

<sup>۲</sup> Yeast, Peptone, Glucose

در این حالت  $Q$  مساوی است با میزان جذب یون فلزی برای هر گرم از بیومس،  $C_i$  غلظت اولیه فلز میلی گرم بر لیتر،  $C_f$  غلظت بعد از جذب میلی گرم بر لیتر،  $M$  میزان بیومس در مخلوط واکنش بر حسب گرم،  $V$  حجم مخلوط واکنش

- محیط YPG

مخمر ۳ گرم در لیتر، پپتون ۱۰ گرم در لیتر، گلوکز ۲۰ میلی گرم در لیتر. باید بصورت مایع تهیه شده و اتوکلاو گردد و بعد از سرد شدن اسپورهای قارچ زیر هود اضافه می گردد.

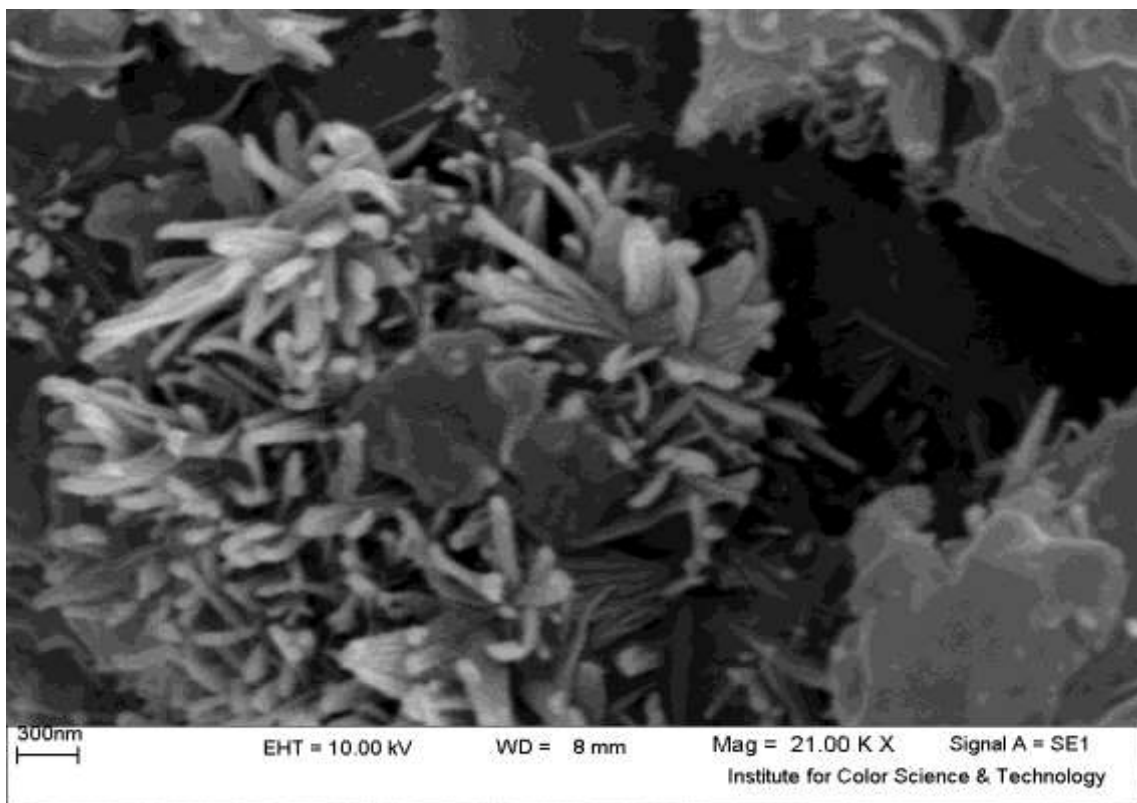
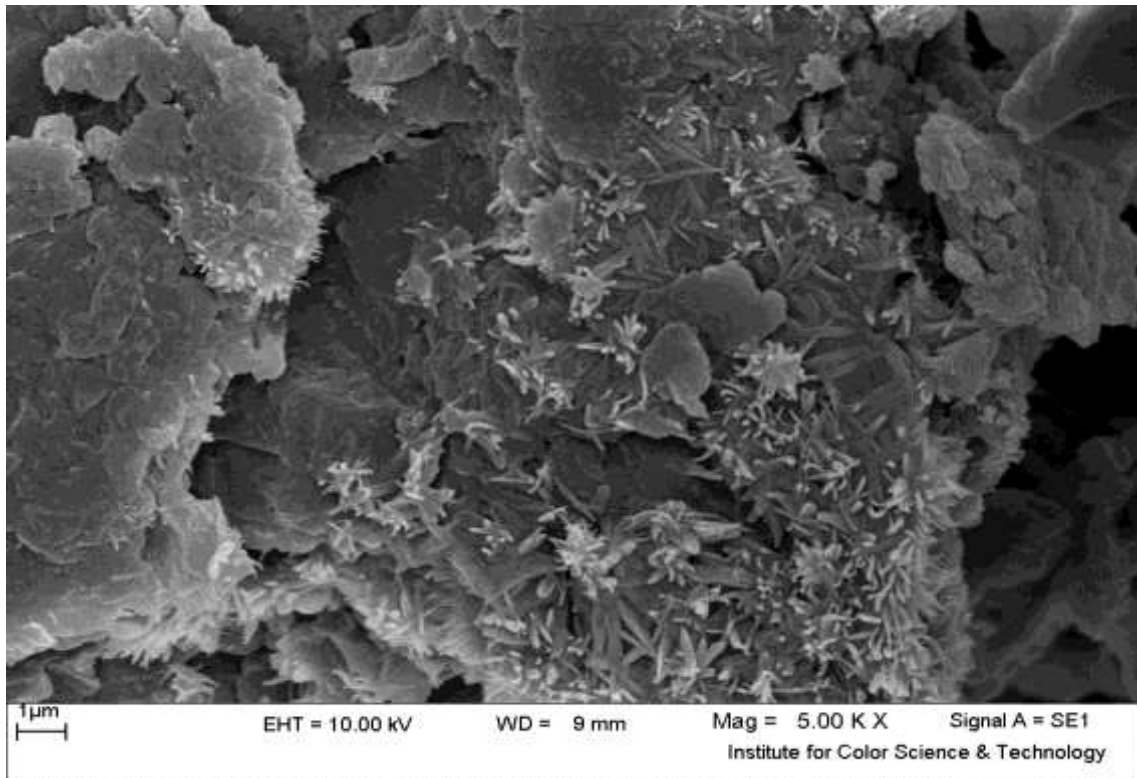
- محیط ساپرود آگار:

دکستروز ۴۰ گرم، پپتون ۱۰ گرم، آگار ۱۵ گرم. برای یک لیتر، مواد مورد نظر به یک لیتر آب اضافه شده و بعد به مدت ۲۰ دقیقه اتوکلاو شده و بعد از سرد شدن ۲۴ ساعت صبر کرده و بعد عملیات کشت را انجام می دهیم [۴۹].

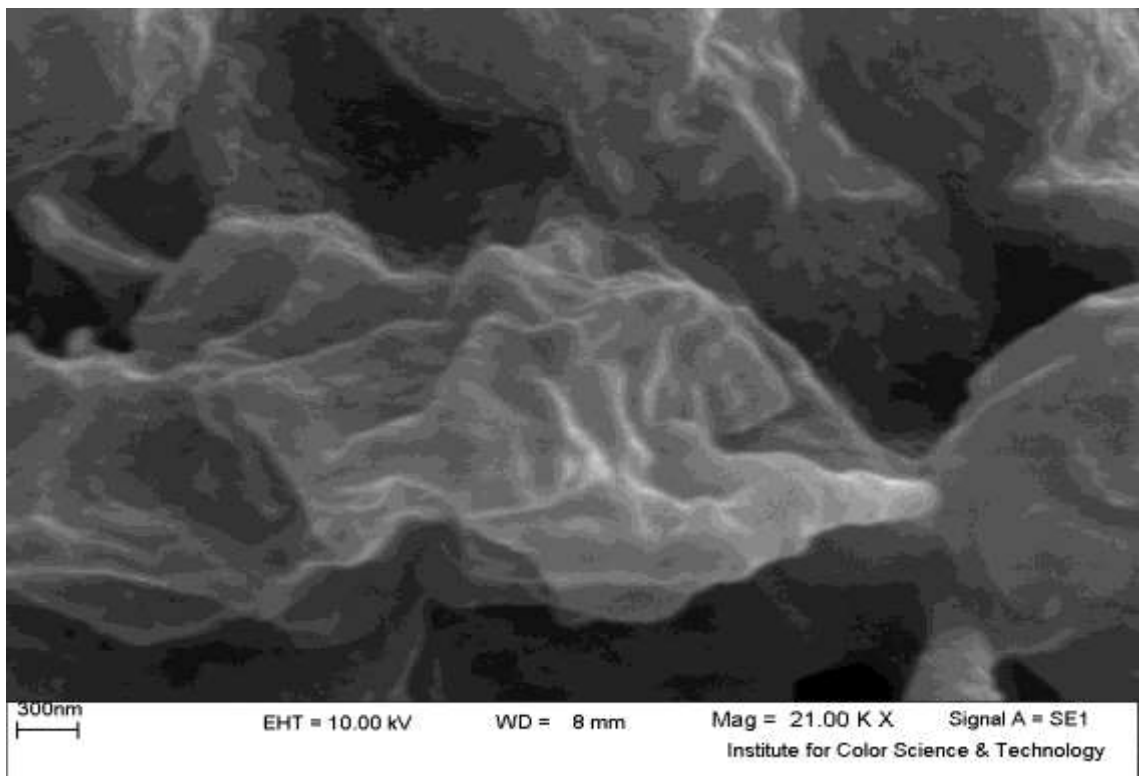
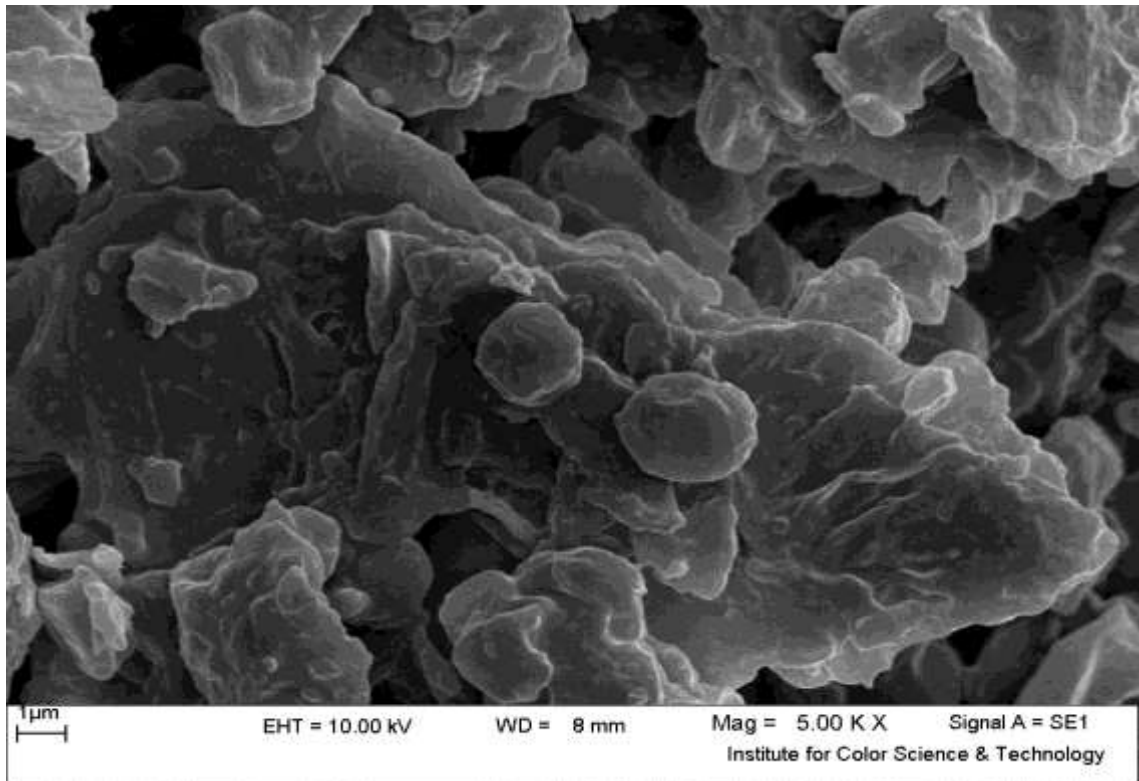
### ۳-۴- شناسایی نانوجاذبها

#### ۳-۴-۱- میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM

برای مطالعه مورفولوژی و بررسی یکنواختی و تعیین ابعاد نانوجاذبها، تصاویر SEM مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM نانوجاذب تریکودرما هارزبانیوم در شکل ۳-۱ و نانوجاذب آکتینوموکور الگانس ور الگانس در شکل ۳-۲ آورده شده است.



شکل (۳-۱): تصاویر SEM نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم



شکل (۲-۳): تصاویر SEM نانوجاذب آکتینوموکور الگانس ور الگانس



با توجه به شکل‌های ۱-۳ و ۲-۳ نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم دارای بافت رشته‌ای و نانوجاذب آکتینوموکور الگانس ور الگانس دارای ساختار کروی و دانه‌ای است، هم‌چنین دامنه‌ی ابعادی  $1 \mu\text{m}$  و  $300 \text{ nm}$  در این تصاویر قابل مشاهده است.

### ۳-۴-۲- آنالیز CHNS

آنالیز CHNS برای مشخص کردن درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد مورد استفاده قرار می‌گیرد. جدول ۱-۳ آنالیز CHNS نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس را نشان می‌دهد.

جدول (۱-۳): آنالیز CHNS نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم (الف) و آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب)

#### (الف)

درصد عناصر	عناصر
۳۳/۲۵	C
۵	H
۲/۱	N
۴/۲۳	S

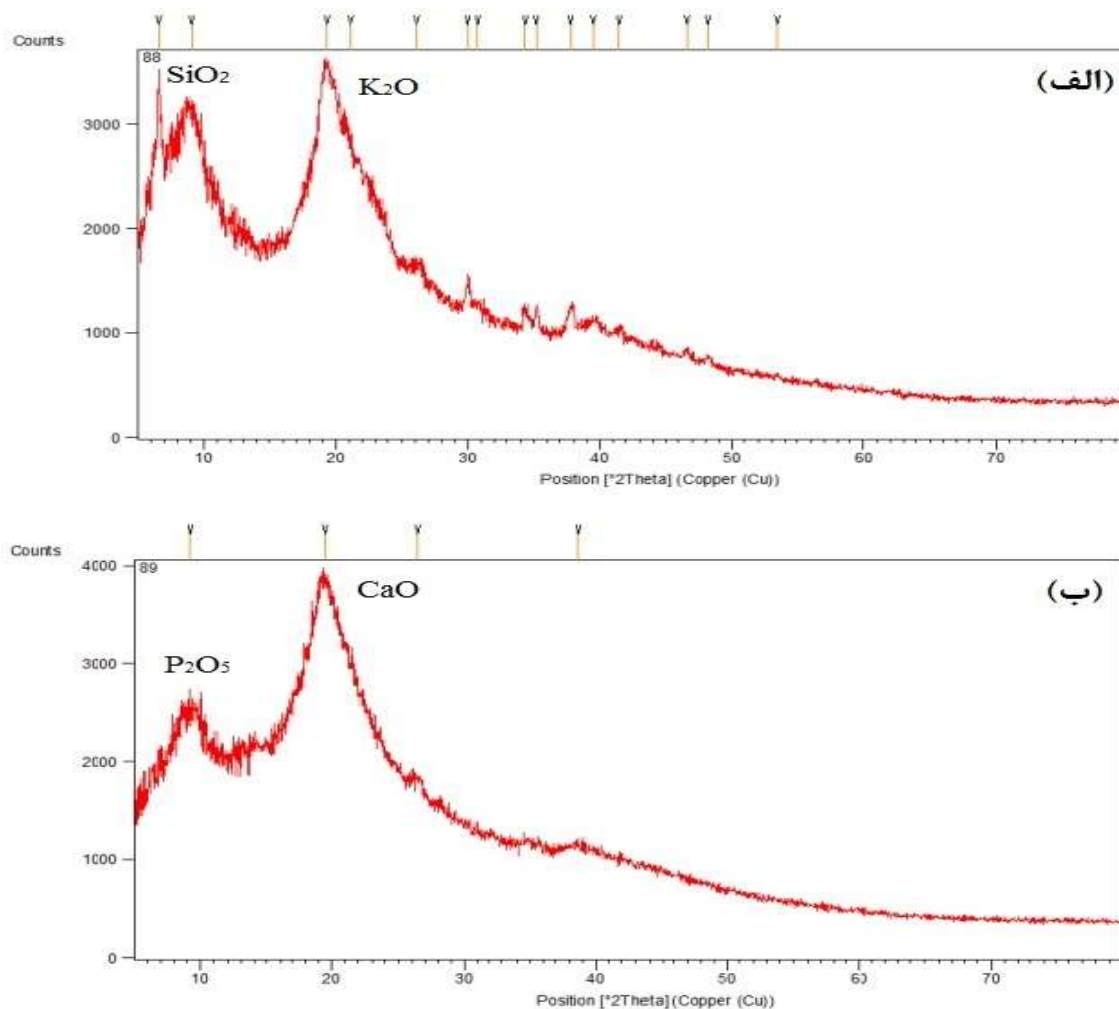
#### (ب)

درصد عناصر	عناصر
۳۸/۴۲	C
۴/۵۲	H
۲/۷۴	N
۲/۴۱	S

با توجه به جدول ۱-۳، کربن جزء اصلی تشکیل دهنده‌ی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس است.

### ۳-۴-۳- پراش اشعه X و فلورسانس اشعه X

شکل ۳-۳ نشان دهنده‌ی نتایج حاصل از پراش اشعه X است.

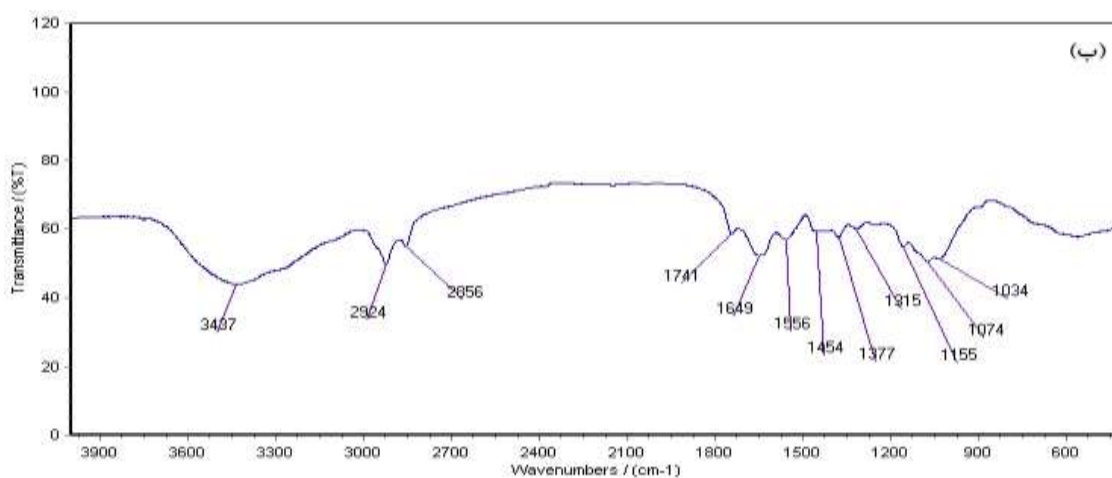
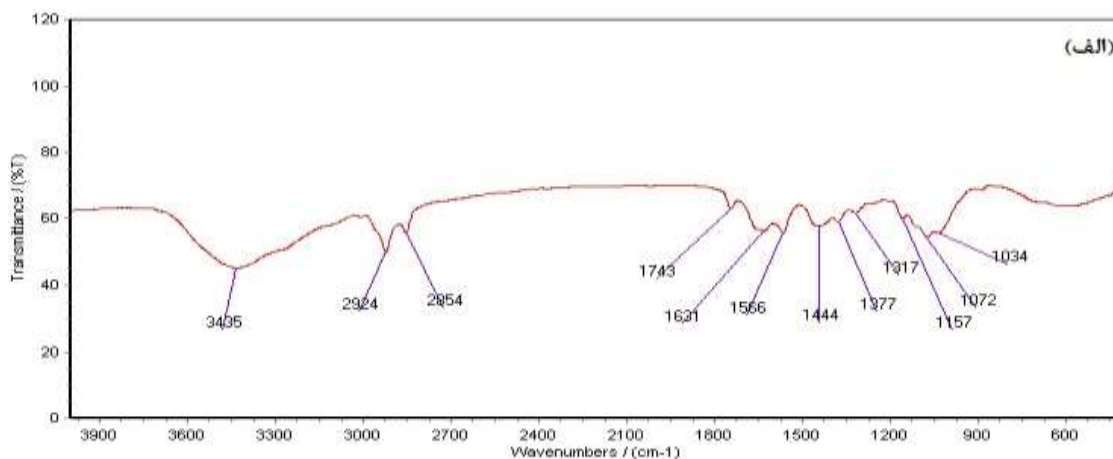


شکل (۳-۳): XRD تریکودرما هارزیانیوم (الف) و آکتینوموکور الگانس و الگانس (ب)

با توجه به شکل ۳-۳، دو پیک اصلی نشان از آمورف و غیر کریستالی بودن دو قارچ دارد. نتایج آنالیز XRF نشان می‌دهد که بالاترین پیک برای قارچ تریکودرما هارزیانیوم مربوط به  $\text{SiO}_2$  و  $\text{K}_2\text{O}$  و هم-چنین برای قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس مربوط به  $\text{CaO}$  و  $\text{P}_2\text{O}_5$  می‌باشند.

### ۳-۴-۴- طیف IR

برای شناخت گروه‌های عاملی موجود در جاذب از طیف IR استفاده می‌شود. طیف IR مربوط به نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس در شکل ۴-۳ ارائه شده است.



شکل (۳-۴): طیف IR تریکودرما هارزیانیوم (الف) و آکتینوموکور الگانس و الگانس (ب)

با توجه به شکل ۳-۴، ۶ نوار اصلی جذبی در طیف IR نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس قابل مشاهده است.

در طیف IR نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم، نوار ظاهر شده در ناحیه  $1034\text{ cm}^{-1}$ ،  $1072\text{ cm}^{-1}$  و  $1157\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-C ارتباط دارد. نوار مشاهده شده در ناحیه  $1317\text{ cm}^{-1}$  و  $1377\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-X مرتبط است. ارتعاش پیوند N=O مربوط به نوار ظاهر شده در ناحیه  $1444\text{ cm}^{-1}$  است. نوار مشاهده شده در ناحیه  $1566\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی پیوند N-H ارتباط دارد. ارتعاش پیوند C=C در ناحیه  $1631\text{ cm}^{-1}$  و  $1743\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. در نهایت نوار مشاهده شده در ناحیه  $2854\text{ cm}^{-1}$  و  $2924\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-H است.

در طیف IR مربوط به نانوجاذب آکتینوموکور الگانس و الگانس، نوار ظاهر شده در ناحیه ۱۰۳۴  $\text{cm}^{-1}$ ، ۱۰۷۴  $\text{cm}^{-1}$  و ۱۱۵۵  $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-C ارتباط دارد. نوار مشاهده شده در ناحیه ۱۳۱۵ و ۱۳۷۷  $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-X مرتبط است. ارتعاش پیوند N=O مربوط به نوار ظاهر شده در ناحیه ۱۴۵۴  $\text{cm}^{-1}$  است. نوار مشاهده شده در ناحیه ۱۵۵۶  $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی پیوند N-H ارتباط دارد. ارتعاش پیوند C=C در ناحیه ۱۶۴۹  $\text{cm}^{-1}$  و ۱۷۴۱  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. در نهایت نوار مشاهده شده در ناحیه ۲۸۵۶  $\text{cm}^{-1}$  و ۲۹۲۴  $\text{cm}^{-1}$  و ۳۴۸۷  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-H است.

### ۳-۵- بررسی‌های آزمایشگاهی

در این بخش فرآیند جذب سطحی آلاینده آلی مالاکیت سبز موجود در محلول‌های مصنوعی و آزمایش جذب آلاینده فلزی مس با بررسی پارامترهای مهم شامل pH، مقدار جاذب (g)، غلظت آلاینده (mg/l) و دما بر روی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۵-۱- جذب سطحی آلاینده رنگی مالاکیت سبز

آزمایش‌ها در یک سری ظروف شیشه‌ای با حجم ۵۰ mL انجام شده است. برای تهیه محلول استاندارد رنگزا، مقدار لازم از رنگزا در مقداری آب مقطر حل گردید و به حجم رسانده شد و بدین ترتیب محلول استاندارد ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. مقدار جاذب مورد استفاده ۰/۰۰۵ گرم بوده است. طول موج ماکزیمم جذب مالاکیت سبز ۶۲۰ نانومتر است. پارامترهایی که بر فرآیند جذب تاثیر دارند، عبارتند از: pH، زمان، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما و ... (شامل نمک‌های اضافه شده، سرعت همزن و ...). با بررسی هر یک از پارامترها (با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن بقیه پارامترها) برای آلاینده مالاکیت سبز، مقدار بهینه هر پارامتر مشخص شده و با فراهم کردن کلیه شرایط برای جاذب میزان جذب نهایی تعیین شد.

محلول مورد بررسی با استفاده از دستگاه صفحه داغ مجهز به همزن مغناطیسی مخلوط و در بازه‌های زمانی ۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه از آن نمونه‌گیری شده و پس از سانتریفیوژ کردن به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm، غلظت رنگزای مورد نظر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد بررسی قرار گرفته است. درصد حذف رنگزا از رابطه ۲-۳ محاسبه شد:

$$\text{حذف آلاینده (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2-3)$$

که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی محلول در زمان  $t$  بر حسب دقیقه می‌باشد.

### ۳-۵-۱-۱- تاثیر pH

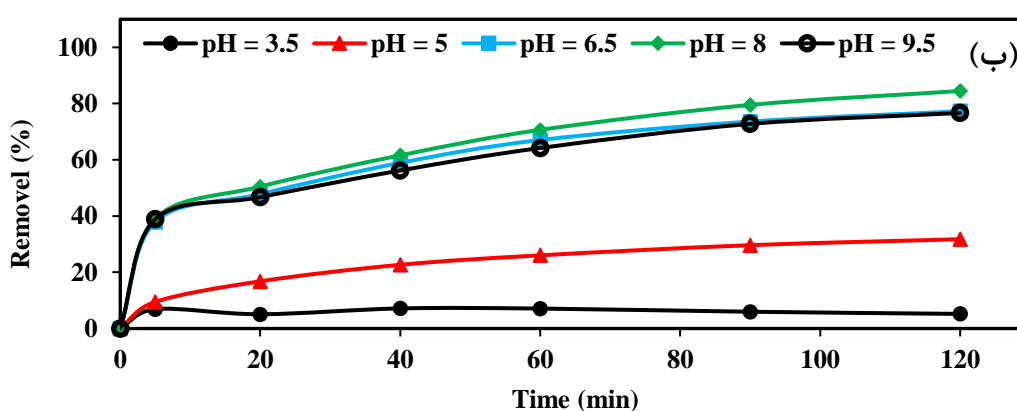
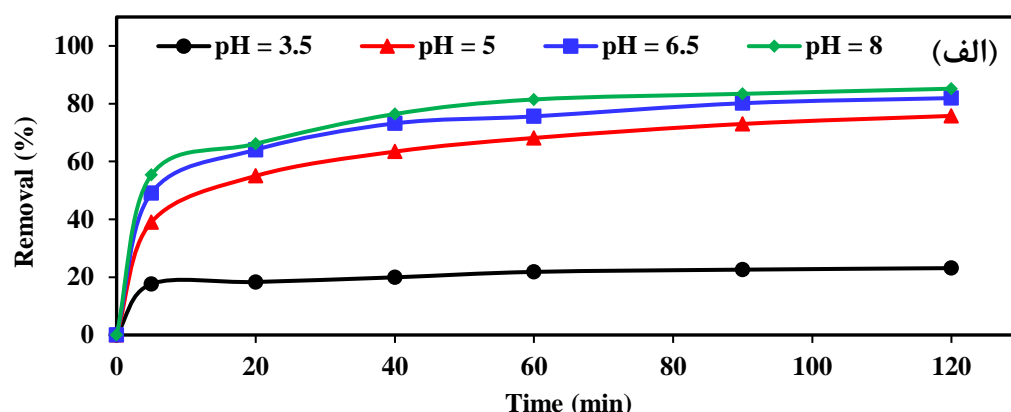
محلول‌های رنگ با pHهای مختلف تهیه شد و pH بهینه بدست آمد و سپس کلیه پارامترها بر روی آن بررسی شد. یک محلول با غلظت ۱۰ ppm از حل رنگزای مالاکیت سبز در یک لیتر آب مقطر تهیه شد و برای تهیه کردن محلول با غلظت دلخواه از رابطه ۳-۳ استفاده شد.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (3-3)$$

$N_1$  = غلظت محلول مادر،  $N_2$  = غلظت محلولی که از محلول مادر تهیه می‌شود،  $V_1$  = حجمی که از محلول مادر برداشته می‌شود،  $V_2$  = حجم ظرفی که در آن محلول ریخته می‌شود.

فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز در pHهای ۳/۵، ۵، ۶/۵، ۸، ۹/۵ در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و با استفاده از ۰/۰۰۵g جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تنظیم pH از ۱/۰ مولار سود سوزآور و ۱/۰ مولار اسید کلریدریک استفاده شده است.

شکل ۳-۵ تاثیر pH در جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس را نشان می‌دهد.



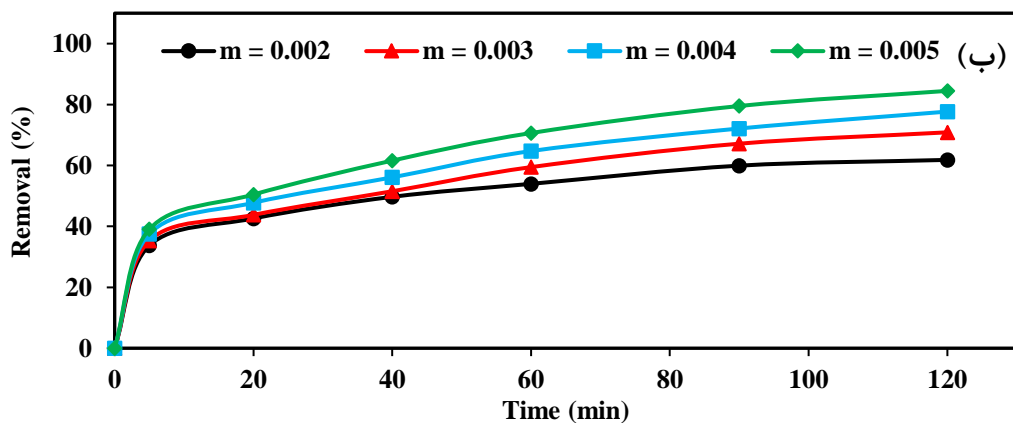
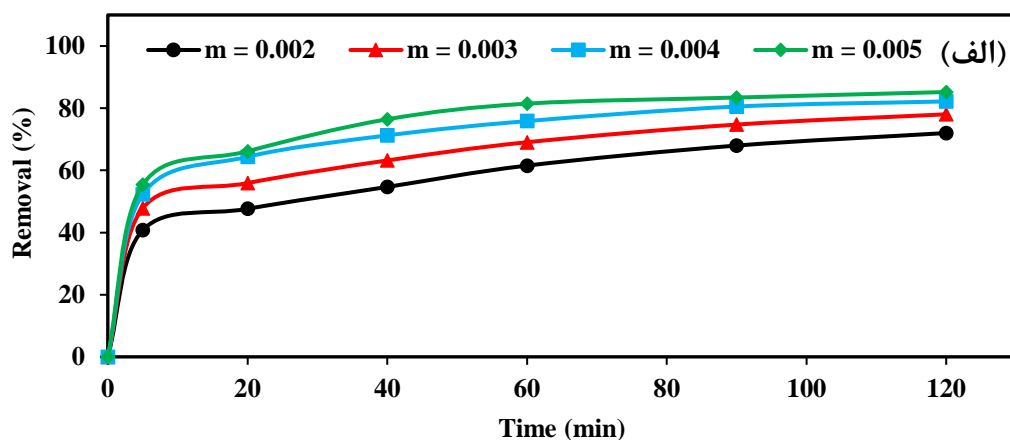
شکل (۳-۵): تاثیر pH محلول بر حذف رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس (ب)

مشاهده می‌شود که با افزایش pH اولیه محلول، درصد حذف افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار جذب توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ۸۵/۲ درصد و توسط قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس ۸۴/۴۹ درصد در pH ۸ اتفاق افتاد. با افزایش pH گروه‌های عاملی روی سطح قارچ به شکل آنیونی در می‌آید و در این حالت سطح قارچ از نظر بار الکتریکی منفی است، بنابراین نیروی جاذبه بین رنگزای کاتیونی و سطح قارچ ایجاد می‌گردد که باعث می‌شود میزان جذب افزایش یابد [۸].

### ۳-۵-۱-۲- تاثیر مقدار جاذب

در این سری از آزمایش‌ها، غلظت مالاکیت سبز در محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تنظیم شد. در هر یک از محلول‌ها جاذب به ترتیب با مقادیر مختلف ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۵ گرم، اضافه شد. این چهار محلول حاوی مقدار مختلف جاذب در داخل سانتریفیوژ قرار داده شدند و به وسیله دستگاه

اسپکتروفوتومتر مورد آنالیز قرار گرفتند. تاثیر مقدار جاذب بر روی جذب مالاکیت سبز توسط تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳-۶ مشخص می‌شود که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۲ به ۰/۰۰۵ گرم، میزان جذب مالاکیت سبز افزایش می‌یابد. افزایش در جذب را می‌توان به افزایش سطح جاذب و در دسترس بودن محل جذبی بیشتر ناشی از افزایش در مقدار جاذب نسبت داد.

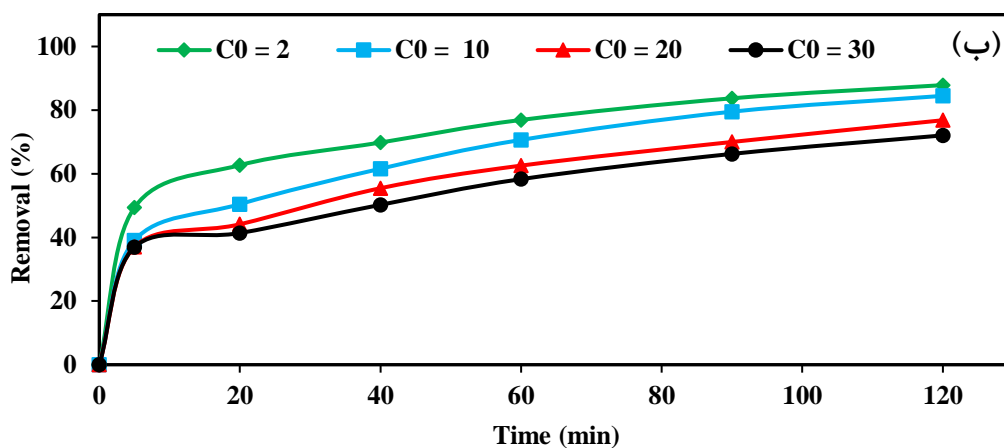
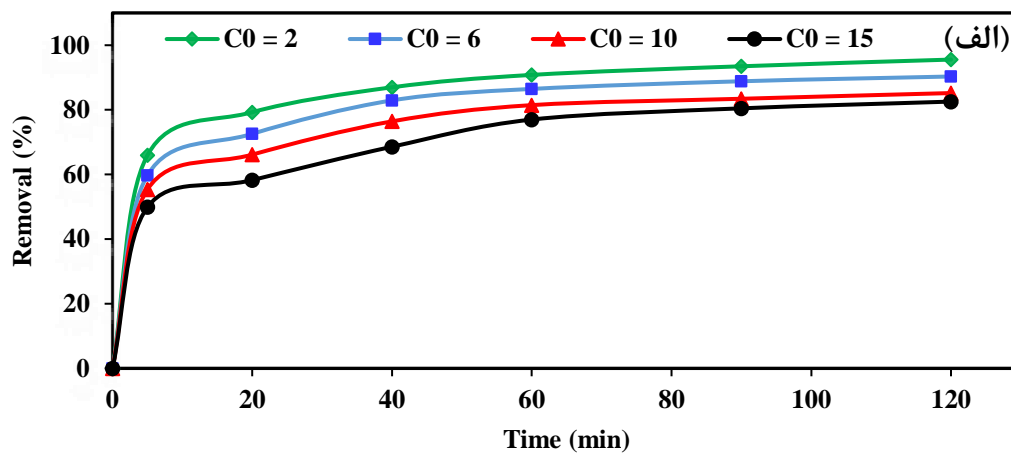


شکل (۳-۶): تاثیر مقدار جاذب بر حذف رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس (ب)

### ۳-۱-۵-۳- تاثیر غلظت رنگزا

نتایج نشان داد که مقدار بهینه جاذب برای جذب رنگزای مالاکیت سبز ۰/۰۰۵ گرم است. غلظت رنگزا تاثیرگذاری آشکاری در حذف رنگزا از فاز آبی دارد. اثر غلظت رنگزای مالاکیت سبز در کارایی جذب در محدوده غلظت ۲ تا ۱۵ میلی‌گرم برلیتر برای نانو جاذب تریکودرما هارزیانیوم و ۲ تا ۳۰

میلی گرم بر لیتر برای نانو جاذب آکتینوموکور الگانس ور الگانس مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۷-۳ قابل مشاهده است.



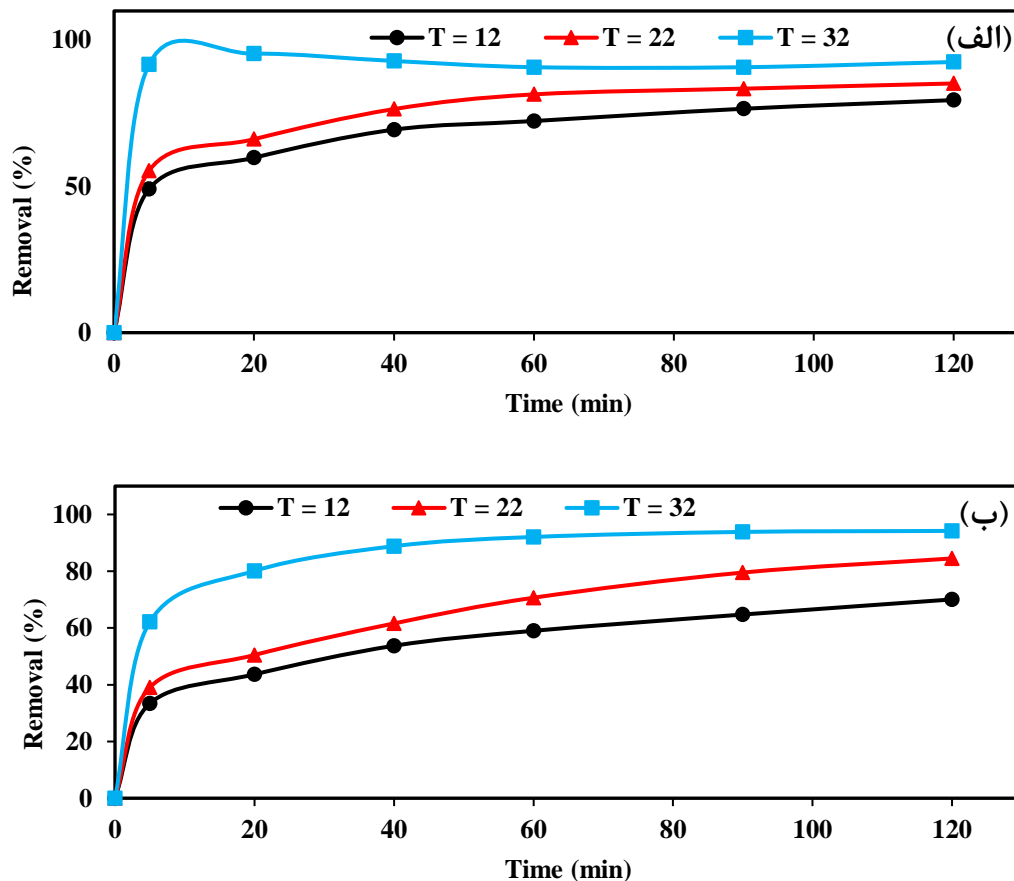
شکل (۷-۳): تاثیر غلظت رنگزا بر میزان جذب رنگزای ملاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب)

شکل ۷-۳ نشان می دهد که با افزایش در غلظت رنگزا، میزان جذب کاهش می یابد. این امر به علت کاهش در دسترس بودن محل جذبی آزاد بر روی سطح جاذب و محدود بودن سطوح فعال جاذب اتفاق می افتد. در غلظت های پایین، نسبت تعداد اولیه مولکول های رنگزا به سطح در دسترس جاذب کم است [۳۴]. بیشترین مقدار جذب توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ۹۵/۵۶ درصد و توسط قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس ۸۷/۸۶ درصد در غلظت ۲ اتفاق افتاد.



### ۳-۵-۱-۴- تاثیر دما

دما عاملی کنترل کننده در سطح جاذب برای فرآیند حذف رنگزا است. شکل ۳-۸ نشان دهنده‌ی جذب مالاکیت سبز توسط تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس در دماهای ۱۲، ۲۲ و ۳۲ درجه سانتی گراد و در pH ۸ است.



شکل (۳-۸): تاثیر دما بر روی حذف مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس (ب)

در شکل ۳-۸ مشاهده می‌گردد که با افزایش دما درصد حذف رنگزای مالاکیت سبز افزایش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل تحرک یون‌های بزرگ جاذب باشد. همچنین می‌توان این روند را به فعل و انفعالات شیمیایی بین رنگزای مالاکیت سبز و جاذب نسبت داد. بیشترین مقدار جذب توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ۹۲/۵۴ درصد و توسط قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس ۹۴/۲ درصد در دمای ۳۲ درجه سانتی گراد اتفاق افتاد.

### ۳-۵-۱-۵- ایزوترم جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز

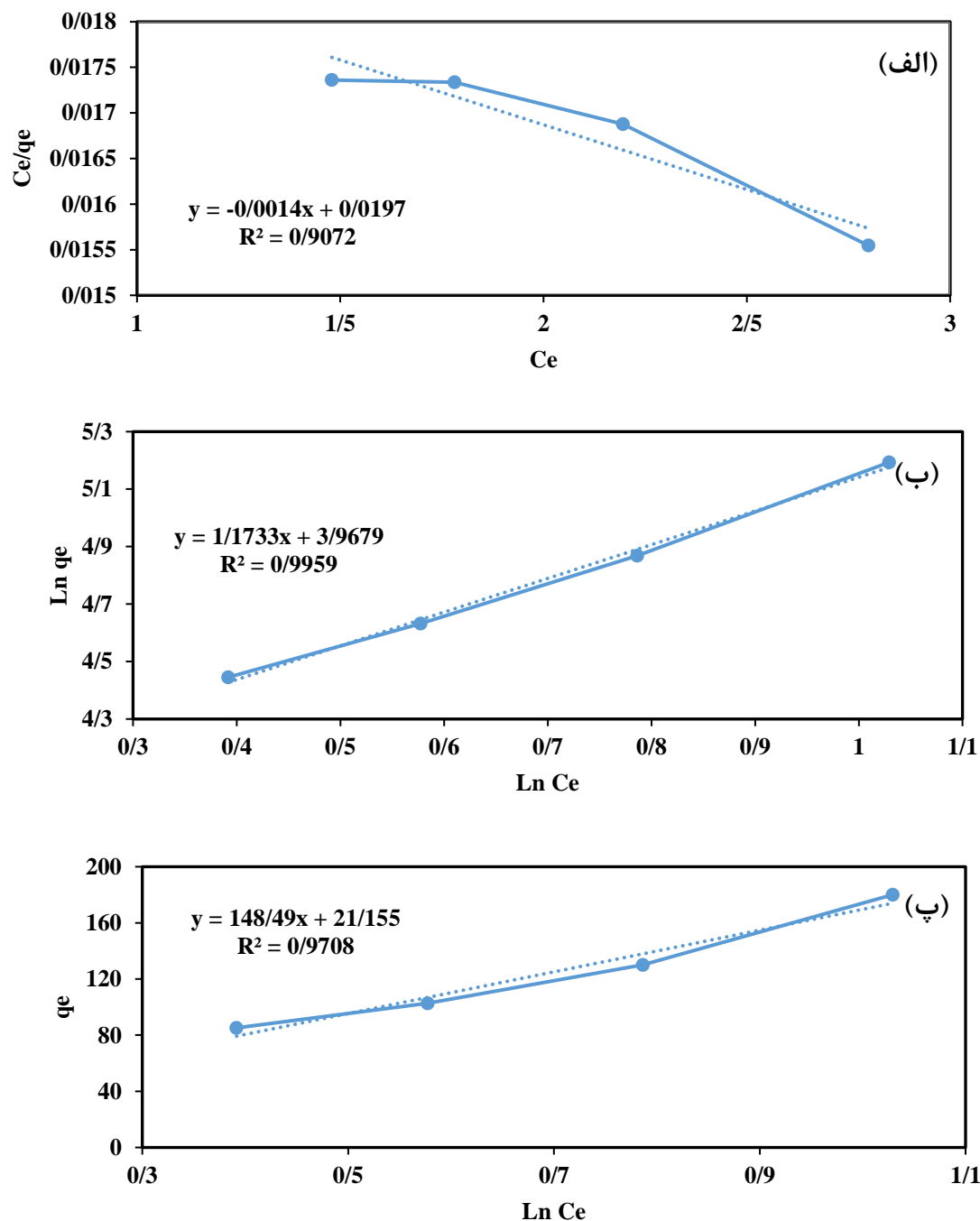
ایزوترم رابطه بین جرم رنگزای جذب شده در دمای ثابت در واحد جرم جاذب و غلظت رنگزا در فاز مایع را بیان می‌کند. میزان تمایل جذب شونده و جاذب، ظرفیت جذب و انرژی پیوند به کمک ایزوترم-های جذب قابل مشاهده است [۵۰]. ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب رنگزای مالاکیت سبز بر روی تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس تخمین زده شده است. معادلات مدل‌های ایزوترم و شکل خطی آن‌ها در جدول ۲-۳ آورده شده است.

جدول (۲-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار آنها [۵۱،۵۰]

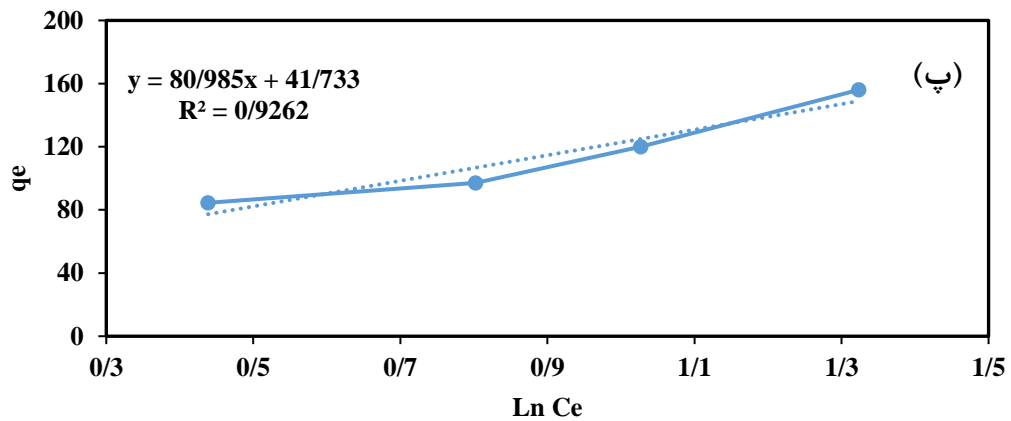
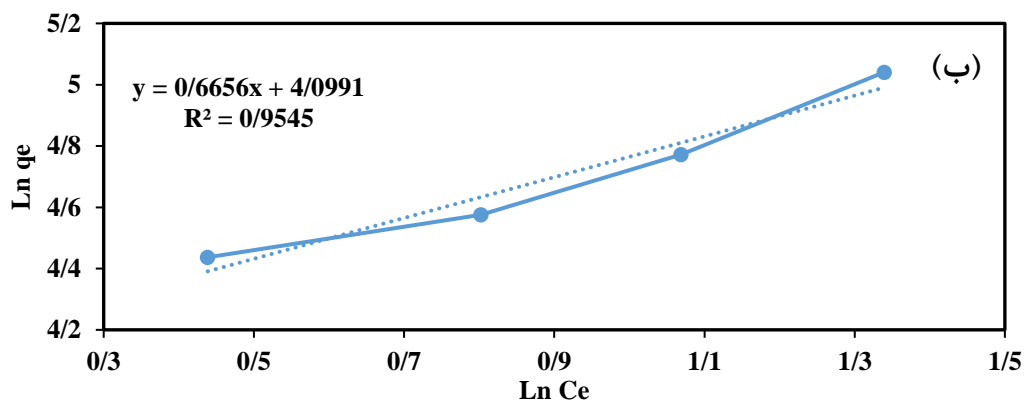
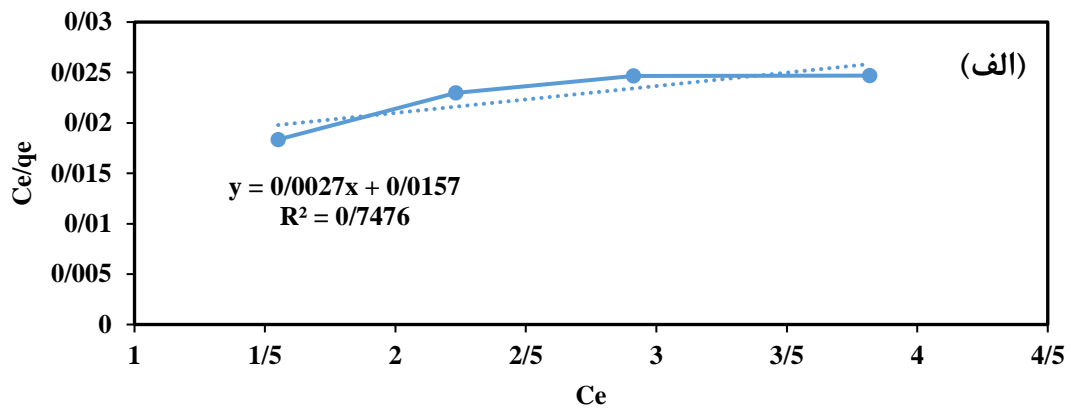
ایزوترم	معادله	شکل خطی	نمودار
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e$ vs. $\ln C_e$

ایزوترم لانگمویر برای جذب تک لایه‌ای معتبر است و محیط جذب، محیطی همگن است. در جدول ۲-۳ در ایزوترم لانگمویر  $C_e$  غلظت تعادلی محلول (mg/L)،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در زمان تعادل (mg/g)،  $q_m$  مربوط به سطح اشغال شده توسط لایه‌ای از جذب شونده و منعکس کننده بیشترین ظرفیت جذب است (mg/g) و  $K_L$  ثابت لانگمویر مربوط به بازده جذب و انرژی جذب است (L/mg) [۵۲]. ایزوترم جذب فروندلیچ مدل غیرخطی است و سازگار با توزیع نمایی مراکز فعال جاذب است که از ویژگی‌های سطوح ناهمگن به حساب می‌آید. در ایزوترم فروندلیچ  $K_F$  و  $n$  ثابت‌هایی هستند که در فرآیند جذب تاثیر گذارند و نشان دهنده‌ی ظرفیت و شدت جذب می‌باشند. ایزوترم تمکین شامل فاکتوری است که به صراحت تعاملات بین گونه‌های جاذب و جذب را نشان می‌دهد. در ایزوترم تمکین  $R$  ثابت جهانی گازها و برابر  $8.314 \text{ J/Mol K}$ ،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین،  $K_T$  ثابت تعادلی پیوند (L/mg) و  $b$  ثابت ایزوترم تمکین بر حسب J/Mol و مربوط به گرمای فرآیند جذب است.

توصیف معادله‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط تریکودرما هارزیانیوم در شکل ۳-۹ و آکتینوموکور الگانس ور الگانس در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.



شکل (۳-۹): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم



شکل (۳-۱۰): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس

برازش خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مربوط به شکل‌های ۳-۹ و ۳-۱۰ در جدول

۳-۳ نشان داده شده است.

جدول (۳-۳): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس

برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب			جاذب	رنگزا
تمکین	فروندلیچ	لانگمویر		
$y=148.49x+21.155$ $R^2=0.9708$	$y=1.1733x+3.9679$ $R^2=0.9959$	$y=-0.0014x+0.0197$ $R^2=0.9072$	تریکودرما هارزیانیوم	مالاکیت
$y=80.985x+41.733$ $R^2=0.9262$	$y=0.6656x+4.0991$ $R^2=0.9545$	$y=0.0027x+0.0157$ $R^2=0.7476$	آکتینوموکور الگانس و الگانس	سبز

با توجه به شیب و عرض از مبدا داده‌های جدول ۳-۳، ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین قابل محاسبه می‌باشند، که این مقادیر در جدول ۴-۳ نشان داده شده است.

جدول (۴-۳): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس

رنگزای مالاکیت سبز	ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم	جاذب
۷۱۴/۲۸	$q_m$	لانگمویر	تریکودرما هارزیانیوم
۰/۰۷۱	$K_L$		
۰/۹۰۷۲	$R^2$		
۵۲/۸۷	$K_F$	فروندلیچ	
۱/۱۷۳۳	$1/n$		
۰/۹۹۵۹	$R^2$		
۱۴۸/۴۹	$b$	تمکین	
۱/۱۵۳	$K_T$		
۰/۹۷۰۸	$R^2$		
۳۷۰/۳۷	$q_m$	لانگمویر	آکتینوموکور الگانس و الگانس
۰/۱۷۱	$K_L$		
۰/۷۴۷۶	$R^2$		
۶۰/۲۸	$K_F$	فروندلیچ	
۰/۶۶۵	$1/n$		
۰/۹۵۴۵	$R^2$		
۸۰/۹۸۵	$b$	تمکین	
۱/۶۷۴	$K_T$		
۰/۹۲۶۲	$R^2$		

با توجه به داده‌های جدول ۳-۴ هر سه مدل ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) را بیان می‌کند. ثابت می‌شود که فرآیند جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس با استفاده از ایزوترم فروندلیچ بهتر بیان می‌شود.

### ۳-۵-۱-۶- سینتیک جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز

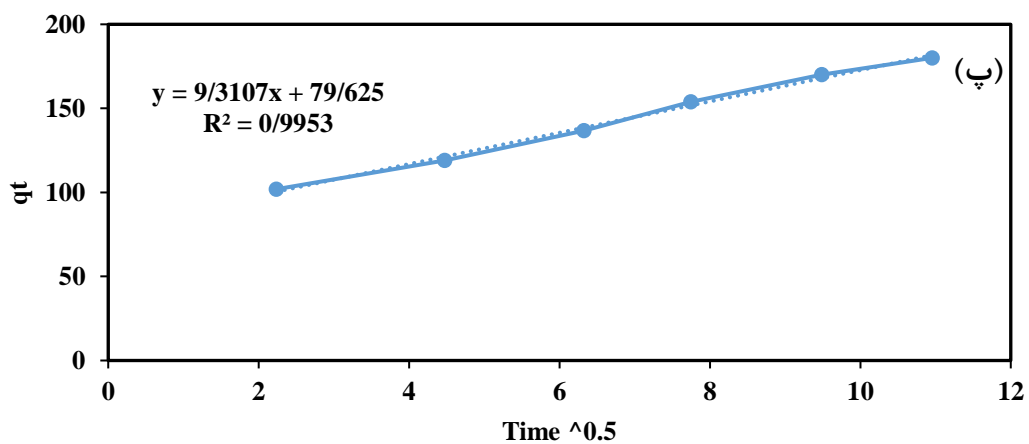
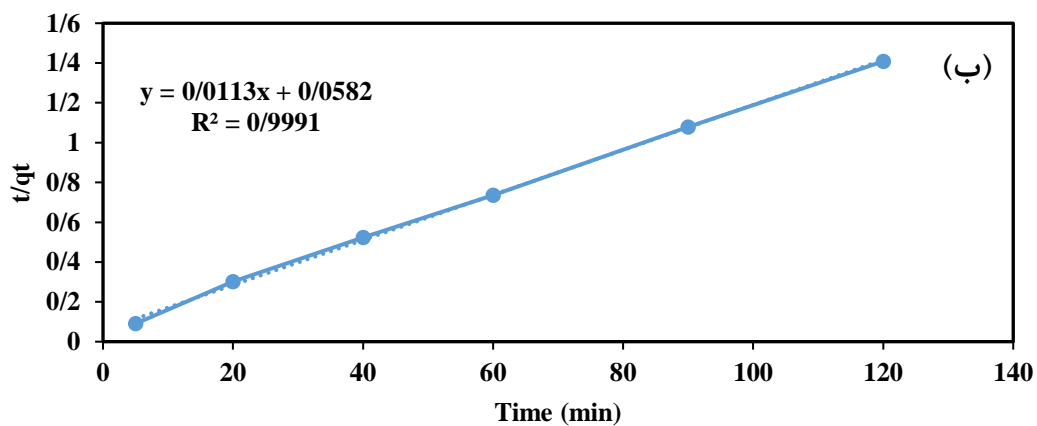
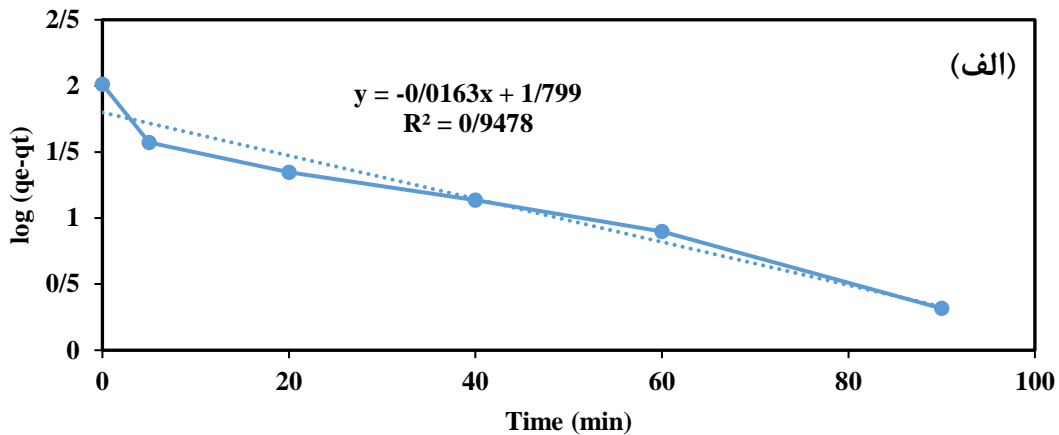
داده‌های سینتیکی اطلاعات مربوط به مکانیسم جذب که برای بهره‌وری فرآیند جذب مهم است، ارائه می‌دهند. محلول رنگزا با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. نمونه‌ها در دوره‌های زمانی مختلف جمع‌آوری شده و درصد جذب با استفاده از اسپکتوفوتومتر تخمین زده شد. سرعت جذب سطحی آلاینده‌ها با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت که معادلات مربوط به این مدل‌های سینتیک در جدول ۳-۵ آورده شده است.

جدول (۳-۵): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی آنها و نحوه رسم نمودارهای مربوطه [۵۰]

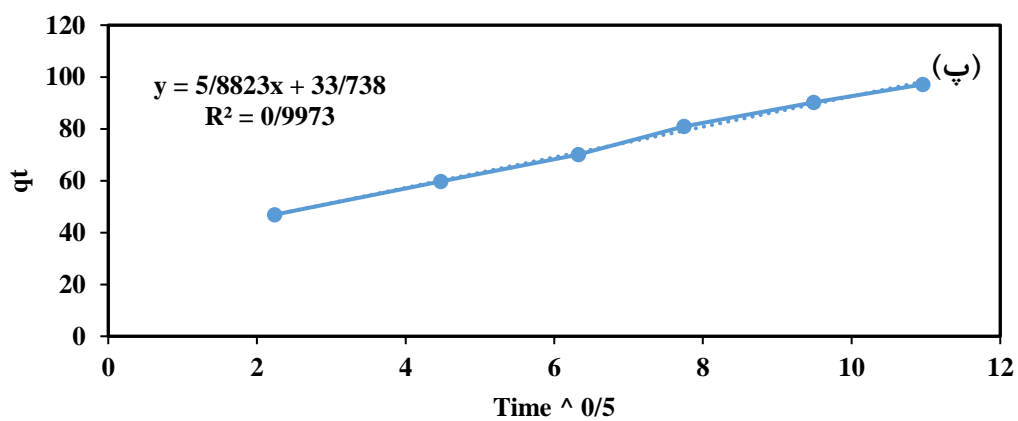
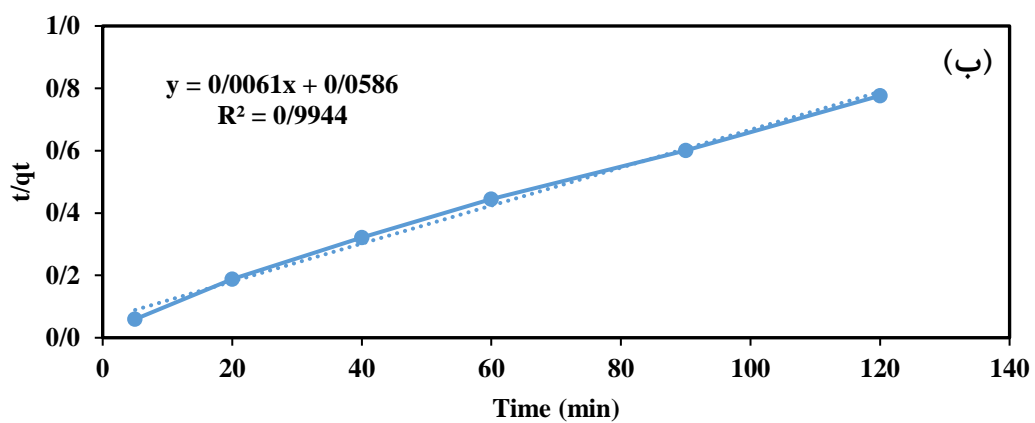
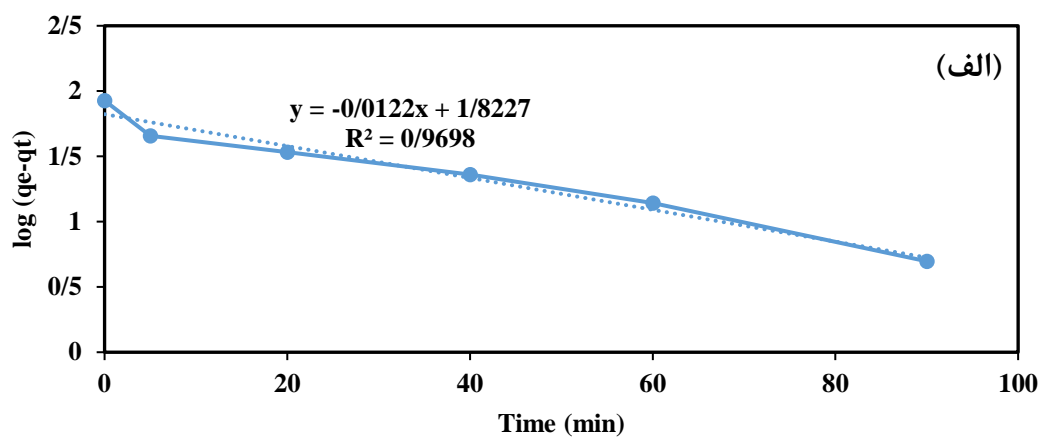
مدل سینتیک	معادله	شکل خطی	نمودار
شبه مرتبه اول	$\frac{dq_t}{qt} = K_1(qe - qt)$	$\ln(qe - qt) = \ln qe - K_1 t$	$\ln(qe - qt)$ vs. $t$
شبه مرتبه دوم	$\frac{dq_t}{qt} = K_2(qe - qt)$	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t$	$\frac{t}{qe}$ vs. $t$
نفوذ درون ذره‌ای	$qt = \frac{Ki}{m} t^{(0.5)}$	$qt = \frac{Ki}{m} t^{(0.5)}$	$qt$ vs. $t^{(0.5)}$

در جدول ۳-۵ ضرایب  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقادیر جذب شده مولکول‌های رنگزا بر روی نانوجاذب در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $mg/g$ ،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ثابت‌های نسبی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بر حسب  $min^{-1}$  و  $g/mg.min$  و  $K_i$  نرخ نفوذ درون ذره‌ای در واحد جرم بر حسب جذر زمان در لیتر می‌باشد. در شکل ۳-۱۱ و ۳-۱۲ نمودارهای مربوط به سه مدل سینتیکی در رابطه با فرآیند جذب آلاینده‌ی رنگی مالاکیت گرین توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و

الگانس نمایش داده شده است. نتایج مربوط به سینتیک‌های جذب سطحی در جدول ۳-۶ آورده شده است.



شکل (۳-۱۱): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم



شکل (۳-۱۲): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس



جدول (۳-۶): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ ذره‌ای برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس

جاذب	مدل سینتیک	ثابت سینتیک	رنگزای مالاکیت سبز
تریکودرما هارزیانیوم	شبه مرتبه اول	$K_1(\text{min}^{-1})$	۰/۰۱۶۳
		$q_e (\text{mg g}^{-1})$	۶۲/۹۵
		$R^2$	۰/۹۴۷۸
	شبه مرتبه دوم	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	۰/۰۰۲۱
		$q_e (\text{mg g}^{-1})$	۸۸/۴۹
		$R^2$	۰/۹۹۹۱
	نفوذ ذره‌ای	$K_i$	۹/۳۱۰۷
		$R^2$	۰/۹۹۵۳
		$q_e. \text{exp.}$	۷۹/۶۲۵
آکتینوموکور الگانس و الگانس	شبه مرتبه اول	$K_1(\text{min}^{-1})$	۰/۰۱۲۲
		$q_e (\text{mg g}^{-1})$	۶۶/۴۸
		$R^2$	۰/۹۶۹۸
	شبه مرتبه دوم	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	۰/۰۰۰۶۳
		$q_e (\text{mg g}^{-1})$	۱۶۳/۹۳
		$R^2$	۰/۹۹۴۴
	نفوذ ذره‌ای	$K_i$	۵/۸۸۲
		$R^2$	۰/۹۹۷۳
		$q_e. \text{exp.}$	۳۳/۷۳۸

همان‌طور که در جدول ۳-۶ آمده است برای رنگزای مالاکیت سبز ضرایب همبستگی سینتیک جذب شبه مرتبه دوم مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد. در نتیجه جذب این رنگزا از سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ ذره‌ای تبعیت می‌کند.

### ۳-۵-۱-۷- ترمودینامیک جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز

از نظر ترمودینامیکی، در یک سیستم بسته، انرژی نه به دست می‌آید و نه از دست می‌رود؛ بلکه تغییر آنتروپی نیروی محرکه است. در عمل از لحاظ مهندسی محیط زیست، هر دو عامل انرژی و آنتروپی باید به منظور تعیین فرآیندهایی در نظر گرفته شود که خود به خودی رخ می‌دهد. پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) برای جذب

رنگزای مالاکیت سبز بر روی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس با استفاده از معادلات زیر محاسبه شدند:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4-3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5-3)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6-3)$$

مقدار  $K_L$  از رابطه به دست می‌آید:

$$K_L = \frac{a}{1-a} \quad (7-3)$$

که  $R$  ثابت جهانی گازها ( $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلون و  $K_L$  ثابت لانگمویر است.  $\Delta S^\circ$  بر حسب  $\text{KJ/mol K}$  و  $\Delta H^\circ$  بر حسب  $\text{KJ/mol}$  و  $a$  درصد جذب آلاینده در زمان تعادل است.

مقادیر  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  با استفاده از عرض از مبدا و شیب رگرسیون خطی  $\ln K_L$  در مقابل  $1/T$  به دست می‌آید. با استفاده از رابطه‌های ۴-۳ تا ۷-۳ پارامترهای ترمودینامیکی  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  محاسبه شده و در جدول ۷-۳ نشان داده شده است.

جدول (۷-۳): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس برای فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	دما	جاذب	رنگزا
-۱۵۸۱۲/۰۰۵	۳۶/۱۳	-۵۵۱۴/۶۸	۲۸۵	تریکودرما هارزیانیوم	مالاکیت
-۱۶۱۷۳/۳۱۵			۲۹۵		
-۱۶۵۳۴/۶۲۵			۳۰۵		
-۲۴۳۷۱/۹	۵۱/۲	-۹۷۷۸/۹۳	۲۸۵	آکتینوموکور الگانس ور الگانس	سبز
-۲۴۸۸۳/۹			۲۹۵		
-۲۵۳۹۶			۳۰۵		

مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  حاکی از آن است که جذب رنگزای مالاکیت سبز بر روی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس خود به خودی است. مقدار  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما افزایش یافته است که این موضوع نشان می‌دهد جذب در دماهای بالاتر مطلوب‌تر خواهد بود. مقادیر منفی  $\Delta H^\circ$  ماهیت گرمازا بودن جذب رنگزای مالاکیت سبز در محدوده دمایی ۲۸۵-۳۰۵ کلوین را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی رنگزاهای عمل می‌کند و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی رنگزاهای عمل می‌کند.

### ۳-۵-۲- جذب سطحی آلایندگی مس

مشابه رنگزا، برای انجام آزمایش‌های حذف آلایندگی مس، محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از نمک فلز مس ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) و آب مقطر تهیه گردید. سپس برای تهیه محلول‌های مورد نیاز با غلظت‌های مطلوب از رابطه ۳-۳ استفاده شد. بنابراین برای تهیه محلول مادر، مقدار ۳/۹۵ گرم از نمک فلز مس در ۱۰۰۰ میلی‌گرم آب مقطر حل و محلول‌های مورد نظر با استفاده از آن تهیه شد.

تاثیر پارامترهای زیر در فرآیند جذب سطحی مس مورد بررسی قرار گرفتند.

- زمان تماس (دقیقه)
- pH محلول
- مقدار جاذب (g)
- غلظت محلول (ppm)
- دما (کلوین)

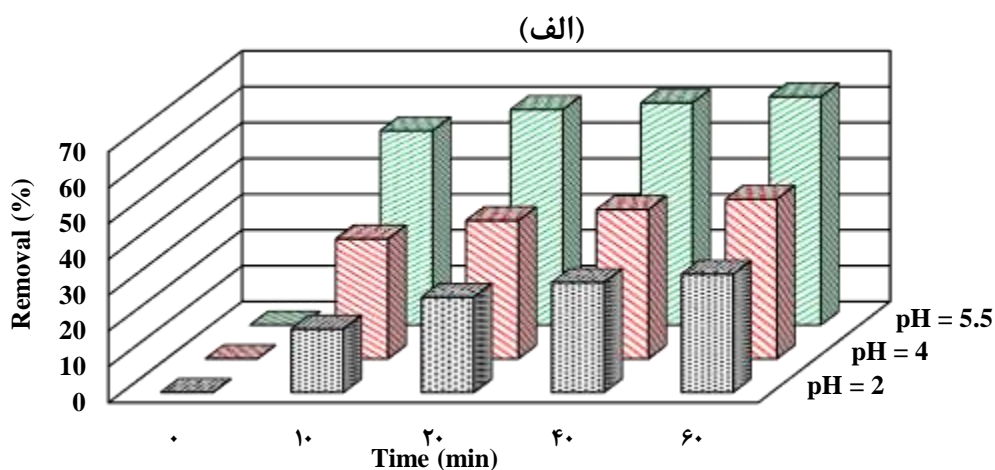
با بررسی هر کدام از پارامترهای فوق، مقدار بهینه هر پارامتر مشخص شده و با فراهم کردن کلیه شرایط برای آزمایش، درصد جذب نهایی تعیین و نانوجاذب‌ها برای تعیین میزان کارایی‌شان در حذف آلایندگی مس مورد ارزیابی قرار گرفتند. آزمایش‌ها در حجم‌های ۵۰ میلی‌لیتر از محلول انجام گرفت.

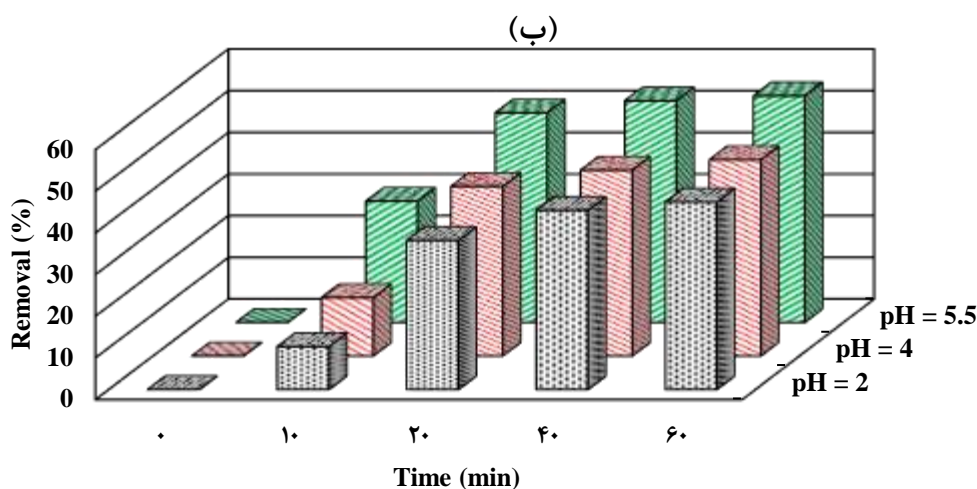
مقدار هریک از جاذب‌ها، ۰/۰۱ g و غلظت محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و در دمای اتاق بوده است. آزمایش‌های مربوط به مقدار جاذب و غلظت آلاینده با تغییر در مقدار جاذب و غلظت همراه است.

نانوجاذب‌ها به محلول اضافه و با استفاده از سیستم همزن مغناطیسی مخلوط شده و پس از زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه عملیات اختلاط متوقف و از محلول نمونه‌گیری انجام گرفت. برای جداسازی جاذب از مخلوط از سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm استفاده شد و برای تعیین میزان حذف آلاینده، غلظت مس با استفاده از دستگاه جذب اتمی Solaar SS مورد بررسی قرار گرفت. در نتیجه درصد حذف با استفاده از رابطه‌ی ۲-۳ محاسبه شد.

### ۳-۵-۲-۱- تاثیر pH

به منظور بهینه کردن pH، از ۵۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰ ppm و ۰/۰۱ g جاذب استفاده شد و pHهای ۲، ۴ و ۵/۵ برای بررسی تاثیر عامل فوق در فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفتند. تاثیر pH بر فرآیند جذب مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است.



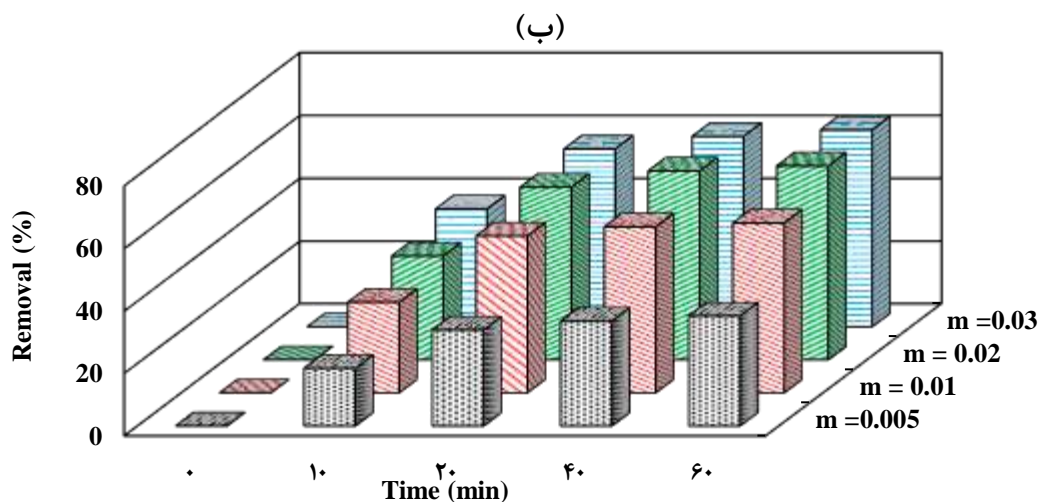
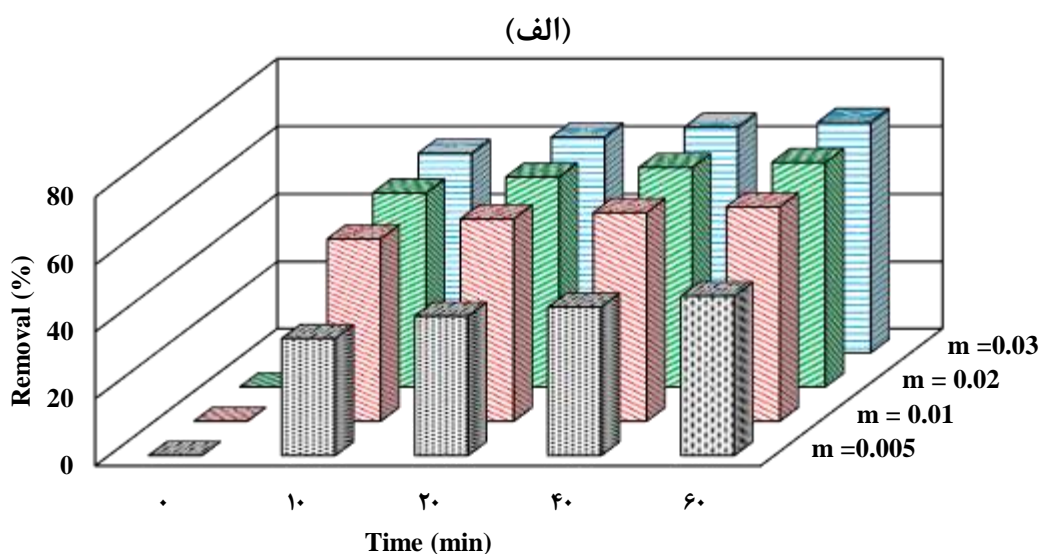


شکل (۳-۱۳): تاثیر pH محلول بر حذف یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزینیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس (ب)

شکل ۳-۱۳ نشان می‌دهد که بهترین کارایی جذب در جذب آلاینده‌ی مس در  $pH = 5/5$  اتفاق افتاده است. با افزایش مقدار pH، به دلیل در دسترس بودن گروه‌های باردار منفی در سطح جذب راندمان جذب افزایش یافته است. در pH های پایین بین یون‌های  $H^+$  و یون فلزی برای اتصال به سطح جذب رقابت به وجود می‌آید و در نتیجه میزان جذب فلز در pH های پایین کم است. برای فلز مس pH بیش از 5/5 باعث رسوب یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید شده، بنابراین میزان یون‌ها در محلول کاهش یافته و میزان جذب کم می‌شود. بیشترین مقدار جذب توسط قارچ تریکودرما هارزینیوم 63/8 درصد و توسط قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس 54/4 درصد در  $pH = 5/5$  اتفاق افتاد. گروه‌های کربوکسیلات و فسفات گروه‌های باردار منفی هستند که باعث می‌شوند دیواره سلولی میکروارگانیسم یک مرکز قوی در جذب کاتیون‌های فلزی باشد. این گروه‌ها در pH های بالا با کاتیون‌های فلزی پیوند برقرار می‌کنند و باعث افزایش بازده جذب می‌شوند [53، 54].

### ۳-۲-۲-۵- تاثیر مقدار جذب

برای بررسی مقدار جذب، محلول با غلظت 10 ppm در دمای محیط و در  $pH = 5/5$  برای مقادیر مختلفی از نانوجاذب مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳-۱۴ نشان دهنده‌ی تاثیر جرم جذب بر میزان جذب آلاینده‌ی مس بر روی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزینیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس است.



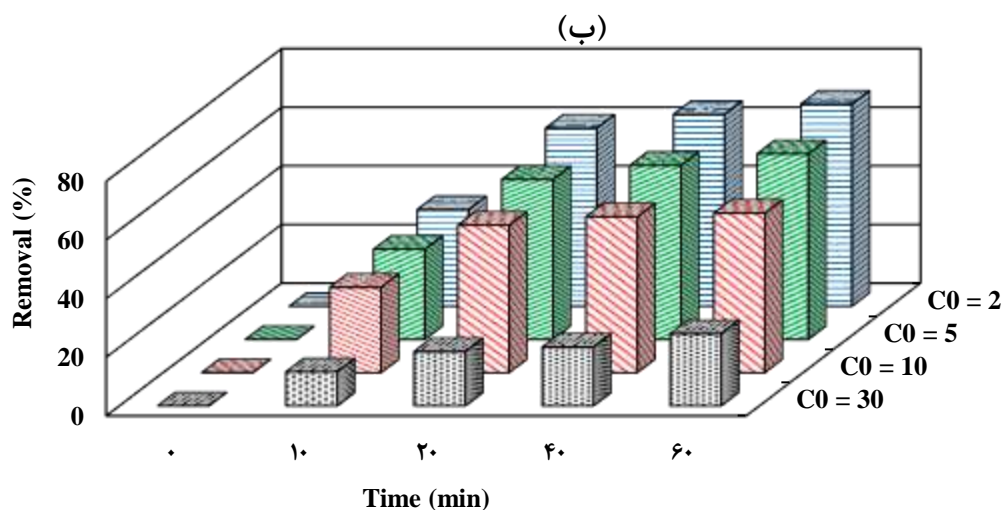
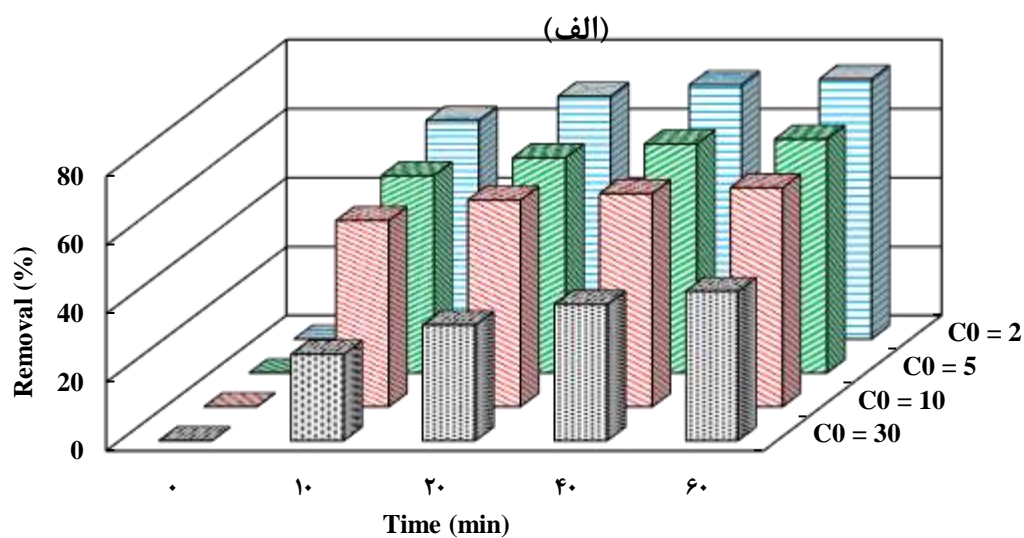
شکل (۳-۱۴): تاثیر مقدار جاذب بر حذف یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس (ب)

با توجه به شکل ۳-۱۴ با افزایش مقدار جاذب، مقدار جذب فلز مس افزایش می یابد. بنابراین می توان این پارامتر را یکی از پارامترهای موثر در جذب یون های مس دانست. با افزایش جرم جاذب، نقاط فعال که توانایی جذب یون های آلاینده را دارند افزایش می یابند.

با افزایش مقدار جاذب در محلول، ذرات جاذب پودر شده به یکدیگر می چسبند و مانع دسترسی فلز به سطوح فعال جاذب می شوند، بنابراین از دیاد مقدار جاذب تاثیر چندانی بر جذب نخواهد داشت [۵۵].

### ۳-۲-۵-۳- تاثیر غلظت اولیه فلز

غلظت اولیه یکی دیگر از عواملی است که بر کارایی جذب تاثیرگذار است. به منظور تعیین تاثیر غلظت‌های مختلف آلاینده‌ی مس بر میزان جذب، تغییرات غلظت یون مس ۲، ۵، ۱۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. آزمایش‌ها با مقدار جاذب ۰/۰۱ g، pH محلول ۵/۵، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج تاثیر غلظت اولیه فلز مس بر میزان جذب در شکل ۳-۱۵ ارائه شده است.



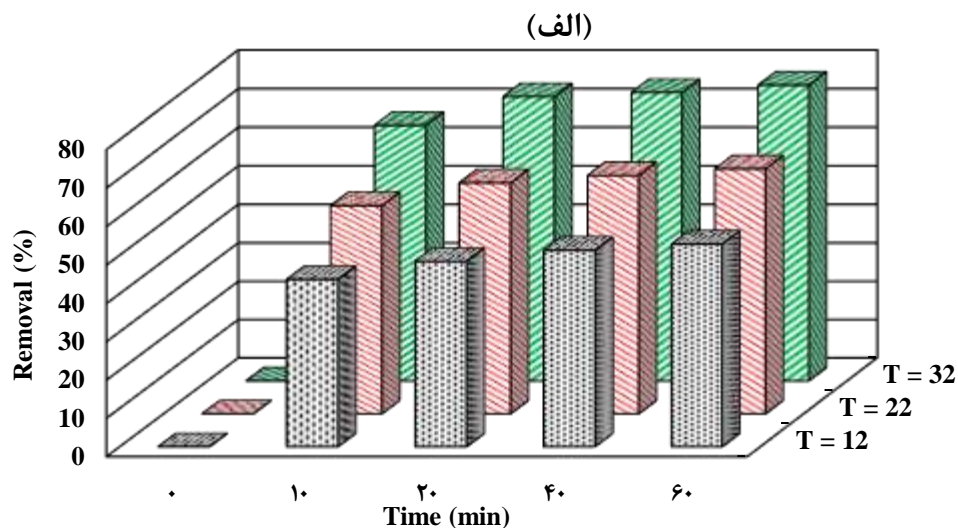
شکل (۳-۱۵): تاثیر غلظت یون فلزی مس بر میزان جذب توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم (الف)، قارچ آکتینوموکور گانس و الگانس (ب)

با توجه به شکل ۳-۱۵ با افزایش غلظت اولیه فلز میزان جذب کاهش یافته است. بیشترین مقدار جذب توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ۷۵/۵ درصد و توسط قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس ۶۹ درصد در غلظت ۲ اتفاق افتاد.

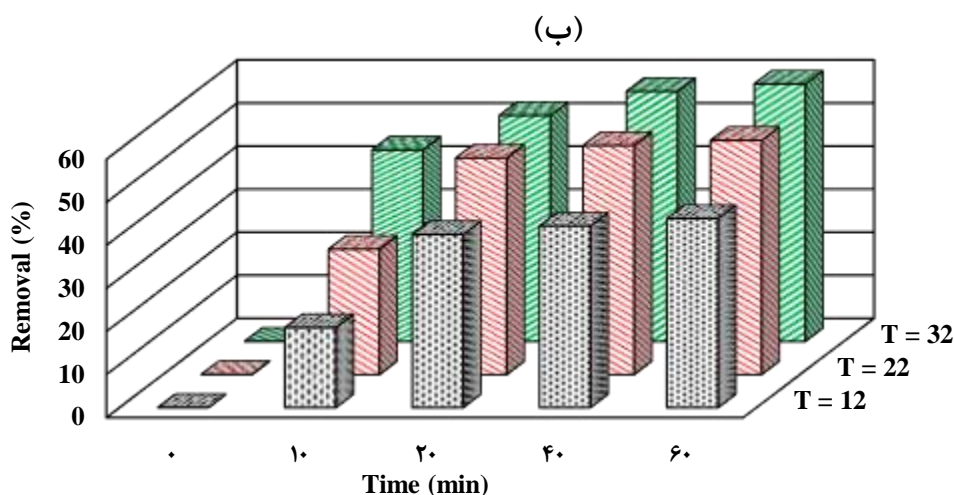
این پدیده را می‌توان چنین توصیف کرد که با افزایش غلظت، محل‌های موجود برای جذب بر روی جاذب کمتر می‌شود. به علاوه محدودیت ابعاد حفره‌های جاذب و نیروهای دافعه الکتروستاتیک بین بار منفی یون‌های ماده‌ی جذب شونده باعث می‌شود که میزان جذب کاهش یافته و در نتیجه درصد حذف یون‌های فلزی نیز کاهش یابد [۵۶، ۵۷].

### ۳-۵-۲-۴- تاثیر دما بر میزان جذب فلز

در این مرحله به اثر دما بر میزان جذب یون‌های مس موجود در محلول پرداخته شد. مقدار جاذب g ۰/۰۱، pH محلول ۵/۵، مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه بود. این مرحله از آزمایش در دماهای ۲۸۵، ۲۹۵ و ۳۰۵ کلوین انجام گرفت. شکل ۳-۱۶ تاثیر دما بر میزان جذب یون مس را نشان می‌دهد.





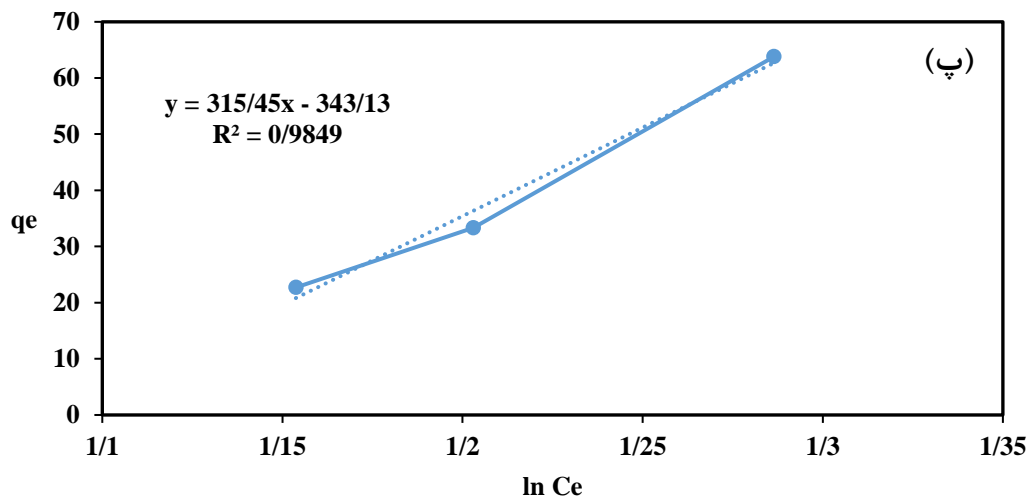
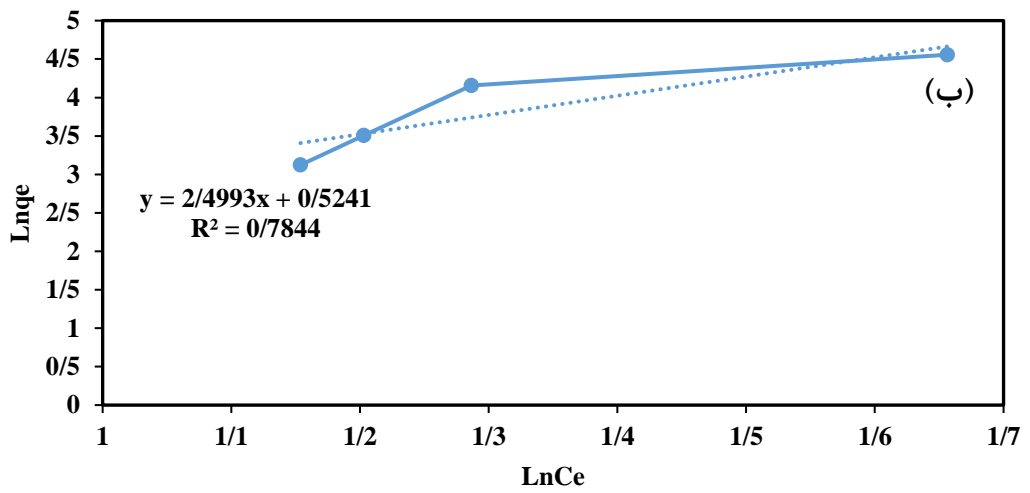
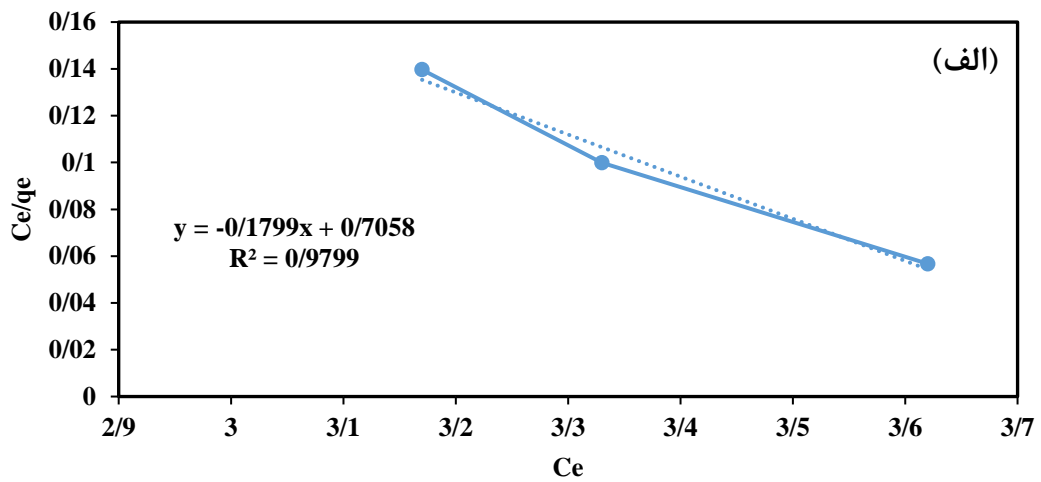


شکل (۳-۱۶): تاثیر دما بر روی حذف یون فلزی مس توسط تریکودرما هارزیانیوم (الف)، آکتینوموکور الگانس و الگانس (ب)

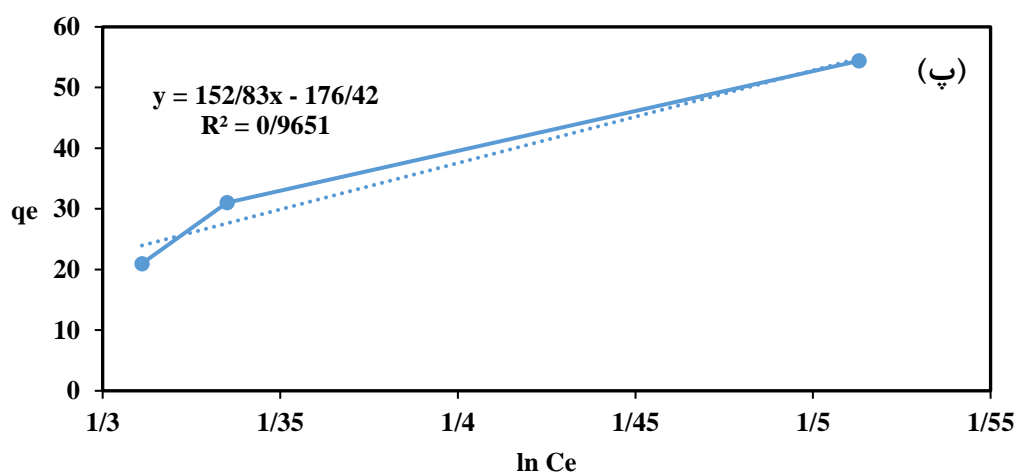
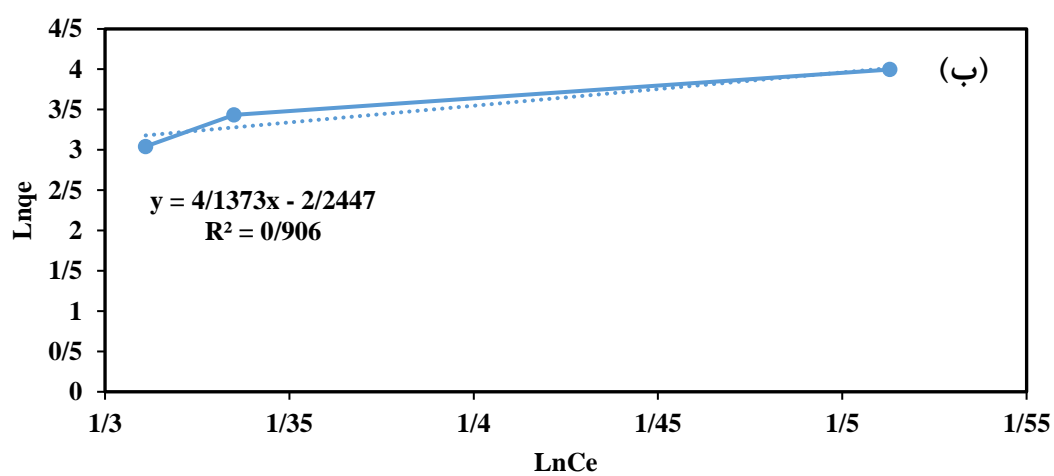
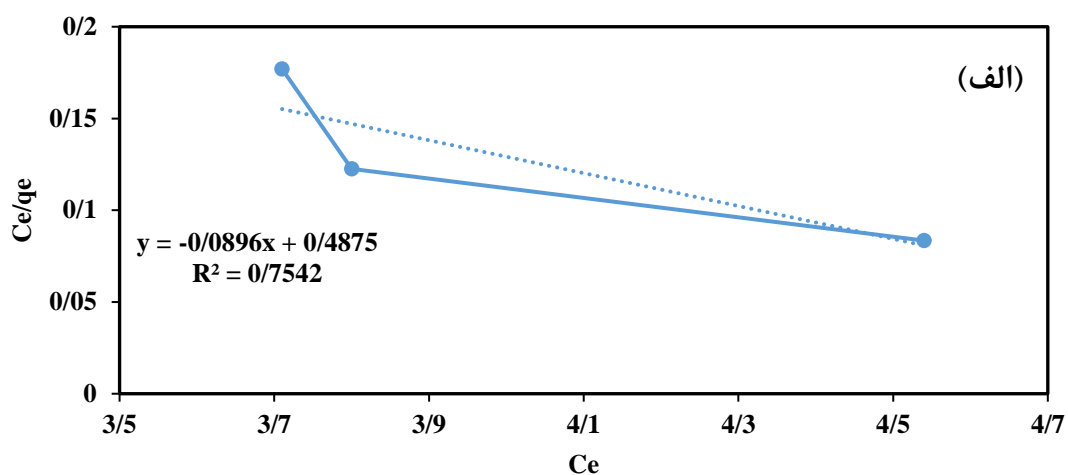
با توجه به شکل ۳-۱۶، با افزایش دما، میزان جذب یون مس افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان بدون استفاده از جاذب بیشتر و با افزایش دما کارایی جاذب را افزایش داد. این مسئله هنگامی که تأمین قارچ مشکل باشد می‌تواند بسیار به کار آید. بیشترین مقدار جذب توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم ۷۶/۹ درصد و توسط قارچ آکتینوموکور الگانس و الگانس ۵۹/۸ درصد در دمای ۳۰۵ کلوین اتفاق افتاد. افزایش دما ممکن است سبب افزایش برخوردهای بین فلز سنگین و سطح جاذب شده و میزان جذب را افزایش دهد و یا سبب غیرفعال شدن جایگاه‌های فعال جذب بر روی سطح جاذب شده و میزان جذب را کاهش دهد. همچنین افزایش دما می‌تواند سبب کوتاه شدن زمان برقراری تعادل در فرآیند جذب بیولوژیکی فلزات سنگین گردد [۵۸، ۵۹].

### ۳-۵-۲-۵- ایزوترم جذب سطحی مس

در این بخش ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار می‌گیرند. جدول ۳-۲ نشان دهنده معادلات ایزوترم‌های فوق است. ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب یون مس بر روی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم در شکل ۳-۱۷ و آکتینوموکور الگانس و الگانس در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۷): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم



شکل (۳-۱۸): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ آکتینوموکور الکانس و الکانس

برازش خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مربوط به شکل‌های ۳-۱۷ و ۳-۱۸ در جدول

۳-۸ نشان داده شده است.

جدول (۳-۸): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین حاصل از فرآیند جذب یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس

برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب			جاذب	یون فلز سنگین
تمکین	فروندلیچ	لانگمویر		
$y=315.45x-343.13$ $R^2=0.9849$	$y=2.4993x+0.5241$ $R^2=0.7844$	$y=-0.1779x+0.7058$ $R^2=0.9799$	تریکودرما هارزیانیوم	یون مس
$y=152.83x-176.42$ $R^2=0.9651$	$y=4.1373x-2.2447$ $R^2=0.906$	$y=-0.0896x+0.4875$ $R^2=0.7542$	آکتینوموکور الگانس و الگانس	

با توجه به شیب و عرض از مبدا داده‌های جدول ۳-۸، ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و

تمکین قابل محاسبه می‌باشند، که این مقادیر در جدول ۳-۹ نشان داده شده است.

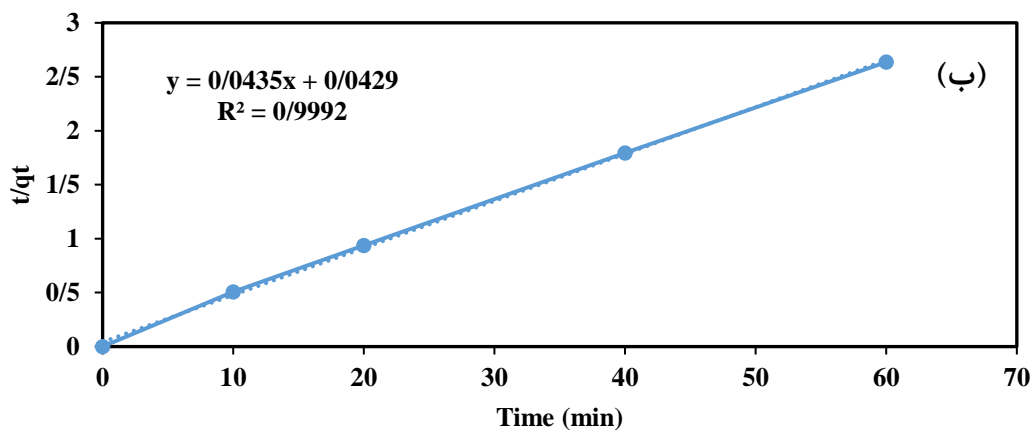
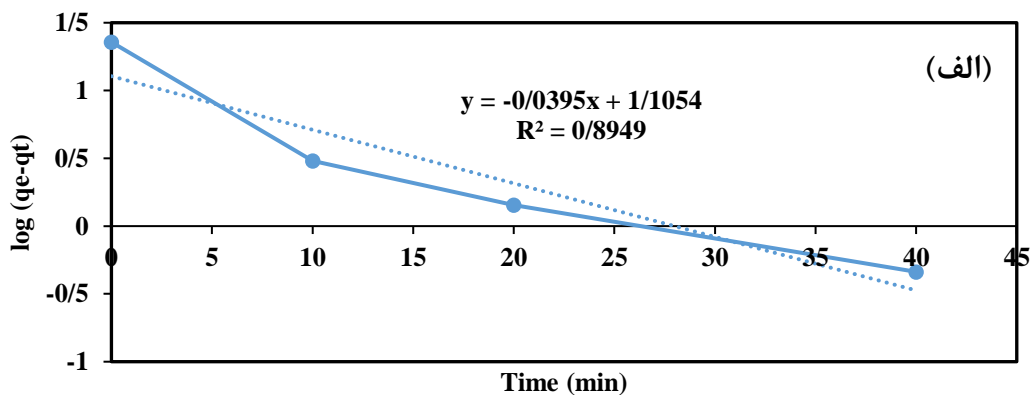
جدول (۳-۹): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس

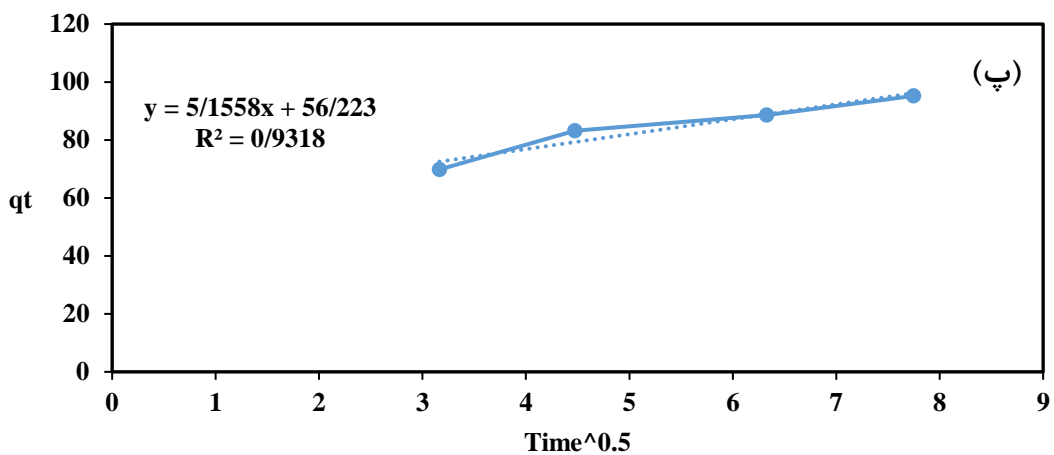
یون فلز مس	ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم	جاذب
۵/۵۵۸۶	$q_m$	لانگمویر	تریکودرما هارزیانیوم
۰/۲۵۴۸	$K_L$		
۰/۹۷۹۹	$R^2$		
۱/۶۸۸	$K_F$	فروندلیچ	
۲/۴۹۹۳	$1/n$		
۰/۷۸۴۴	$R^2$		
۳۱۵/۴۵	$b$	تمکین	
۲/۹۶۷۴	$K_T$		
۰/۹۸۴۹	$R^2$		
۱۱/۱۶۰۷	$q_m$	لانگمویر	آکتینوموکور الگانس و الگانس
۰/۱۸۳۷	$K_L$		
۰/۷۵۴۲	$R^2$		
۹/۴۳۷۵	$K_F$	فروندلیچ	
۴/۱۳۷۳	$1/n$		
۰/۹۰۶	$R^2$		
۱۵۲/۸۳	$b$	تمکین	
۳/۱۷۱۹	$K_T$		
۰/۹۶۵۱	$R^2$		

با توجه به داده‌های جدول ۳-۹ هر سه مدل ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) را بیان می‌کند. ثابت می‌شود که فرآیند جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس از ایزوترم تمکین پیروی می‌کند.

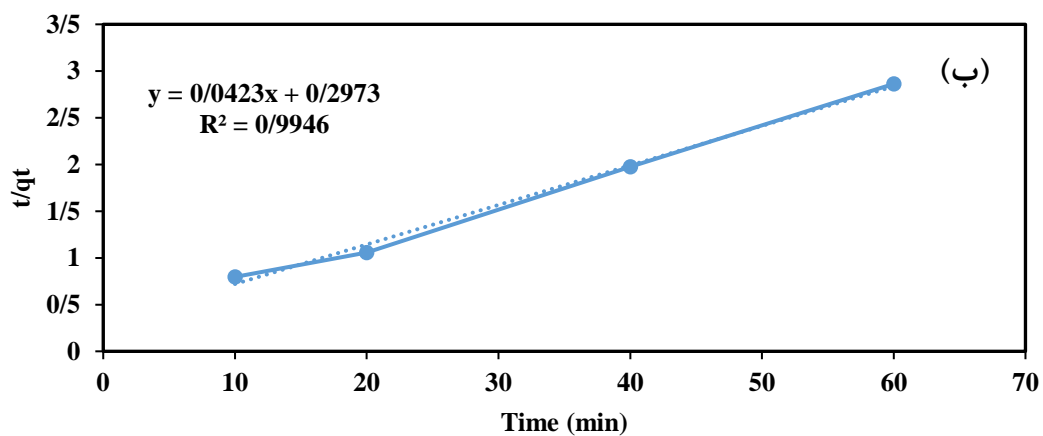
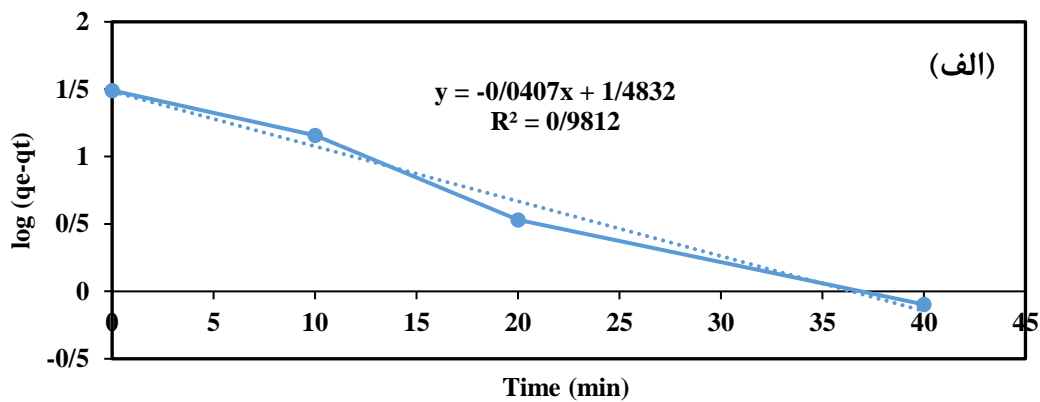
### ۳-۵-۲-۶- سینتیک جذب سطحی مس

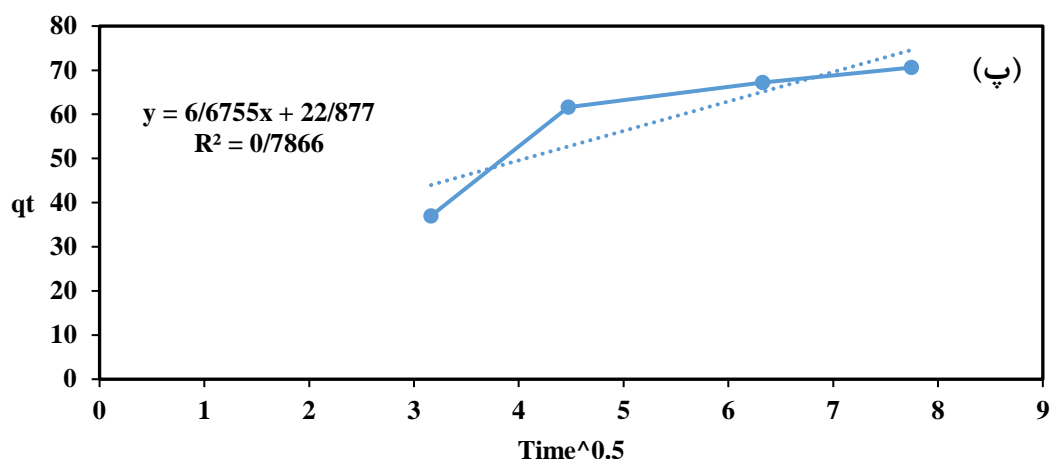
سرعت جذب سطحی آلاینده‌ها با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت که معادلات مربوط به این مدل‌های سینتیک در جدول ۳-۵ آورده شده است. نتایج مربوط به سینتیک‌های جذب سطحی یون مس در جدول ۳-۱۰ نشان داده شده است. در شکل ۳-۱۹ و ۳-۲۰ نمودارهای مربوط به سه مدل سینتیکی در رابطه با فرآیند جذب یون فلزی مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس نمایش داده شده است.





شکل (۳-۱۹): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ تریکودرما هارزیانیوم





شکل (۳-۲۰): سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، سینتیک شبه مرتبه دوم (ب)، سینتیک نفوذ درون ذره‌ای (پ) برای جذب یون فلزی مس توسط قارچ آکتینوموکور الگانس ور الگانس

جدول (۳-۱۰): ثابت‌های سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس

جاذب	مدل سینتیک	ثابت سینتیک	یون فلز مس
تریکودرما هارزیانیوم	شبه مرتبه اول	$K_1 (min^{-1})$	۰/۰۳۹۵
		$q_e (mg g^{-1})$	۱۲/۷۴۶
		$R^2$	۰/۸۹۴۹
	شبه مرتبه دوم	$K_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	۰/۰۴۴۱
		$q_e (mg g^{-1})$	۲۲/۹۸۸
		$R^2$	۰/۹۹۹۲
نفوذ درون ذره‌ای	$K_i$	۵/۱۵۵۸	
	$q_e. exp$	۵۶/۲۲۳	
	$R^2$	۰/۹۳۱۸	
آکتینوموکور الگانس ور الگانس	شبه مرتبه اول	$K_1 (min^{-1})$	۰/۰۴۰۷
		$q_e (mg g^{-1})$	۳۰/۴۲۲
		$R^2$	۰/۹۸۱۲
	شبه مرتبه دوم	$K_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	۰/۰۰۶
		$q_e (mg g^{-1})$	۲۳/۶۴
		$R^2$	۰/۹۹۴۶
	نفوذ درون ذره‌ای	$K_i$	۶/۶۷۷۵
		$q_e. exp$	۲۲/۸۷۷
		$R^2$	۰/۷۸۶۶

همان طور که در جدول ۳-۱۰ آمده است برای یون فلزی مس ضرایب همبستگی سینتیک جذب شبه مرتبه دوم مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد. در نتیجه جذب یون فلز مس از سینتیک شبه مرتبه دوم و تبعیت می‌کند.

### ۳-۵-۲-۷- ترمودینامیک جذب سطحی مس

به کمک رابطه‌های ۳-۴ تا ۳-۷، مقدار پارامترهای ترمودینامیکی تعیین می‌گردد. پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده یون مس در جدول ۳-۱۱ نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۱): پارامترهای ترمودینامیکی آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس برای فرآیند جذب یون مس توسط نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	دما	جاذب	یون فلزی
-۷۸۵۳۳/۳۷۸	۱۳۸/۱۱۲	-۳۹۱۷۱/۴۱۱	۲۸۵	تریکودرما هارزیانیوم	یون مس
-۷۹۹۱۴/۵			۲۹۵		
-۸۱۲۹۵/۶۲۲			۳۰۵		
-۴۶۰۵۷/۰۰۳	۷۹/۹۰۱	-۲۳۲۸۵/۰۱۹	۲۸۵	آکتینوموکور الگانس و الگانس	
-۴۶۸۵۶/۰۲			۲۹۵		
-۴۷۶۵۵/۰۳۷			۳۰۵		

مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  حاکی از آن است که جذب یون فلزی مس بر روی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس خود به خودی است. مقدار  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما افزایش یافته است که این موضوع نشان می‌دهد جذب در دماهای بالاتر مطلوب‌تر خواهد بود. مقادیر منفی  $\Delta H^\circ$  ماهیت گرمازا بودن جذب یون فلزی مس در محدوده دمایی ۲۸۵-۳۰۵ کلوین را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات مثبت آنترپی در جهت افزایش جذب سطحی یون مس عمل می‌کند و تغییرات مثبت آنتالپی در جهت کاهش جذب سطحی یون مس عمل می‌کند.



## فصل چهارم

نتیجه‌گیری، جمع‌بندی و پیشنهادها

امروزه آلاینده‌های آلی و معدنی خطری جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود و آلودگی آب را به همراه دارد. رنگ‌ها و فلزات سنگین سمی بوده و می‌توانند سلامت موجودات زنده را به خطر بیندازند. در این پایان‌نامه امکان حذف آلاینده آلی (مالاکیت سبز) و آلاینده معدنی (یون فلزی مس) از محلول-های آبی بررسی شده و نتایج مربوط به آن ارائه می‌شود:

#### ۴-۱- نتایج حاصل از آنالیزها

با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD، FT-IR و CHNS خصوصیات فیزیکی و ساختار شیمیایی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به این آنالیزها به شرح زیر است:

- آنالیز مربوط به تصاویر SEM

نانوجاذب تریکودرما هارزیانیوم دارای بافت رشته‌ای و نانوجاذب آکتینوموکور الگانس دارای ساختار کروی و دانه‌ای است.

- آنالیز XRD

دو پیک اصلی نشان از آمورف و غیر کریستالی بودن دو قارچ دارد.

- آنالیز CHNS

کربن جزء اصلی تشکیل دهنده‌ی نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس است.

- آنالیز IR

عامل جذب کننده‌ی آلاینده‌ها گروه‌های هیدروکسیلی (OH) موجود در سطح نانوجاذب‌ها است.

#### ۲-۴- نتایج حاصل از جذب آلاینده آلی (رنگزای مالاکیت سبز)

تاثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت محلول حاوی آلاینده‌ی آلی، زمان تماس و دما در فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز با استفاده از نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس مورد بررسی قرار گرفته است.

- مقدار بهینه pH برای جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط هر دو جاذب  $pH=8$  تعیین شد.
- با افزایش جاذب از  $0/002$  تا  $0/005$  گرم، میزان جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط هر دو نانوجاذب افزایش یافت.
- با افزایش غلظت رنگزا، میزان جذب کاهش یافت. این امر به علت کاهش محدود بودن سطوح فعال جاذب اتفاق می‌افتد.
- افزایش دما باعث افزایش میزان جذب رنگزای مالاکیت سبز شد.

بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند جذب:

- نتایج حاصل از بررسی تعادلی واکنش جذب نشان دهنده‌ی آن است که فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز با استفاده از نانوجاذب‌های تریکودرما هارزیانیوم و آکتینوموکور الگانس ور الگانس از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند.
- فرآیند جذب رنگزای مالاکیت سبز از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. زیرا بیشترین ضریب همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.
- بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که جذب رنگزای مالاکیت سبز به صورت خود به خودی است. تغییر مقدار آنتالپی به صورت منفی نشان دهنده‌ی گرما زا بودن واکنش است. در نهایت مقادیر مثبت آنتروپی تاثیر جزئی فصل مشترک نانوجاذب‌ها و محلول در طول فرآیند جذب است.

می‌توان نتیجه گرفت که مقدار منفی آنتالپی و مقدار مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی آلاینده‌ها عمل می‌کند.

#### ۳-۴- نتایج حاصل از جذب آلاینده‌ی معدنی (مس)

تاثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب، غلظت محلول حاوی آلاینده‌ی آلی، زمان تماس و دما در فرآیند جذب یون فلزی مس با استفاده از نانوجاذب‌های تریکودرما هارزینیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس مورد بررسی قرار گرفته است.

- مقدار بهینه pH برای جذب یون فلزی مس توسط هر دو جاذب  $pH=5/5$  تعیین شد.
- با افزایش جاذب از  $0/005$  تا  $0/03$  گرم، میزان جذب یون فلزی مس توسط هر دو نانوجاذب افزایش یافت.
- با افزایش غلظت رنگزا، میزان جذب کاهش یافت. این امر به علت کاهش محدود بودن سطوح فعال جاذب اتفاق می‌افتد.
- افزایش دما باعث افزایش میزان جذب یون فلزی مس شد.

بررسی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند جذب:

- نتایج حاصل از بررسی تعادلی واکنش جذب نشان دهنده‌ی آن است که فرآیند جذب یون فلزی مس با استفاده از نانوجاذب‌های تریکودرما هارزینیوم از ایزوترم فروندلیچ و آکتینوموکور الگانس و الگانس از ایزوترم تمکین تبعیت می‌کند.
- فرآیند جذب یون فلزی مس از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. زیرا بیشترین ضریب همبستگی را با داده‌های آزمایشگاهی دارد.
- بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که جذب یون فلزی مس به صورت خود به خودی است. تغییر مقدار آنتالپی به صورت منفی نشان دهنده‌ی

گرمازا بودن واکنش است. در نهایت مقادیر مثبت آنتروپی تاثیر جزئی فصل مشترک نانوجاذب-ها و محلول در طول فرآیند جذب است.

می توان نتیجه گرفت که مقدار منفی آنتالپی و مقدار مثبت آنتروپی در جهت افزایش جذب سطحی آلاینده ها عمل می کنند.

#### ۴-۴- جمع بندی

با توجه به آزمایش های انجام گرفته، ثابت می شود که نانوجاذب های تریکودرما هارزینیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس جهت تصفیه آلاینده های آلی و معدنی از پساب های آلوده، جاذبی با راندمان بالا هستند. همچنین این نانوجاذب ها قابل احیاء و استفاده ی مجدد بوده و کم هزینه بودن این نانوجاذب ها باعث استفاده ی بیشتر آنها در تصفیه پساب شده است.

#### ۴-۵- پیشنهادها

- می توان از نانوجاذب های تریکودرما هارزینیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس در مقیاس صنعتی برای تصفیه زهاب های معدنی و پساب های دیگر صنایع استفاده کرد.
- بررسی قابلیت حذف آلاینده های آلی (مانند رنگزای متیلن آبی و کریستال ویولت) در حالت مخلوط.
- بررسی کارایی نانوجاذب های تریکودرما هارزینیوم و آکتینوموکور الگانس و الگانس در حذف آلاینده های معدنی (به عنوان مثال مس-نیکل-کبالت) به صورت منفرد و مخلوط با یکدیگر.
- بررسی قابلیت احیاء و بازیابی مجدد نانوجاذب.

[1] Yangui R. B., (2013), PhD. thesis, "Removal of water pollutants by adsorption on activated carbon prepared from olivewaste cakes and by biological treatment using ligninolytic fungi" Universitat Autònoma de Barcelona.

[۲] عبادی ا، (۱۳۸۸)، پایان نامه ارشد، " پالایش آبهای آلوده به مواد آلی رنگزای سنتتیک با استفاده از جلبکها " دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز.

[3] Halder J. N. and Islam M. N. (2015) "Water Pollution and its Impact on the Human Health" Journal of Environment and Human. Vol. 2, pp. 36-46.

[4] Evans G. M. and Furlong J. C. (2003) "Environmental Biotechnology, Theory and Application" University of Durham, UK and Taurus Biotech Ltd. pp. 302.

[5] Jain N., Dwivedi M. K., Agarwal R. and Sharma P. (2015) "Removal of Malachite Green from aqueous solution by Zeolite-Iron oxide magnetic nanocomposite" Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology. Vol. 9, pp. 42-50.

[6] Santhi M., Kumar P. E. and Muralidharan B. (2015) "Removal of Malachite Green Dyes by adsorption onto Activated Carbon – MnO<sub>2</sub> – Nanocomposite – kinetic study and equilibrium isotherm analyses" Journal of Applied Chemistry. Vol. 8, pp. 33-41.

[7] Kavitha k. and Senthamilselvi M. M. (2015) "Removal of Malachite Green from aqueous solution using low cost adsorbent" Journal of Current Research and Academic Review. Vol. 3, pp. 97-104.

[8] Ghaedi M., Shojaeipour E., Ghaedi A. M. and Sahraei R. (2015) "Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: Artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization" Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Vol. 142, pp. 135-149.

[9] Talarposhti A. M., Donnelly T. and Anderson G. K. (2001) "Colour Removal From A Simulated Dye Wastewater Using A Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor" Water Res. Vol. 35, pp. 425-432.

[10] Clark M. (2011) "Handbook of textile and industrial dyeing" new delhi. pp. 328.

[11] Culp S. J. (2004) "NTP Technical Report on the Toxicity Studies of Malachite Green Chloride and Leucomalachite Green" National Center for Toxicological Research. pp. 101.

[12] Jasinska A., Paraszkiwicz K., Sip A. and Długonski J. (2015) "Malachite green decolorization by the filamentous fungus *Myrothecium roridum* – Mechanistic study and process optimization" *Bioresource Technology*. Vol. 194, pp. 43-48.

[13] Parashar C., (2013), PhD. Thesis, "Removal of Malachite Green dye by adsorption using char" Department of Chemical Engineering National Institute of Technology, Rourkela. pp. 63.

[14] Laxmi V., (2014), PhD. Thesis, "Removal of Malachite Green dye from Water Using Orange Peel as an Adsorbent" Department of Chemical Engineering National Institute of Technology, Rourkela, India.

[15] Sartape A. S., Mandhare A. M., Jadhav V. V., Raut P. D., Anuse M. A. and Kolekar S. S. (2014) "Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent" *Arabian Journal of Chemistry*. pp. 1-10.

[16] Ramachandra T. V., Ahalya N. and Kanamadi R. D. (2005) "Biosorption: Techniques and Mechanisms" CES Technical Report 110, Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science, Bangalore. Vol. 1, pp. 91.

[۱۷] کامکار، ا. (۱۳۸۳) "بررسی آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از باطله‌های معدنی و ارزیابی آنها با استفاده از روش‌های ژئوفیزیکی طی یک مطالعه موردی" مجموعه مقالات هشتمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود. ص ۱۶۷-۱۵۷.

[۱۸] علیزاده و. و نفت چالی ف، (۱۳۹۳) "بررسی آلودگی‌های زیست محیطی در معادن" ماهنامه علمی-تخصصی فن‌آوری سیمان، شماره ۷۳، ص ۴۷-۴۱.

[19] Xu H., Song P., Gu W. and Yang Z. (2011) "Effects of heavy metals on production of thiol compounds and antioxidant enzymes in *Agaricus bisporus*" *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 74, pp. 1685–1692.

[20] Sud D., Mahajan G. and Kaur M. P. (2008) "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review" *Bioresource Technology*. Vol. 99, pp. 6017–6027.

[۲۱] علیزاده ک، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد، "مطالعه‌ی تعادلی و سینتیکی جذب بیولوژیکی استرانسیوم از محلول‌های آبی توسط قارچ" دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس.

[22] Wase J. and Forster Ch. (2004) "Biosorption of heavy metals: an introduction" pp. 1-10. In: "Biosorbents for metal ions" Wase J. Taylor & Francis, British.

[23] Lucaci F. I., (2011), PhD. Thesis, "Electrochemical methods for recovery of copper from waste waters and solid wastes" Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, University Cluj–Napoca.

[24] Jain G., (2013), PhD. Thesis, "Removal of copper and zinc from wastewater using chitosan" Department of Chemical Engineering National Institute of Technology, Rourkela.

[25] Dwivedi A. K. and Rajput D. P. S. (2014) "Studies on adsorptive removal of heavy metal (CU,CD) from aqueous solution by tea waste adsorbent" *Journal of Industrial Pollution Control*. Vol. 30, pp. 85-90.

[26] Agarwal P., (2012), PhD. Thesis, "Removal of pollutant from industrial effluent using ion – exchange resin" Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela.

[27] Ahalya N., Ramachandra T. V. and Kanamadi R. D. (2003) "Biosorption of Heavy Metals" *Journal of Chemistry and Environment*. Vol. 7, pp. 71-79.

[28] Sayilgan S. C., (2013), PhD. Thesis, "Determination of Characteristics of Adsorbent for Adsorption Heat Pumps" the Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology.

[29] Li W. H., Yue Q. Y., Gao B. Y., Ma Z. H., Li Y. J. and Zhao H. X. (2011) "Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions" *Chemical Engineering Journal*. Vol. 171, pp. 320–327.



[۳۰] سلیمانی فر ه، (۱۳۸۸)، پایان نامه ارشد، "جذب بیولوژیکی یون‌های فلزی مس و منگنز از زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه توسط دو گونه قارچ بومی *آسپرژیلوس نایجر* و فنوکیت کریزوزپوریوم" دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[31] Ahluwalia S.S. and Goyal D. (2007) "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater" *Bioresource Technology*. Vol. 98, pp. 2243-2257.

[32] Xue-Jiang W., Si-qingl X., Ling C., Jian-fu Z., Jean-marc C. and Jaffrezic-renault N. (2006) "Biosorption of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge" *Journal of Environmental science*. Vol. 18, pp. 840-844.

[33] Chojnacka k. (2010) "Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical" *Journal of Environment International*. Vol 36, pp. 299-307.

[34] Mohammadi S. Z., Karimi M. A., Yazdy S. N., Shamspur T. and Hamidian H. (2014) "Removal of Pb(II) Ions and Malachite Green Dye From Wastewater By Activated Carbon Produced From Lemon Peel" *Quim. Nova*. Vol. 37, pp. 804-809.

[۳۵] محمدی م، قائمی ا، اسدالله زاده م، حسینی م و همتمی ع، (۱۳۹۲) "بررسی روش‌های مدل‌سازی در فرایند جذب به وسیله جاذب‌های زیستی" پنجمین همایش مبدل‌های گرمایی (نفت و انرژی)، ص ۳۱-۳۶.

[36] Mungasavalli D.P., Viraraghavan T. and Jin Y. (2007) "Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies" *Journal of Colloids and Surfaces*. Vol. 301, pp. 214-223.

[37] Wang J. and Chen C. (2009) "Biosorbents for heavy metals removal and their future" *Biotechnology Advances*. Vol. 27, pp. 195–226.

[۳۸] نوری م، ناصری س، محمودیان ا، (۱۳۸۷) "روش‌شناسی کاربرد قارچ‌ها در جداسازی فلزات سنگین از کانی‌های معدنی و آب‌های آلوده" دومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، ص ۶-۱.

[39] Pokhrel D. and Viraraghavan T. (2006) "Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass" *Journal of Water Research*. Vol. 40, pp. 549-552.

[40] Akar T. and Tunali S. (2006) "Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution" *Journal of Bioresource technology*. Vol. 97, pp. 1780-1787.

[41] Sadhasivam S., Savitha S. and Swaminathan K. (2007) "Exploitation of *Trichoderma harzianum* mycelial waste for the removal of rhodamine 6G from aqueous solution" *Journal of Environmental Management*. Vol. 85, pp. 155-161.

[42] Akhtar K., Khalid A. M., Akhtar M. W. and Ghauri M. A. (2009) "Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by Ca-alginate immobilized *Trichoderma harzianum*" *Journal of Bioresource Technology*. Vol. 100, pp. 4551-4558.

[43] Chatterjee S. K., Bhattacharjee I. and Chandra G. (2010) "Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*" *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 175, pp. 117-125.

[44] Pahlavanzadeh H., Keshtkar A.R., Safdari J. and Abadi Z. (2010) "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies" *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 175, pp. 304-310.

[45] Shroff K. A. and Vaidya V. K. (2011) "Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of *Mucor hiemalis*" *Journal of Chemical Engineering*. Vol. 171, pp. 1234-1245.

[46] Zhang H., Tang Y., Liu X., Ke Zh., Su X., Cai D., Wang X., Liu Y., Huang Q. and Yu Z. (2011) "Improved adsorptive capacity of pine wood decayed by fungi *poria cocos* for removal of malachite green from aqueous solutions" *Journal of Desalination*. Vol. 274, pp. 97-104.

- [47] Nagy B., Manzatu C., Maicaneam A., Indolean C., Lucian B. and Majdik C. (2014) “Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus” *Arabian Journal of Chemistry*. pp. 1-11.
- [48] Jayakumar R., Rajasimman M. and Karthikeyan C. (2015) “Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu(II) from an aqueous solution using marine green algae: *Halimeda gracilis*” *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 121, pp. 199-210.
- [49] Yan G. and Viraraghavan T. (2001) “Heavy metal in a biosorption column by immobilized *M.rouxii* biomass” *Bioresource Technology*. Vol. 78, pp. 243-249.
- [50] Seifpanahi Shabani K., Doulati Ardejani F., Badii K. and Olya M. E. (2013) “Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems” *Arabian Journal of Chemistry*. pp. 1-20.
- [51] Idris M. N., Ahmad Z. A. and Ahmad M. A. (2011) “Adsorption equilibrium of malachite green dye onto rubber seed coat based activated carbon” *International Journal of Basic & Applied Sciences*. Vol. 11, pp. 38-43.
- [52] Subbaiah M. V., Yuvaraja G., Vijaya Y. and Krishnaiah A. (2011) “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by fungus (*Trametes versicolor*) biomass” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 42, pp. 965–971.
- [53] Esposito A., Pagnanelli F., Lodi A., Solisio C. and Veglio F. (2001) “Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations” *Hydrometallurgy*. Vol. 60, pp. 129–141.
- [54] Saglam A., Yalcinkaya Y., Denizli A., Arica M. Y., Genc O. and Bektas S. (2002) “Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*” *Microchemical Journal*. Vol. 71, pp. 73–81.
- [55] Ekmekyapar F., Aslan A., Bayhan Y. K. and Cakici A. (2006) “Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis hoffm*” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 137, pp. 293–298.

- [56] Yu L. J., Shukla S. S., Dorris K. L., Shukla A. and Margrave J. L. (2003) “Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust” *Journal of Hazardous Materials* Vol. 100, pp. 53–63.
- [57] Guo Y., Qi J., Yang Sh., Yu K., Wang Z. and Xu H. (2002) “Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon” *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 78, pp. 132–137.
- [58] Iftikhar A. R., Bhatti H. N., Hanif M. A. and Nadeem R. (2009) “Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass” *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 161, pp. 941-947.
- [59] Khambhaty Y., Mody K., Basha S. and Jha B. (2009) “Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*” *Chemical Engineering Journal*. Vol. 145, pp. 489-495.

## **Abstract**

This study consist of the application trichoderma harzianum and actinomucor elegans var. elegans fungus as nano-adsorbents, for removal of organic pollutant (dye) and inorganic pollutant (toxic element). Experimental consist of SEM, XRD, CHNS and FT-IR were used to identify the chemical and physical properties of adsorbents. The results of the SEM analysis indicated that the size of adsorbent particles is in the range of nano. Also, the results of XRF, show that the maximum amount of trichoderma and actinomucor were Silicon Dioxide and Potassium Oxide and Phosphorus Pentoxide and Calcium Oxide, respectively. The analysis of FT-IR indicated that the functional group –OH as the main functional group of pollutant adsorbing process. The removal of malachite green dye and Cu(II) ion were studied. To investigate the adsorption process, several parameter consist of pH, adsorbent dosage, concentration and temperature were studied. The results show that removal rate of dye is more than 90%. also, the adsorption process were studied in equaliberum and kinetically and thermodynamically. According to isotherm models, the adsorption process of malachite green on both fungus follow up Freundlich isotherm model. Kinetic studies show that justify both the adsorption process by the pseudo-second order kinetic model. The thermodynamic process of adsorption of malachite green by trichoderma harzianum and actinomucor elegans var. elegans spontaneous and exothermic. It is bviously that the maximum adsorption of Trichoderma nano-adsorbent, accured at the optimal pH 5.5, dye concentration (10 ppm), and the amount of nano-adsorbent 0.01 grams was 76.9%, and the maximum absorption of actinomucor nano-adsorbent, 59.8 percent. According to the isotherm models, the adsorption process of Cu(II) on both fungus follow up Tempkin model. Kinetic studies show that justify both the adsorption process by the pseudo-second order kinetic model. The thermodynamic process of adsorption of Cu(II) by trichoderma harzianum and actinomucor elegans var. elegans spontaneous and exothermic.

## **Key words:**

Adsorption, trichoderma harzianum and actinomucor elegans var. elegans fungus, malachite green dye, Cu(II) ion





**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics**

**M.Sc Thesis in Mineral Engineering of Mineral processing**

**Mineral wastewater treatment using of Trichoderma Harzianum and  
Actinomucor Elegans var. Elegans funguses at the nanoscale  
case study: Gole-Gohar Iron mine**

**By: Masoud Mohammadi Shekalgorabi**

**Supervisors:**

**Dr. M. Karamoozian**

**Dr. Ku. Seifpanahi-Shabani**

**October 2016**