



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

حذف آلاینده‌های آبی توسط قارچ‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اسپی در مقیاس نانو
(مطالعه موردی معدن مس سرچشمه)

نگارنده: فرشید مهاجر مقاری

استاد راهنما

دکتر محمد کارآموزیان

دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی

آبان ۱۳۹۵

شماره: ۳۶۹۵ / ۱۸ / ۳۷
 تاریخ: ۴۵ / ۸ / ۲۵
 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 فرشید مهاجر مقاری به شماره دانشجویی ۹۳۱۶۸۵۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری تحت عنوان حذف آلاینده های آبی توسط قارچ های آتلیا بومباسینا و پیتیم اس. پی. در مقیاس نانو (مطالعه موردی معدن مس سرچشمه) که در تاریخ ۱۳۹۵/۰۸/۰۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

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

نوع تحقیق: نظری عملی

۲- بسیار خوب (۱۸ - ۱۸/۹۹)

۱- عالی (۲۰ - ۱۹)

۴- قابل قبول (۱۴ - ۱۵/۹۹)

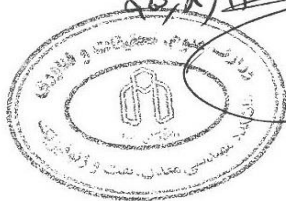
۳- خوب (۱۶ - ۱۷/۹۹)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

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

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب امیری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تقدیم به

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را،

عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید.

گاهی بیاییم و احوالشان را پرسیم

تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و مورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّ و جلّ":

از پدر و مادر عزیزم، این دو معلم بزرگوام که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و دو خواهر عزیزم که در تمام عرصه‌های زندگی یار و یآوری بی چشم داشت برای من بوده‌اند؛

از اساتید با کمالات و شایسته؛ جناب آقایان دکتر محمد کارآموزیان و دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛

و از اساتید فرزانه و دلسوز؛ جناب آقایان دکتر اصغر عزیزی و دکتر مجتبی ممرآبادی که زحمت دآوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم باشد.

تعهدنامه

اینجانب فرشید مهاجر مقاری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه حذف آلاینده‌های آبی توسط قارچ‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس پی در مقیاس نانو (مطالعه موردی معدن مس سرچشمه) متعهد می‌شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محقق‌های 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 تأثیرگذار 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، نرم‌افزارها 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 مطالعه حاضر، جذب سطحی آلاینده آلی متیلن آبی و یون نیکل (II) توسط نانو جاذب‌های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز SEM، مشخص کرد که ابعاد ذرات جاذب‌ها در محدوده‌ی نانو قرار دارد. همچنین نتایج به دست آمده از XRF، نشان داد که بیشترین مقادیر پیتیوم اس پی P_2O_5 ، CuO و ZnO و آتلیا بومباسینا P_2O_5 ، K_2O و CaO بوده است. تجزیه IR، گروه عاملی $-OH$ ، را به عنوان گروه عاملی اصلی جذب کننده آلاینده نشان داد. آنالیز CNHS، مشخص کرد که کربن $43/11$ درصد نانوجاذب پیتیوم اس پی و $40/15$ درصد نانوجاذب آتلیا بومباسینا را تشکیل می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که در pH بهینه ۱۰، غلظت رنگزا، 10 ppm و مقدار نانوجاذب $0/05$ گرم، حداکثر حذف رنگزا توسط نانوجاذب پیتیوم اس پی، $77/58$ درصد بوده است. همچنین حداکثر جذب رنگزا توسط نانوجاذب آتلیا بومباسینا در pH بهینه $5/75$ ، $75/98$ درصد به دست آمد. مطالعات سینتیکی و تعادلی مشخص کرد که فرآیند جذب روی هر دو نانوجاذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. مطالعات ترمودینامیکی مشخص کرد که فرآیند جذب رنگزا بر روی نانوجاذب پیتیوم اس پی، گرمازا و خود به خودی و جذب رنگزا توسط نانوجاذب آتلیا بومباسینا، گرماگیر و غیرخود به خودی است. جذب یون نیکل (II) تحت شرایط ذکر شده و در سیستم ناپیوسته بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا انجام گرفت. مشخص شد حداکثر جذب نانوجاذب پیتیوم اس پی، در pH بهینه $6/5$ ، غلظت 10 ppm و مقدار نانوجاذب $0/015$ گرم، $66/2$ درصد و حداکثر جذب نانوجاذب آتلیا بومباسینا $71/5$ درصد بوده است. فرآیند جذب یون نیکل (II) از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. فرآیند جذب روی هر دو نانوجاذب گرمازا و خود به خودی است.

کلمات کلیدی:

جذب سطحی، ائومی ست پیتیوم اس پی، قارچ آتلیا بومباسینا، نانوجاذب، رنگزای متیلن آبی، یون نیکل (II)

((لیست مقالات مستخرج از پایان نامه))

کنفرانس

- فرشید مهاجر مقاری، محمد کارآموزیان، کیومرث سیف پناهی شعبانی، تصفیه پساب توسط نانوجاذب بایولوژیکی پیتیوم اس پی، کنفرانس منطقه‌ای آسیب شناسی چالش‌های حوزه معدن - محیط زیست.

- فرشید مهاجر مقاری، محمد کارآموزیان، کیومرث سیف پناهی شعبانی، تصفیه پساب توسط نانوجاذب بایولوژیکی آتلیا بومباسینا، دومین کنفرانس علوم، مهندسی و فناوری‌های محیط زیست.

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۱-۱- محیط زیست	۲
۱-۱-۲- آلودگی	۲
۱-۱-۳- انواع آلودگی	۳
۱-۱-۴- پساب اسیدی معدن	۸
۱-۱-۵- رنگزها	۹
۱-۱-۶- روش‌های تصفیه پساب	۹
۱-۱-۷- روش‌های جذب سطحی	۱۱
۱-۱-۸- انواع جاذب‌ها	۱۳
۱-۱-۹- قارچ‌ها	۱۴
۱-۲- هدف از انجام تحقیق	۱۵
۱-۳- ضرورت انجام تحقیق	۱۶
۱-۴- روش تحقیق	۱۶
۱-۵- ساختار پایان‌نامه	۱۶
فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته	۱۹
فصل سوم: مطالعات آزمایشگاهی	۳۹
۳-۱- مواد مورد استفاده	۴۰
۳-۲- تجهیزات مورد استفاده	۴۰
۳-۳- روش تهیه نانوجاذب‌ها	۴۱
۳-۳-۱- محیط YPG	۴۱
۳-۳-۲- محیط ساپرود آگار	۴۱
۳-۴- خصوصیات نانوجاذب‌ها	۴۲
۳-۴-۱- فلورسانس اشعه X	۴۲
۳-۴-۲- پراش اشعه X	۴۳

۴۴	۳-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)
۴۶	۳-۴-۴- طیف ارتعاشی IR
۴۷	۳-۴-۵- تجزیه CHNS
۴۷	۳-۵-۵- بررسی‌های آزمایشگاهی
۴۸	۳-۵-۱- جذب سطحی آلاینده آلی متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا
۵۳	۳-۵-۲- ایزوترم جذب سطحی رنگزا
۵۸	۳-۵-۳- سینتیک جذب سطحی رنگزا
۶۲	۳-۵-۴- ترمودینامیک جذب سطحی رنگزا
۶۳	۳-۵-۵- جذب سطحی آلاینده معدنی نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا
۶۹	۳-۵-۶- ایزوترم جذب سطحی یون نیکل (II)
۷۲	۳-۵-۷- سینتیک جذب سطحی یون نیکل (II)
۷۶	۳-۵-۸- ترمودینامیک جذب سطحی یون نیکل (II)
۷۷	فصل چهار: نتیجه‌گیری، جمع‌بندی و پیشنهادات
۷۸	۴-۱- نتایج آنالیزهای نانوجاذب‌ها
۷۸	۴-۲- نتایج جذب سطحی رنگزا
۸۰	۴-۳- نتایج جذب سطحی یون نیکل (II)
۸۱	۴-۴- جمع‌بندی
۸۱	۴-۵- پیشنهادات
۸۲	منابع

فهرست اشکال

- شکل (۳-۱): XRD پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۴۳
- شکل (۳-۲): تصاویر SEM پیتیوم اس پی (الف) و (ب)، آتلیا بومباسینا (ج) و (د)..... ۴۵
- شکل (۳-۳): طیف IR پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۴۶
- شکل (۳-۴): تأثیر pH بر روی جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۴۹
- شکل (۳-۵): تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۵۰
- شکل (۳-۶): تأثیر غلظت اولیه بر جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۵۱
- شکل (۳-۷): تأثیر پارامتر دما بر روی جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۵۲
- شکل (۳-۸): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و ایزوترم‌های لانگمویر (و)، فروندلیچ (ه) و تمکین (ی) بر روی نانوجاذب پیتیوم اس پی..... ۵۶
- شکل (۳-۹): سنتیک شبه مرتبه اول (الف)، شبه مرتبه اول (ب) و نفوذ درون ذره‌ای (ج) جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و سنتیک شبه مرتبه اول (و)، شبه مرتبه اول (ه) و نفوذ درون ذره‌ای (ی) بر روی نانوجاذب پیتیوم اس پی..... ۶۰
- شکل (۳-۱۰): تأثیر pH بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۶۵
- شکل (۳-۱۱): تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۶۶
- شکل (۳-۱۲): تأثیر غلظت اولیه بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۶۷
- شکل (۳-۱۳): تأثیر دما بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب)..... ۶۸
- شکل (۳-۱۴): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و ایزوترم‌های لانگمویر (و)، فروندلیچ (ه) و تمکین (ی) بر روی نانوجاذب پیتیوم اس پی..... ۷۱

شکل (۳-۱۵): سنتیک شبه مرتبه اول (الف)، شبه مرتبه اول (ب) و نفوذ درون ذره‌ای (ج) جذب سطحی یون نیکل(II) بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و سنتیک شبه مرتبه اول (و)، شبه مرتبه اول (ه) و نفوذ درون ذره‌ای (ی) بر روی نانوجاذب پیتیوم اس‌پی.۷۴

فهرست جداول

- جدول (۳-۱): نتایج XRF نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا. ۴۲.....
- جدول (۳-۲): آنالیز CHNS نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا. ۴۷.....
- جدول (۳-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار. ۵۴.....
- جدول (۳-۴): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۵۷.....
- جدول (۳-۵): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۵۷.....
- جدول (۳-۶): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودارها. ۵۸.....
- جدول (۳-۷): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۶۱.....
- جدول (۳-۸): ثابت‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تمکین برای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۶۱.....
- جدول (۳-۹): پارامترهای ΔS° ، ΔH° و ΔG° فرآیند جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۶۳.....
- جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۷۱.....
- جدول (۳-۱۱): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۷۱.....
- جدول (۳-۱۲): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۷۵.....
- جدول (۳-۱۳): ثابت‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تمکین برای جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۷۵.....
- جدول (۳-۱۴): پارامترهای ΔS° ، ΔH° و ΔG° فرآیند جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی. ۷۶.....

فصل اول

کلیات

۱-۱-۱- مقدمه

۱-۱-۱- محیط زیست

محیط زیست عبارت است از محیطی شامل هوا، آب، خاک، منابع طبیعی، گیاهان، جانوران، انسان و روابط متقابل بین آنها بوده است. مجموعه‌ای از عوامل فیزیکی خارجی و موجودات زنده که با هم درکنش هستند محیط زیست را تشکیل می‌دهند و بر رشد و نمو و رفتار موجودات تأثیر می‌گذارند. محیط زیست عبارت ترکیبی از دانش‌های متفاوت در علم است که شامل مجموعه‌ای از عوامل زیستی و محیطی در قالب محیط زیست و غیرزیستی (فیزیکی، شیمیایی) است که بر زندگی یک فرد یا گونه تأثیر می‌گذارد و از آن تأثیر می‌پذیرد. امروزه این تعریف به طور غالب به انسان و فعالیت‌های او مرتبط می‌شود و می‌توان محیط زیست را مجموعه‌ای از عوامل طبیعی کره زمین، همچون هوا، آب، اتمسفر، صخره، گیاهان و غیره، که انسان را احاطه می‌کنند خلاصه کرد (عرفان منش و افیونی، ۱۳۹۳).

تفاوت محیط زیست با طبیعت در این است که تعریف طبیعت شامل مجموعه عوامل طبیعی، زیستی و غیرزیستی می‌شود که به طور انحصاری در نظر گرفته می‌شوند، در حالی که عبارت محیط زیست با توجه به برهم‌کنش‌های میان انسان و طبیعت و از دیدگاه بشر توصیف می‌شود.

۱-۱-۲- آلودگی

به ورود آلاینده‌ها به یک محیط که باعث ناپایداری، اختلال، آسیب و یا ناراحتی در آن محیط برای موجودات زنده شود آلودگی گفته می‌شود (چوپانی، ۱۳۸۸).

آلودگی می‌تواند به شکل مواد شیمیایی باشد یا در شکل انرژی مانند صدا، گرما یا نور، که محیط را آلوده کند. مواد آلوده‌کننده‌ای که در پی رویدادهای طبیعی پدید می‌آیند، زمانی به عنوان آلاینده شناخته می‌شوند که میزان آن‌ها از حدّ طبیعی بگذرد (قادری و پرمزاد، ۱۳۹۳).

آلودگی را اغلب در دو گونه دسته‌بندی می‌کنند: آلودگی با منبع نقطه‌ای و آلودگی با منبع غیرنقطه‌ای. نوع اول برای نمونه آلودگی آب است که از منبعی نقطه‌ای سرچشمه می‌گیرد نظیر مجرای خروجی یک پساب. نوع دوم به آلودگی تغذیه شده از یک ناحیه وسیع و نه از یک محل ویژه اشاره دارد. آلودگی محیط زیست از منابع گوناگون صورت می‌گیرد. با پیشرفت تمدن بشری و توسعه فن‌آوری و ازدیاد روز افزون جمعیت، در حال حاضر دنیا با مشکلی به نام آلودگی در آب، هوا و زمین روبرو شده است که زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می‌کند. به طوری که در هر کشور حفاظت محیط زیست مورد توجه جدی دولتمردان است. امروزه وضعیت زیست محیطی به گونه‌ای است که مردم یک شهر یا حتی یک کشور از آثار آلودگی در شهر یا کشور دیگر در امان نیستند (قادری و پرماد، ۱۳۹۳).

۱-۱-۳- انواع آلودگی

ماده آلاینده به ماده‌ای گفته می‌شود که دارای غلظتی بیش از غلظت مجاز یا طبیعی بوده و بر روی موجودات زنده اثر نامطلوب داشته باشد. آلودگی‌ها شامل آلودگی هوا، آلودگی آب، آلودگی خاک، آلودگی صوتی، آلودگی حرارتی، آلودگی نفتی، آلودگی رادیواکتیو می‌شود (Rollin, 2011).

آب از نخستین نیازهای زندگی و یکی از مفیدترین مواد طبیعت است که برای زندگی انسان و تمدن او حیاتی است. امروزه تأمین آب آشامیدنی بهداشتی، سالم و رضایت‌بخش به عنوان یکی از عوامل اصلی در حفظ سلامت و پیشرفت اقتصاد اجتماعات مطرح بوده و اهمیت این مایع حیاتی در زندگی بشر به اندازه‌ای است که بیان و توجیه کامل آن گاهی به دشواری میسر می‌شود. با این وصف همه اشکال زندگی متکی بر آب است. انسان با بودن آب زندگی می‌کند و بدون آن قادر به ادامه حیات نخواهد بود (Ahmad Khan and Ghouri, 2011).

آلودگی می‌تواند از منابع مختلف و راههای گوناگون وارد آب شود. علت ایجاد آلودگی هر چه باشد، آب را هنگامی آلوده می‌نامیم که میزان مواد خارجی موجود در آب به اندازه‌ای باشد که استفاده از آن سبب بروز اثرات زیان‌آور با راههای مختلف شود. آب یک حلال خوب می‌باشد و به طور طبیعی

به صورت خالص یافت نمی‌شود. آب چشمه‌ها و آب‌های طبیعی سطحی شامل ترکیب‌هایی نظیر Fe، Ca، Mg، Na می‌شوند. آب سخت شامل مقدار قابل توجهی از ترکیبات فلزات مربوط است. آب‌های نوشیدنی هم از نظر شیمیایی خالص نیستند.

در تقسیم‌بندی کلاسیک آلوده‌کننده‌های آب، اغلب آلودگی‌های فیزیکی و بیولوژیکی و شیمیایی مورد بحث قرار می‌گیرند. منابع آلوده‌کننده آنها را با توجه به منشأ آلودگی به شرح زیر می‌توان طبقه‌بندی نمود (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴):

۱- آلودگی‌های ناشی از پساب‌های شهری

۲- آلودگی‌های ناشی از صنایع

۳- آلودگی‌های ناشی از کشاورزی

۴- آلودگی‌های ناشی از نزولات جوی

این طبقه‌بندی حجم وسیعی از منابع آلاینده را در بر می‌گیرد که می‌توان واحدهای آلاینده تولیدی، صنعتی، معدنی، دامداری، خدماتی، کشاورزی، پالایشگاه‌ها و نیروگاه‌ها، مجتمع‌ها، شرکت‌های اداری و غیره را نام برد. آلوده‌کننده‌های آب شامل طبقه‌بندی زیر می‌باشند (Yu and Niu, 2003):

۱- زباله‌های متقاضی اکسیژن مانند مواد آلی

۲- عوامل بیماری‌زا مانند میکروب‌ها و باکتری‌ها

۳- مواد غذایی گیاهی مانند فسفر و نیتروژن

۴- ترکیبات آلی سنتز شده مانند مواد آلی مصنوعی

۵- نفت

۶- مواد شیمیایی معدنی و کانی‌ها

۷- رسوبات

۸- مواد رادیواکتیو

۹- گرما

بر اثر فعالیت‌های انسان انواع مواد شیمیایی زیان‌آور و سمی وارد آب می‌شود. چنانچه تعداد این مواد در آب بیشتر از حد مجاز باشد آشامیدن چنین آبی ممکن است عوارض و اختلالات گوناگونی در بدن ایجاد کند. شدت این اختلالات بستگی به نوع و مقدار ماده سمی وارد شده به بدن دارد (Raghavendra and Deka, 2015). یکی از موارد مسمویت سرب است. این فلز در آب‌های طبیعی به مقدار بسیار کم وجود دارد ولی بر اثر تخلیه پساب‌های صنعتی یا کشاورزی حاوی سرب و ترکیبات آن، ممکن است به مقدار قابل توجهی وارد آب شود. آلوده شدن به سرب از راه‌های متعدد صورت می‌گیرد، به عنوان مثال تترا اتیل سرب که به عنوان ماده کمک احتراق به بنزین اضافه می‌شود پس از احتراق در موتور وسایل نقلیه و پخش شدن در هوا، ممکن است روی منابع آب سطحی بنشیند و آنها را به سرب آلوده کند. این فلز سمی اختلال‌های متعددی در اعضای حساس بدن مانند اعضای سازنده خون و آنزیم‌ها و همچنین استخوان‌ها و اعصاب ایجاد می‌کند (Kratochvil and Volesky, 1998).

پساب عبارت است از هر آبی که برای مصرف خاص تهیه شده باشد و به هر دلیلی کیفیت خود را برای آن مصرف از دست داده باشد. پساب‌ها یکی از عوامل آلودگی محیط زیست هستند که باید آنها را به طریق بهداشتی جمع‌آوری، تصفیه و مجدد به گردش آب در طبیعت برگرداند. فعالیت‌های صنعتی نیز یک دسته از انواع پساب‌ها هستند که باعث آلودگی آب می‌شوند (عرفان‌منش و افیونی، ۱۳۹۳).

پساب‌ها مقدار زیادی مواد خارجی دارند که به محیط وارد می‌کنند و بطور کلی می‌توان گفت پساب‌ها حاوی مواد آلاینده‌ی شامل مواد معلق، مواد آلی، مواد معدنی، نمک‌های محلول فلزات سنگین، باکتری‌ها، ویروس‌ها می‌باشند (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴).

اکثر آنها مانند مواد ارگانیکی قابل تجزیه هستند و تنها برخی مواد آلی مصنوعی و فلزات سنگین پایدار بوده و تجزیه آنها بسیار طولانی است (Ning et al., 2011). فلزات به سه دسته سبک، واسطه و شبه فلزات تقسیم می‌شوند.

فلزات سبک: به طور طبیعی به عنوان کاتیون‌های متحرک در محیط آبی محسوب می‌شوند مانند سدیم، کلسیم، پتاسیم.

فلزات واسطه: در غلظت‌های پائین برای اکثر موجودات زنده ضروری است ولی در غلظت‌های بالا موجب بروز مسمومیت در جانداران می‌شوند. مانند یون‌های مس، روی، منگنز، آهن، کبالت، نیکل. شبه فلزات: که عموماً در فعالیت‌های متابولیسمی بدن نقش ندارند و حتی در غلظت‌های بسیار پایین نیز برای موجودات زنده سمی و خطرناک هستند مانند سرب، جیوه، قلع، سلنیوم، آرسنیک.

اصطلاح فلزات سنگین به عناصری با وزن اتمی بیش از ۴۰ و وزن مخصوص بیش از ۴ میلی‌گرم بر سانتیمتر مکعب اطلاق می‌شود که شامل دو مورد فوق (شبه فلزات و فلزات واسطه) است. برخی از فلزات سنگین و اثرات زیان‌بار آنها شامل:

روی: سمیت فلز روی بین جانداران مختلف، بسیار متفاوت است. مقادیر اندک آن در حدود ۰/۳ ppm برای بعضی حلزون‌ها و ماهی‌ها سمی بوده در حالی که برخی مگس‌ها و کرم‌ها تا ۵۰۰ ppm آن را تحمل می‌کنند و غلظت ۷ ppm در خاک سبب اختلال در رشد گیاهان می‌شود. سمیت آن در آب به میزان سختی، pH و درجه حرارت بستگی دارد و میزان سمیت این عنصر و یون‌های سرب و مس هنگام کاهش اکسیژن محلول در آب افزایش پیدا می‌کند (Alkorta et al., 2014).

جیوه: حتی در مقادیر جزئی نیز برای ارگانسیم‌ها مضر می‌باشد و جذب اندکی از آنها در بدن انسان موجب بروز عوارض متعددی مثل تهوع شدید، احساس طعم فلزی در دهان، پیدا شدن خطوط سیاه رنگ سولفور جیوه بر لثه‌های متورم، ناراحتی‌های کلیوی، قلبی، ریوی و همچنین روانی و هیجانی می‌شود. جیوه در صنایع تهیه و تولید لوازم و وسایل الکتریکی، سموم کشاورزی، چراغ‌های بخار جیوه حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها، به کار می‌رود (Fang et al., 2014).

نقره: نقره بسیار سمی و در عین حال با ارزش می‌باشد. به همین دلیل مورد بازیافت قرار می‌گیرد که این عمل به کمک الکترولیز و یا ترسیب انجام می‌شود و در مورد پساب عکاسی از جایگزینی فلزی (یعنی با قرار دادن سطوح استیل، مس یا روی) حدود ۶۷٪ نقره موجود در پساب بازیافت می‌شود (Nitayaphat and Jintakosol, 2015).

کادمیوم: کادمیوم به شکل یون برای اغلب ارگانیزم‌ها سمی می‌باشد. این ماده به سهولت از طریق دستگاه گوارش جذب می‌شود و در کبد، کلیه‌ها و لوزالمعده تجمع پیدا می‌کند. ورود کادمیوم به بدن در مراحل اولیه باعث مشکلات کلیوی و در مراحل بعدی نفوذ در استخوان بیماران حاکی از وجود ۱۰۰-۱۰ برابر کادمیوم بیشتر از افراد سالم است (Jinlong et al., 2013).

نیکل: عوارض ناشی از نیکل شامل سردرد، گیجی، استفراغ، ضعف، اغماء، تشنج، سرطان ریه می‌شود. این فلز در پساب صنایع آبکاری، رنگرزی و تولید مواد شیمیایی، باتری‌های نیکل-کادمیوم، آلیاژها، ضرب سکه، موتورهای جت، جواهر، ظروف فولاد زنگ‌نزن و وسایل تهیه مواد غذایی وجود دارد. کروم: یون Cr^{+6} حتی در غلظت‌های بسیار پائین نیز برای بیشتر گیاهان و جانوران سمی است و عوارض آن در انسان شامل تنگی نفس، سوزش دستگاه تنفسی و گلو، چشم و همچنین سرطان ریه می‌شود. کروم در پساب صنایع آبکاری، دباغی، ساخت آلیاژهای فلزی یافت می‌شود. اگر Cr^{+6} توسط Fe^{+2} به Cr^{+3} کاهش پیدا نماید علاوه بر آنکه Cr^{+3} سمیت کمتری نسبت به Cr^{+6} دارد در صنایع رنگرزی نیز به عنوان ماده جاذب به کار می‌رود (Shanker et al., 2014).

قلع: در تهیه قوطی‌های صنایع غذایی و بسته‌بندی، صنایع ماشین‌سازی، هواپیماسازی، آلیاژها، مواد قارچ‌کش و داروهای ضد انگل به کار می‌رود و عوارض ناشی از آن مزاحمت در ساخت هموگلوبین، کم‌خونی، تحلیل ماهیچه‌ها، عوارض کلیوی و صدمات مغزی بوده است (Cima, 2011).

بطور کلی فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی و یون‌های فلزی در محیط تجزیه نمی‌شوند، از این رو به طور دائمی می‌توانند در محیط وجود داشته باشند. برخی از این عناصر بر اثر شرایط

فیزیکی و شیمیایی خاص آن شدیدتر می‌شود. هرگاه چند فلز در کنار هم وجود داشته باشند در این حالت اثر نهایی مجموع آنها به مراتب بیشتر از اثر تک تک آنها است. این فلزات دارای بزرگنمایی زیستی در طول زنجیره غذایی می‌باشند. بنابراین با توجه به اثرات سمی فلزات سنگین و تأثیر آنها بر حیات جانداران، اهمیت و ضرورت حذف فلزات سنگین از پساب‌ها مشخص می‌شود (Chojnacka, 2010).

۱-۱-۴- پساب اسیدی معدن^۱

پساب اسیدی معدنی مهم‌ترین نگرانی‌های زیست محیطی مربوط به فعالیت‌های استخراج معدن و مناطقی که دارای دمپ‌های باطله غنی از سولفید می‌باشد. پساب اسیدی معدن دارای pH پایین و غلظت بالای آهن، سولفات، فلزات سنگین و ترکیبات مختلف وابسته به منشأ نوعی کانسار معدنی است (Rublo and Lorca, 1993). مهم‌ترین عامل در تولید پساب اسیدی معدن، اکسیداسیون کانی سولفیدی است که ناشی از قرار گرفتن کانی سولفیدی در معرض آب و اکسیژن می‌باشد. تخمین فلزات سنگین در پساب‌های اسیدی یک کار بزرگ در عملیات اصلاحی مناسب است. انتقال آب به درون آب‌های سطحی و زیرزمینی اطراف معادن باعث آلودگی آنها می‌شود. آلودگی زیست محیطی به این شکل در دراز مدت پس از تعطیلی معدن نیز موثر است (Equeenuddin et al., 2009). معادن زغال سنگ به عنوان یکی از منابع اصلی تشکیل این پساب‌ها بوده است. نشت آب‌های آلوده از طریق سد باطله فرآوری و محل انباشت باطله‌های زغالی و نفوذ آن در آب‌های زیرزمینی منجر به آلودگی آب زیرزمینی و خاک می‌شود (National Coal Board, 1982).

^۱ Acid Mine Drainage

۱-۱-۵- رنگ‌ها

در میان آلاینده‌های مختلف اکوسیستم‌های آبی، رنگ‌ها یک گروه بزرگ و مهم از مواد شیمیایی هستند. بیش از $10^5 \times 7$ تن از رنگ‌های مصنوعی در صنایع مانند منسوجات، کاغذ، لاستیک، پلاستیک، لوازم آرایشی و بهداشتی و غیره استفاده می‌شوند و ۱۰/۵ درصد از این مقدار به درون پساب تخلیه شده است. رنگ‌ها حتی در غلظت‌های کم به صورت عینی قابل تشخیص هستند و در عین حال بر زندگی، مواد غذایی و آبریزان تاثیرگذار است (Aksua et al., 2010).

متیلن آبی (MB) رنگ کاتیونی تیاژین است که به عنوان یک ماده آلاینده در پساب نساجی در نظر گرفته می‌شود. اغلب در کارخانه‌های رنگ و صنایع نساجی مانند رنگرزی پشم، چوب، ابریشم و رنگ‌آمیزی کاغذ و همچنین در میکروبی‌شناسی و جراحی به عنوان ماده حساس قابل استفاده است. متیلن آبی می‌تواند باعث سوختگی چشم که ممکن است آسیب دائمی به چشم انسان و حیوانات وارد کند. استنشاق آن می‌تواند منجر به دوره‌های کوتاه مدت مشکل تنفسی شده و در حالی که مصرف از طریق دهان باشد احساس سوزش، تهوع، استفراغ، تعریق شدید، گیجی و متهموگلوبینمی ایجاد کند (Rafatullah et al., 2010).

۱-۱-۶- روش‌های تصفیه پساب

پساب را بسته به میزان و نوع بار آلودگی با روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تصفیه می‌کنند که هر کدام از زیرمجموعه‌ها و روش‌های مختلفی تشکیل شده است (Yagub, 2014). شیوه معمول و رایج تصفیه پساب با نام لجن فعال است که در آن ترکیبی از سه روش فوق مورد استفاده قرار می‌گیرد. به این ترتیب که در مرحله اول یا تصفیه اولیه، به وسیله تصفیه فیزیکی و شیمیایی، ذرات جامد موجود در پساب به صورت دستی یا مکانیکی به وسیله آشغال‌گیری‌هایی با شبکه‌بندی‌های ریز و درشت جدا شده و سپس ذرات شناور باقیمانده در مرحله بعد بر اثر اختلاف چگالی (وزن) ته‌نشین و برای ورود به مرحله تصفیه ثانویه یا مرحله بیولوژیکی، بوسیله هوادهی و تزریق میکروارگانسیم‌ها به محیط، آماده می‌شود.

در بخش دوم، پساب به استخرهای بزرگ ریخته می‌شود و سپس میکروارگانیسم‌های مختلف از جمله باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و پروتوزوئرها در زمان‌های مختلف به سیستم تصفیه تزریق می‌شود (Senthilkumar et al, 2014). با انجام هوادهی و ایجاد شرایط رشد میکروارگانیسم‌ها، پساب به عنوان ماده غذایی این موجودات مورد تخریب و تجزیه قرار گرفته، آب، آمونیاک و دی‌اکسید کربن (CO_2) حاصل از این واکنش به محیط وارد می‌شود. توده باقیمانده نیز وارد مرحله تصفیه نهایی شده و پس از گندزدایی به عنوان کود برای مصارف کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کلرزنی، تابش پرتو فرابنفش به پساب و سیستم کربن فعال، ۳ طریق عمده برای گندزدایی پساب در مرحله نهایی است. کلر به دلیل ظرفیت بالای اکسیدکنندگی، رشد باکتری‌ها و جلبک‌ها را متوقف کرده و رنگ و بوی پساب را کاهش می‌دهد. تشعشع فرابنفش قابلیت کشتن ویروس‌ها و باکتری‌های موجود در پساب را بدون تولید مواد خطرناک دیگر دارد و کربن فعال نیز در تماس با مواد ارگانیک عامل ایجاد رنگ و بوی آن را به خود جذب می‌کند. البته در کشورهای پیشرفته مراحل تصفیه پساب و بخش لجن فعال با روش‌های تخصصی‌تری صورت می‌گیرد اما در کارخانه‌های ما این روش معمولاً به شکل ناقص انجام شده و تنها تعداد محدودی از صاحبان صنایع این شیوه را به طور کامل انجام می‌دهند (Salleh et al., 2011).

یکی از ابعاد تصفیه بیولوژیکی، استفاده از گیاهان در تصفیه پساب‌ها بخصوص پساب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین از جمله جیوه، کروم، سیانید و غیره است که در چند دهه اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است (Senthilkumar et al, 2014). غلظت فلزات سنگین حاصل از پساب کارخانه‌ها و کارگاه‌ها گاهی به ۲۰۰ تا ۳۰۰ ppm می‌رسد. این فلزات بر راحتی در محیط زیست تجزیه نشده و اثرهای زیانباری را حتی در غلظت‌های کم برای انسان و سایر موجودات به همراه دارند. این فلزات با روش‌های بسیار پیشرفته تصفیه نیز به سختی تخریب می‌شوند. اما با استفاده از گیاهان و کاشت آنها در استخرهای تصفیه و استفاده از تکنیک‌های جدید این شیوه، درصد قابل ملاحظه‌ای از فلزات سنگین جذب گیاهان شده و از محیط حذف می‌شوند. در حال حاضر کشورهای فراوانی از جمله آلمان، کانادا، چین، کشورهای آسیای جنوب شرقی به طور گسترده از فناوری در کنترل مواد سمی تولیدهای صنعتی

خود بهره می‌برند. گیاهانی از خانواده نی، پرطوطی، صنوبر و غیره دارای آنزیم‌هایی هستند که توانایی سم‌زدایی علف‌کش‌ها و سایر مواد آلاینده را دارند، آنها این مواد را در بافت‌های خود ذخیره کرده و پس از تمام شدن ظرفیتشان به رنگ زرد در می‌آیند. البته این روش تاکنون در کشور ما تنها در آزمایشگاه‌ها و به صورت آزمایشی انجام شده و به علت ناآگاهی و بی‌توجهی مسوولان هیچ‌گاه به عنوان روشی موثر در تصفیه فلزات سنگین و پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار نگرفته است (Ahalya et al., 2003).

۱-۱-۷- روش‌های جذب سطحی

اساس پدیده جذب سطحی بر مبنای جداسازی است. فرآیند جداسازی عکس اختلاط است و فرآیند اختلاط در راستای قانون دوم ترمودینامیک صورت می‌پذیرد. برای تفکیک نیاز به انرژی زیادی است بنابراین انرژی در فرآیندهای تفکیک نقش مهمی ایفا می‌کند (El-Ashtoukhy et al., 2008).

از فرآیندهای جداسازی مایع می‌توان رطوبت‌زدایی بنزین، رنگ‌زدایی محصولات نفتی و جداسازی آلاینده‌های سمی از آب را نام برد. محدوده عملیات می‌تواند از چند گرم ماده جاذب در آزمایشگاه تا چندین تن جاذب در کارخانه‌های صنعتی تغییر نماید. تکنولوژی‌هایی که از سطح جامد برای جداسازی استفاده می‌کنند عبارت است از (Njoku, 2014): جذب سطحی، تعویض یونی، کروماتوگرافی.

تعویض یونی: فرآیند تعویض یونی، واکنش شیمیایی بین یون‌های داخل فاز مایع و یون‌های فاز جامد است. یون‌های خاصی در داخل مایع توسط مبدل یونی جامد جذب می‌شود و به خاطر این که باید حالت خنثی الکتریکی برقرار گردد، مبدل جامد یون‌هایی را به داخل مایع آزاد کرده که جایگزین یون‌های جذب شده شود. فرآیند تبادل یونی به طور عمده در نرم‌سازی آب، نمک‌زدایی، حذف مواد معدنی و حذف نیتروژن به کار می‌رود (Fu and Wang, 2011).

کروماتوگرافی: از این روش بیشتر برای جداسازی مواد بیولوژیکی استفاده می‌شود. کروماتوگرافی روشی است برای جدا کردن اجزای یک مخلوط. در این روش به طور معمول مخلوط که به صورت مایع یا گاز است از یک لوله یا شبکه گذرانده می‌شود، سرعت حرکت اجزای تشکیل دهنده مخلوط در لوله

یا شبکه مختلف است در نتیجه مخلوط به اجزای تشکیل دهنده تجزیه شده و هر بخش جداگانه خارج می‌شود. در کروماتوگرافی دو فاز وجود دارد فاز ثابت و فاز متحرک. فاز ثابت در واقع اجزای درون لوله یا شبکه جداسازی را تشکیل می‌دهند و فاز متحرک مربوط به ماده‌ای است که می‌خواهد مورد تجزیه و تخلیص قرار گیرد (Niessen, 1999).

جذب سطحی: جذب سطحی یک فرآیند جداسازی است که در آن برخی از اجزای فاز سیال به سطح یک جاذب سطحی جامد منتقل می‌شوند. معمولاً ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود. جذب سطحی شامل دو روش، جذب فیزیکی و جذب شیمیایی می‌شود (Fu and Wang, 2011).

در جذب سطحی فیزیکی معمولی، مولکول‌ها، به وسیله نیروهای واندروالسی به سطح ماده جاذب، گیر می‌کنند. در جذب سطحی شیمیایی، مولکول‌های جاذب شده، با پیوندهای شیمیایی در سطح ماده کاتالیزور نگه‌داشته می‌شوند. در فرآیند تشکیل پیوند با ماده جاذب، مولکول‌هایی که به طور شیمیایی جذب شده‌اند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می‌شوند. پیوندهای درون بعضی از مولکول‌ها، کشیده و ضعیف و حتی پیوند بعضی از آنها شکسته می‌شوند. در نوعی دیگر از جذب سطحی، جسم حل شده در یک محلول بر روی سطح یک جسم جامد جذب می‌شود. هفت اختلاف بین جذب سطحی شیمیایی و فیزیکی وجود دارد که عبارت است از (Gupta and Suhas, 2009):

۱- در جذب سطحی فیزیکی نیروهای ضعیف واندروالس باعث جذب می‌شوند ولی در جذب سطحی شیمیایی، پیوندهای شیمیایی موجب انجام عمل جذب می‌شوند.

۲- آنتالپی جذب سطحی فیزیکی کمتر از آنتالپی جذب سطحی شیمیایی است.

۳- جذب سطحی فیزیکی پایین‌تر از نقطه‌ی جوش جذب شونده اتفاق می‌افتد ولی در جذب سطحی شیمیایی، جذب در دماهای بالاتر نیز می‌تواند انجام شود.

۴- در جذب سطحی فیزیکی با افزایش فشار جسم جذب شونده مقدار جذب در واحد سطح افزایش می‌یابد ولی در جذب سطحی شیمیایی با افزایش فشار جسم جذب شونده، مقدار جذب در واحد سطح کاهش می‌یابد.

۵- در جذب سطحی فیزیکی، میزان جذب از خصوصیت‌های جسم جذب شونده است، در صورتی که در جذب سطحی شیمیایی میزان جذب از خصوصیت‌های هر دو جسم است.

۶- انرژی فعال‌سازی در جذب سطحی فیزیکی چندان موثر نیست، در صورتی که در جذب سطحی شیمیایی ممکن است موثر باشد.

۷- جذب سطحی فیزیکی به صورت چندلایه صورت می‌گیرد ولی جذب سطحی شیمیایی حداکثر به یک لایه منتهی می‌شود.

۱-۱-۸- انواع جاذب‌ها

کربن فعال: کربن فعال از سوختن برخی مواد از قبیل چوب، زغال‌سنگ، هسته یا پوست بعضی میوه‌ها، استخوان و غیره به دست می‌آید. این جاذب از دسته غیرقطبی‌ها می‌باشد و تمایل کمی به جذب آب و قدرت بالایی در جذب هیدروکربن‌ها دارد (Ahmad et al., 2009).

آلومینای فعال: آلومینای فعال از آلومینیوم اکساید ساخته می‌شود و در شکل‌های مختلفی از دانه‌های کوچک ناهموار تا دانه‌های منظم صاف موجود می‌باشد. این جاذب از دسته قطبی‌ها می‌باشد و در میان جاذب‌های محکم و قوی قرار دارد (Wasti and Awan, 2014).

سیلیکاژل: سیلیکاژل یا اکسید سیلیسیوم یک جسم پرمنفذ گرانول بوده، از واکنش شیمیایی بین سیلیکات سدیم و اسید سولفوریک ساخته می‌شود. این جاذب هم از دسته قطبی‌ها است. سیلیکاژل از نظر ساختاری بدون شکل است ولی از نظر ظاهری شبیه دانه‌های کریستال به نظر می‌آید. سیلیکاژل یک جاذب بی‌بو، بی‌مزه و غیرسمی می‌باشد (Niu et al., 2013).

مولکولارسیوها یا الک‌های مولکولی: مولکولارسیوها از لحاظ شیمیایی شبیه به آلومیناها می‌باشند و دارای حفره‌هایی یکسان هستند در حالی که آلومیناها دارای حفره‌هایی با اندازه و شکل متفاوت هستند (Lad and Makkawi, 2014).

زئولیت: از سیلیکات‌های آبدار نوع داربستی شمرده می‌شوند و به صورت شبکه کریستالی شامل اکسیژن و آلومینیوم یا سیلیس هستند که به صورت ساختمانی چهار بعدی درآمدند. قابلیت تعویض یونی زئولیت‌ها بسیار زیاد است (Simon et al., 2015).

همچنین میکروارگانیزم‌هایی شامل باکتری‌ها، ویروس‌ها، جلبک‌ها، مخمرها، گل‌سنگ‌ها، قارچ‌ها، پروتوزواها و کپک‌ها هستند که در نگاه کلی تر می‌توان به ریکتزیها، لوورها، سیانو باکتری‌ها، کلامیدها و میکوپلاسماها هم اشاره کرد (Ramachandra et al., 2005).

۱-۱-۹- قارچ‌ها

قارچ‌ها میکروارگانیزم‌های بسیار متنوع و گوناگون هستند لذا پیدا کردن یک تعریف جامع برای همه آنها مشکل است. امروزه بیولوژیست‌ها کلمه قارچ^۱ را برای آن دسته از میکروارگانیزم‌هایی که دارای مشخصات زیر است به کار می‌برند (Carris et al., 2012).

۱- فاقد کلروفیل، ریشه، ساقه، برگ و سیستم آوندی هستند.

۲- از نظر تغذیه موجوداتی هتروتروفیک بوده و غذا را بصورت محلول و به طریقه جذبی دریافت می‌کنند.

۳- اندام رویشی یا تالوس به فرم‌های پلاسمودیومی آمیبی، رشته کاذب، تک سلولی و رشته‌ای که دارای دیواره عرضی یا بدون دیواره عرضی است.

۴- از نظر وضعیت هسته موجوداتی یوکاریوت که دارای هسته واقعی هستند که یک یا چند هسته‌ای، میسلیوم هومو یا هتروکاریوتیک هاپلوئید، دی‌کاریوتیک و یا دیپلوئید می‌باشند.

^۱ Fungus

۵- دارای دیواره سلولی و جنس دیواره سلولی در بسیاری از قارچ‌ها از کیتین است و در بعضی از آنها سلولز در دیواره سلولی وجود دارد.

۶- تکثیر به طریقه جنسی یا غیرجنسی و یا هر دو صورت می‌گیرد تولیدمثل جنسی ممکن است به صورت هموموتالیک یا هتروتالیک باشد.

۷- دارای اسپور هستند.

۸- از لحاظ زیستگاه ممکن است ساپروفیت، سمبیونت، پارازیت و هیپرپارازیت باشند.

۹- چرخه زندگی ساده یا مرکب است که شامل مونوسیکلک، پلی‌سیکلک و یا پلی‌اتیک می‌باشد.

۱۰- از لحاظ پراکندگی در همه جا وجود دارند.

۱۱- از نظر حرکت به طور کلی قارچ‌ها غیرمتحرک هستند ولی برخی از آنها در مرحله‌ای از سیکل زندگی خود دارای اسپورهای تاژک‌دار و متحرک می‌باشند.

ترکیبات قارچ‌ها شامل ۸۰ تا ۹۰ درصد آب، ۲ تا ۵ درصد مواد پروتئینی، ۳ درصد سلولز قارچی،

۴ درصد ترهالوز، ۱ درصد چربی، ۱/۲ تا ۱۱/۲ درصد مواد معدنی و مقادیری گلیکوژن است (Homei, 2008).

۱-۲- هدف از انجام تحقیق

بررسی توانایی جذب آلاینده‌های آلی و معدنی مانند رنگ‌ها و فلزات سنگین بر روی قارچ‌های آتلیا بومباسینا و پیتيوم اسپی در مقیاس نانو بوده است. انجام آزمایش‌ها در مقادیر مختلف جاذب و غلظت آلاینده، pH و دما تا بهترین شرایط به دست آورده شود. همچنین مشخص شدن مدل ایزوترمیک و معادله سنیتیکی و نیز پارامترهای ترمودینامیکی حاکم فرآیند جذب برای مفهوم شدن این آزمایش‌ها است.

۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

آلودگی‌های ناشی از صنایع باعث مشکلات زیست محیطی مختلفی شده است. فلزات سنگین از نظر زیستی تخریب‌پذیر نیستند و تمایل به انباشتگی در موجودات زنده دارند. اثرات مخرب و سمی فلزات بر محیط زیست گیاهی و جانوری حتی در غلظت‌های پایین و فقدان روشی فراگیر برای حذف موثر فلزات در غلظت‌های پایین یک تکنولوژی مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط زیست لازم است.

تکنولوژی که ۲ هدف یکی جداسازی فلزات سنگین سمی از پساب‌های صنعتی، زهاب کشاورزی، معادن و خنثی کردن اثرات سمی آنها و دوم احیا و بازیافت فلزات که با کاهش تدریجی منابع معدنی ضروری می‌باشد را برآورده کند. به این منظور استفاده از تکنولوژی حذف آلاینده‌ها مانند جاذب‌های بیولوژیکی که دارای مزایایی شامل (Vilar et al., 2007): کاهش میزان لجن بیولوژیکی، راندمان بالا، کاهش هزینه‌های راهبری، امکان بازیابی جرم بیولوژیکی و موثر بودن آن در کاهش یون‌های فلزات سنگین در مقادیر بسیار پایین بوده است. جاذب‌های بیولوژیکی سازگار با محیط زیست، اقتصادی و بر خلاف رزین‌ها در محیط‌های مختلف عمل می‌کنند (Boraphech and Thiravetyan, 2014).

۱-۴- روش تحقیق

جمع‌آوری و طبقه‌بندی مطالب از کتاب‌ها، مقالات و منابع معتبر علمی قابل دسترسی. تهیه و سنتز قارچ‌های آتلیا بومباسینا و پیتیم اسپری و کاهش مقیاس آن به نانو. آزمایش‌های جذب آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین و رنگ‌ها بر روی قارچ‌های مورد نظر انجام می‌گیرد. با بررسی پارامترهای موثر بر این فرآیند، نتایج به دست آمده تجزیه و تحلیل و جمع‌بندی می‌شوند. تهیه گزارش منسجم، دقیق و جامع.

۱-۵- ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه حاوی چهار فصل است. فصل اول شامل مقدمه (محیط زیست، آلودگی، پساب اسیدی معدن، رنگ‌زاهای جذب سطحی، انواع جاذب و قارچ‌ها)، هدف از انجام تحقیق، ضرورت انجام تحقیق و روش تحقیق است. فصل دوم به مروری بر تحقیقات گذشته اختصاص داده شده است. در فصل

سوم به چگونگی تهیه نانوجاذب، نتایج آنالیزهای انجام شده بر روی نانوجاذب، شرح آزمایش‌های انجام شده و پارامترهای تأثیرگذار بر آن و در انتها نتایج مطالعات ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک پرداخته شده است. در فصل چهارم نتایج، جمع‌بندی و پیشنهادهای آورده شده است.

فصل دوم

مروری بر تحقیقات گذشته

تحقیقات وسیعی بر روی حذف آلاینده‌های مختلف در پساب‌های صنعتی انجام گرفته است. در زیر به صورت خلاصه، مطالعاتی که از بیوجاذب‌ها برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی استفاده شده است، شرح داده می‌شود.

- مولن و همکاران (۱۹۹۲) جذب فلزات سنگین توسط قارچ‌های اسپرژیلوس نایجر و موکور روکسی را بررسی کردند. دو قارچ اسپرژیلوس نایجر و موکور روکسی برای جذب نمک‌های نیترات (Cd(II)، Cu(II)، La(III) و Ag(I) با استفاده از ایزوترم‌های فروندلیچ و میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. در غلظت ۱ میلی‌مولار، هیچ تفاوتی بین این دو قارچ در جذب فلز به غیر از جذب نقره وجود ندارد. در غلظت ۵ میلی‌مولار، هیچ تفاوتی در ظرفیت جذب قارچ‌ها برای چهار فلز وجود ندارد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و تجزیه و تحلیل اشعه ایکس مشخص شد که نقره رسوب کرده بر روی سلول به صورت نقره کلوئیدی است. مقادیر K نشان داد که اتصال فلز با این ترتیب $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ag^+ > La^{3+}$ کاهش یافته است. (Mullen et al., 1992).

- ولوسکی و هولن (۱۹۹۵) جذب فلزات سنگین را بررسی کردند. بیومس خشک شده برخی از گونه‌های جلبک دریایی قهوه‌ای مانند آسکوفیلوم و سارگاسوم، بیش از ۳۰ درصد وزن خشک خود، سرب و کادمیوم را از محلول‌های بسیار رقیق شده جذب می‌کنند. قارچ رایزوپوس و آسیدیا جاذب بسیار عالی برای سرب، کادمیوم، مس، روی و اورانیوم و همچنین سایر فلزات سنگین است که تا ۲۵ درصد وزن خشک خود می‌توانند جذب کنند. روش‌های جدید در حال توسعه هستند که در مدل‌سازی ریاضی سیستم‌های جذب و بهینه‌سازی موثر خواهند بود (Volesky and Holan, 1995).

- کاپور و ویراراقاوان (۱۹۹۵) جذب فلزات سنگین از پساب‌ها را بر روی قارچ را بررسی کردند. قارچ‌های رشته‌ای متداول می‌تواند برای جذب فلزات سنگین مانند مس، روی، کادمیوم، سرب، آهن، نیکل، نقره، توریم، رادیوم و اورانیوم از محلول‌های آبی استفاده شود. جذب قارچ به طور

عمده به پارامترهایی مانند pH، غلظت یون فلزی و زیست توده، فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب زیست توده، حضور لیگاندهای مختلف در محلول و به میزان محدود به درجه حرارت بستگی دارد. جذب بر روی قارچ در مقایسه با جذب رزین‌های تبادل یونی تجاری، کربن فعال و اکسیدهای فلزی به خوبی انجام گرفت. مساحت دیواره سلولی زیست توده، نقش مهمی در جذب فلزات سنگین ایفا می‌کند. مکانیسم جذب تنها به میزان محدود قابل فهم می‌باشد (Kapoor and Viraraghavan, 1995).

- کاپور و ویرااقاوان (۱۹۹۷) حذف فلزات سنگین از محلول های آبی با استفاده از توده زنده قارچی در حالت پیوسته را بررسی کردند. میکروارگانیزم‌ها به طور فزاینده برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. قارچ‌ها معمولاً به صورت پودر در مطالعات جذب فلز استفاده می‌شود. استفاده از پودر می‌تواند مشکلاتی در کاربرد آن در انواع راکتورهای تصفیه پساب ایجاد کند به این دلیل که قارچ در تماس با آب نرم می‌شود. بی‌حرکتی قارچ کاربرد آنها را در سیستم‌های تصفیه پساب تسهیل می‌کند. اندازه ذرات قارچ اسپرژیلوس نیجر در محدوده ۰/۸۴۱ تا ۲ میلی‌متر بوده است. داده‌ها به دست آمده توسط مدل جذب توماس توصیف شده است. مقدار فلز جذب شده برای کادمیوم، مس، سرب و نیکل به ترتیب ۳/۶۰، ۲/۸۹، ۱۰/۰۵ و ۱/۰۸ میلی‌گرم بر گرم است. یون‌های فلزی جذب شده با استفاده از اسید نیتریک به راحتی شسته می‌شوند (Kapoor and Viraraghavan, 1997).

- کاپور و همکاران (۱۹۹۹) حذف فلزات سنگین با استفاده از قارچ اسپرژیلوس نیجر را بررسی کردند. قارچ اسپرژیلوس نیجر برای حذف یون‌های سرب، کادمیوم، مس و نیکل مورد بررسی قرار گرفت. قارچ در محلول NaOH به مدت ۱۵ دقیقه جوشانده شد و ظرفیت جذب آن بالاتر رفت. البته قارچی که در محلول NaOH جوشانده نشده قابلیت بیشتری برای جذب نیکل داشته است. در pH ۳ جذب یون‌های فلزی مهار شد و زمانی که pH محلول به ۴ رسید به شدت افزایش یافته است. جذب سرب و کادمیوم در ۵ ساعت به تعادل رسید و به ترتیب برای

مس و نیکل در ۶ و ۸ ساعت به تعادل رسیده بود. جذب فلزات سنگین با مدل‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر، برای سرب، کادمیوم و مس در pH ۴، و برای نیکل در pH ۵ بررسی شده است. حذف یون سرب، کادمیوم و مس با قارچ آسپرژیلوس نیجر و زیست توده‌ها بالاتر از حذف با استفاده از کربن فعال گرانولی بوده است. حذف سرب، کادمیوم و مس در صورت حضور هم‌زمان در محلول کمتر از زمانی است که این یون‌ها به صورت جداگانه در محلول بوده است (Kapoor et al., 1999).

- سی و همکاران (۲۰۰۱) جذب یون‌های Cd(II)، Pb(II) و Cu(II) بر روی قارچ فانروچیت کرایزپوریوم در محدوده غلظت 5 ± 500 میلی‌گرم بر لیتر را بررسی کردند. حداکثر جذب یون‌های فلزات سنگین مختلف بر روی زیست توده قارچی در pH ۶ و تعادل جذب پس از حدود ۶ ساعت به دست آمد. داده‌های تجربی جذب Cd(II)، Pb(II) و Cu(II) توسط مدل لانگمویر بررسی شده است (Say et al., 2001).

- زولفدلی و همکاران (۲۰۰۱) جذب فلزات سنگین توسط قارچ پیسنوفورس سانگونیس از محلول آبی در ستون را بررسی کردند. آزمایش برای بررسی اثر پارامترهای مهم طراحی مانند ارتفاع بستر ستون، سرعت جریان و غلظت محلول انجام شد. یک مدل ریاضی بر اساس انتقال جرم خارجی و منافذ نفوذ برای پیش‌بینی ضریب انتقال جرم و نفوذ موثر فلزات در دیواره قارچ استفاده شد. پارامترهای مدل BDST مورد نیاز برای طراحی ستون جذب سرب، مس و کادمیوم در ستون حذف مورد بررسی قرار گرفت. ستون‌ها برای آماده‌سازی مجدد به صورت آرام با استفاده از محلول اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار پس از مطالعات جذب شستشو داده شد (Zulfadhly et al., 2001).

- یان و ویرااقاوان (۲۰۰۳) حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط قارچ موکور روکسی را بررسی کردند. جذب یون‌های سرب، کادمیوم، نیکل و روی توسط قارچ زنده و مرده موکور روکسی مورد مطالعه قرار گرفت. در مورد زیست توده مرده، pH پایین منجر به کاهش در ظرفیت جذب است. در pH ۳ یا کمتر، جذب یون‌های فلزی مهار شده است. در pH ۴ و یا

بالتر، جذب یون‌های فلزی به شدت افزایش یافته است. زیست توده زنده ظرفیت جذب بالاتری، یعنی ۳۵/۶۹، ۱۱/۰۹، ۸/۴۶ و ۷/۷۵ میلی‌گرم بر گرم در pH ۵ برای Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Pb^{2+} و Cd^{2+} دارد. جذب یون‌های فلزی Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Pb^{2+} و Cd^{2+} بر روی زیست توده مرده به ترتیب ۲۵/۲۲، ۱۶/۶۲، ۸/۳۶ و ۶/۳۴ میلی‌گرم بر گرم بوده است. در pH ۶، ظرفیت قارچ مرده به ۵۳/۷۵، ۵۳/۸۵، ۲۰/۳۱ و ۲۰/۴۹ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است. ظرفیت قارچ برای جذب یک یون از چند یون بیشتر است. به وسیله شستشو با اسید نیتریک می‌توان قارچ را دوباره برای جذب آماده کرد و حتی ظرفیت جذب را بعد از پنج سیکل جذب و شستشو افزایش یافته است (Yan and Viraraghavan, 2003).

- حسین (۲۰۰۴) جذب فلزات سنگین از فاضلاب با استفاده از سودوموناس را بررسی کردند. جذب یون‌های Ni(II) ، Cd(II) ، Cu(II) ، Cr(VI) در این مطالعه با استفاده از زیست توده غیرزنده از گونه‌های مختلف سودوموناس مورد بررسی قرار گرفت. کاربرد مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب مورد آزمایش قرار گرفت. ضریب (R^2) برای هر دو مدل به طور معمول بیشتر از ۰/۹ است. در صورتی که ضرایب Ni(II) و Cu(II) ، نزدیک به یک است. حداکثر ظرفیت جذب را به ترتیب Ni(II) ، Cd(II) ، Cu(II) و Cr(VI) داشتند. ثابت فروندلیچ در مورد Cd(II) بیشتر از فلزات دیگر بوده است. حداکثر حذف Cr(VI) حدود ۳۸ درصد است و حذف آن با افزایش Cr(VI) پساب افزایش یافته است. حداکثر حذف Cu(II) در حضور Cr(VI) به ۹۳ درصد رسیده بود. حذف Ni(II) و Cd(II) بین ۳۵ تا ۸۸ درصد در محدوده زمانی معین به دست آمد که بالاترین میزان حذف مربوط به این دو فلز بوده است (Hussein et al., 2004).

- پال و همکاران (۲۰۰۶) جذب کبالت توسط قارچ خاک ماریپیچ آندامان را بررسی کردند. قارچ‌هایی از خانواده اسپرژیلوس، مورتیرلا، پسیلومایسس، پنسیلیوم، پیتیوم، ریزوپوس و تریکودرما برای جذب کبالت مورد مطالعه قرار گرفت. حداکثر جذب کبالت مربوط به قارچی از خانواده مورتیرلا بود که در حدود ۵۰٪ از محلول ۴ میلی‌مولار کبالت به دست آمد. سینتیک جذب

کبالت بر روی قارچ مورتیرلا سریع و قابل ملاحظه در طول ۱۰ دقیقه اول جذب بوده است. ظرفیت جذب فلز با افزایش غلظت کبالت شتاب گرفت، در حالی که با افزایش زیست توده اولیه معکوس شد. مقدار بهینه pH و درجه حرارت برای حذف کبالت ۷ و ۳۰ درجه سانتی گراد است. کبالت در حضور سرب، مس، نیکل، کروم و روی جذب شد. ایزوترم فروندلیچ مناسب برای توصیف جذب قارچ مورتیرلا می باشد (Pal et al., 2006).

- بایراموگلو و همکاران (۲۰۰۶) قارچ فانروچیت کریسپوریوم برای جذب رنگ راکتیو آبی ۴ را بررسی کردند. در آزمایشگاه، زمان تعادلی حدود ۴ ساعت و حداکثر جذب رنگ در همه آزمایش‌ها در pH ۳ مشاهده شد. مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف ریاضی فرآیند جذب استفاده شد. مدل فروندلیچ و تمکین قادر به توصیف تعادل جذب بودند. سنتیک جذب رنگ بر روی قارچ مدل ریچی است. جذب رنگ از محلول آبی نیز در یک سیستم جریان پیوسته مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب قارچ با استفاده از ۲۱۱/۶ میلی گرم بر گرم در غلظت اولیه رنگ ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر و در نرخ جریان ۲۰ میلی لیتر بر ساعت بوده است (Bayramoglu et al., 2006).
- کوتو (۲۰۰۹) استفاده از قارچ‌ها برای حذف رنگ از پساب‌های صنایع مختلف را بررسی کردند و به طور خاص از قارچ پوسیدگی سفید برای حذف رنگ آزو استفاده شد. سازگاری با حجم بالای پساب و امکان استفاده مجدد و قابلیت جذب بالای قارچ‌ها منظور شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که تحقیقات گسترده‌ای در به دست‌آوری این دانش نیاز است (Couto, 2009).

- آکیموگولو و همکاران (۲۰۱۰) قارچ اسپرژیلوس ونتیای به عنوان یک جاذب برای جذب متیلن آبی از محلول آبی را بررسی کردند. اثرات زمان تماس، غلظت رنگزا، pH محلول و درجه حرارت بر جذب بررسی شده است. زمان تماس مورد نیاز برای حداکثر جذب رنگ ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. میزان جذب رنگ با افزایش غلظت رنگزا و pH محلول افزایش می‌یابد، در حالی که میزان جذب با افزایش دما کاهش یافت. درصد جذب بین ۱۴/۸۶ و ۸۵/۰۴ تحت تمام شرایط مورد مطالعه تغییر می‌کرد. تغییرات pH در محدوده ۳ تا ۱۰ بوده است. واجذب تحت تاثیر pH پایین

است. حداکثر درصد واجذب ۲۹/۵۱ در pH ۳ به دست آمد. ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ پیروی می‌کرد (Acemioglu et al., 2010).

- والا (۲۰۱۰) تغییرات و حذف آرسنیک توسط قارچ اسپرژیلوس کاندیدس دریایی را بررسی کردند. قارچ افزایش رشد را در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در فرم‌های سه ظرفیتی و پنج ظرفیتی آرسنیک نشان داد. مطالعه بر روی فرم‌های ۳ و ۵ ظرفیتی آرسنیک انجام گرفت. بالاترین حذف آرسنیک در روز سوم ثبت شد. حذف آرسنیک با افزایش غلظت افزایش یافته است. در نتیجه قارچ اسپرژیلوس کاندیدس مورد مناسبی برای حذف آرسنیک خواهد بود (Vala, 2010).
- کاویتا و همکاران (۲۰۱۱) حذف کروم ۶ ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط اوئومی ست پیتیوم اسپری را بررسی کردند. تأثیر مقدار قارچ، pH محلول، غلظت اولیه فلز، درجه حرارت و پیش تصفیه قارچ در بهره‌وری جذب مورد مطالعه قرار گرفت. میزان جذب کروم شش ظرفیتی توسط قارچی که با اسید شستشو داده شده ۱/۷ برابر بیشتر در مقایسه با قارچی است که این عمل بر روی آن انجام نگرفته است. نرخ حذف کروم با کاهش pH، افزایش غلظت کروم، مقدار قارچ و دما، افزایش یافته است. داده‌های جذب با مدل ایزوترم فروندلیچ توصیف شد. بررسی مکانیسم جذب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز، دخالت گروه‌های آمینه با بار مثبت در جذب کروم را نشان داد. جذب کروم از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند و مشخص شد که فرآیند جذب خود به خودی و گرماگیر با میل ترکیبی بالای قارچ به کروم ۶ ظرفیتی است (Kavita et al., 2011).
- ویمالا و همکاران (۲۰۱۱) حذف کادمیوم ۲ ظرفیتی از پساب‌های صنعتی توسط ماکرو قارچ پلروتس پلایپس در داخل یک ستون را بررسی کردند. اثر پارامترهای مهم از قبیل عمق بستر (۵-۱۵ سانتی‌متر) و سرعت جریان (۵-۱۵ میلی‌لیتر بر دقیقه) بررسی شد. مدل (BDST) به خوبی داده‌های تجربی و ظرفیت جذب برآورد شده از این مدل که برابر بود با ۲۴۱۸/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، توصیف می‌کند. اثر یون‌های فلزی دیگر بر روی جذب کادمیوم به عنوان سیستم‌های تک فلزی و چند فلزی و همچنین استفاده مجدد جاذب مطالعه شده است. ستون‌های تصفیه با استفاده از

محلول ۰/۰۱ مولار اسید کلریک شسته شده و جاذب برای سه چرخه جذب و واجذب بدون از دست دادن ظرفیت قابل توجهی در جذب استفاده شد. (Vimala et al., 2011).

• عبدالله و همکاران (۲۰۱۲) امکان جذب رنگ نساجی، متیلن آبی توسط قارچ مرده، اسپرژیلوس فومیگاتوس را بررسی کردند. در غلظت رنگ ۵ میلی گرم بر لیتر و pH ۷ و در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد پس از ۹۰ دقیقه تعادل به دست آمد. یک پیش تصفیه شیمیایی روی قارچ با NaClO، H₂O₂ ۳۰٪، CaCl₂ ۰/۱ مول، SDS ۱ میلی مول، NaOH ۰/۱ مول، NaHCO₃ ۰/۱ مول انجام گرفت و همچنین پیش تصفیه فیزیکی توسط اتوکلاو و اضافه کردن SDS ۱ میلی مول، NaCl ۱ میلی مول به محلول باعث افزایش جذب متیلن بلو شد. با این حال پیش تصفیه شیمیایی با محلول H₂SO₄ ۰/۱ مول و PbCl₂ ۰/۱ مول ظرفیت جذب سرب را پایین آورد. حداکثر ظرفیت جذب ۱۲۵ میلی گرم بر گرم بود و مطالعات واجذب از طریق تغییر در مقدار pH در محدوده ۳-۱۰ انجام شد. حداکثر درصد واجذب متیلن بلو ۸۰٪ در pH ۳ بوده است. مدل سازی داده های تجربی با مدل های ایزوترم لانگمویر، فرنلیچ، تمکین و دابینین-رادوش کویچ^۱ انجام شد. نتایج نشان داده که جذب فیزیکی بوده و به خوبی با مدل های لانگمویر و فرنلیچ، با ضرایب همبستگی نزدیک به ۱ در هر دو مورد توصیف شده است (Abdallah and Taha, 2012).

• دو و همکاران (۲۰۱۲) باکتری سودوموناس اسپی برای جذب رنگ اسید سیاه ۱۷۲ برای تعیین سینتیک و مکانیسم های درگیر در جذب رنگ را بررسی کردند. سنتیک جذب مدل سنتیک شبه مرتبه دوم است. افزایش غلظت رنگ میزان جذب رنگ توسط قارچ را افزایش داد و حداکثر میزان جذب رنگ ۲/۹۸ میلی مول بر گرم بوده است. افزایش درجه حرارت، جذب را افزایش داده و افزایش مقدار قارچ افزایش تدریجی جذب رنگ را نشان داد. با استفاده از آزمایش تیتراسیون پتانسیومتری و تبدیل فوریه (FT-IR) مشخص شد که گروه های آمین نقش مهمی در جذب رنگ اسید سیاه ۱۷۲ ایفا کرده است. تجزیه و تحلیل (SEM)، (AFM) و (TEM) نشان داد که عملیات حرارت

^۱ Dubinin-Radushkevich

دادن قارچ بر افزایش نفوذپذیری دیواره سلولی و پروتئین داخل سلولی موثر بوده است. پروتئین

داخل سلولی در افزایش جذب رنگ اسید سیاه ۱۷۲ کمک کرده است (Du et al., 2012).

- دانشور و همکاران (۲۰۱۲) جلبک استئوکوپیریمیم مارژیناتوم برای حذف رنگ‌های اسید آبی ۲۵، اسید نارنجی ۷ و اسید سیاه ۱ از محلول آبی را بررسی کردند. جذب در مقادیر مختلف pH، زیست‌توده، غلظت رنگ اولیه، دما، زمان تماس و اندازه ذرات جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج با موفقیت توسط مدل فروندلیچ شرح داده شد و ظرفیت جذب به ترتیب ۲۲/۲، ۶/۷۳ و ۶/۵۷ میلی‌گرم بر گرم برای AB25، AO7 و AB1 به دست آمد. مدل‌های سنتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره، برای توصیف سنتیک جذب استفاده شد، که دومی بهتر داده‌های تجربی ($R^2 = 0.99$) را نشان داد. آزمایش در دماهای مختلف ۲۸۳، ۲۹۸ و ۳۱۳ کلون انجام شد. برای همه رنگ‌ها، تغییرات استاندارد انرژی آزاد گیبس منفی بود و آنتالپی مثبت که نشان داد جذب یک فرآیند خود به خودی و گرماگیر است. کاهش اندازه ذرات زیست توده راندمان حذف AB25 و AB1 در واحد وزن جاذب را افزایش داد. تجزیه و تحلیل FT-IR دخالت گروه‌های مختلف کاربردی و به طور عمده گروه‌های هیدروکسیل و آمین را نشان داد (Daneshvar et al., 2012).
- ژائو و همکاران (۲۰۱۲) استفاده از کربن فعال آماده‌سازی شده با تفاله قارچ خوراکی توسط مایکروویو با کمک K_2CO_3 برای جذب رنگ راکتیو بلک ۵ را بررسی کردند. شرایط آماده‌سازی مطلوب به شرح زیر بود: زمان تابش ۱۶ دقیقه، نسبت K_2CO_3 به EFR برابر با ۸ و قدرت مایکروویو ۵۲۰ وات است. عملکرد کربن فعال تهیه شده در شرایط بهینه ۷۳۲/۷۴، ۱۷۲/۴۳ میلی‌گرم بر گرم و ۲۳٪ است. کربن فعال با استفاده از SEM، FT-IR، جذب N_2 و pHZPC توصیف شد و پس از آن به عنوان جاذب برای از بین بردن راکتیو بلک ۵ از محلول آبی استفاده شد. بالاترین راندمان حذف ۱۰۰٪ در pH ۲ به دست آمد، بازده جذب با افزایش pH و کربن فعال ۸/۷۵ گرم بر لیتر، کاهش یافت. ایزوترم لانگمویر متناسب با فرآیند جذب بوده و ظرفیت جذب ۱۹/۶ میلی‌گرم بر گرم و ثابت تعادل جذب ۰/۳۹ لیتر بر میلی‌گرم است (Xiao et al., 2012).

- فان و همکاران (۲۰۱۲) جذب رنگ آزر آبی از محلول آبی برای اولین بار با استفاده از قارچ کلادوسپوریوم را بررسی کردند. پارامترهای مختلف، از جمله غلظت اولیه رنگ، pH، مقدار جاذب و کاتیون‌های مختلف بررسی شد. حداکثر جذب در pH ۸ رخ داد و Mg^{2+} و EDTA اثر مثبت بر روند جذب رنگ داشته است. در ۶۰ دقیقه و در غلظت رنگ ۳۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تعادل به دست آمد. بهینه دوز جاذب ۰/۱ گرم در ۲۰ میلی‌لیتر برای افزایش جذب رنگ به دست آمد. مدل لانگمویر از مدل فروندلیچ، روند جذب رنگ را بهتر توصیف می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب با ۵۱/۴ میلی‌گرم بر گرم جاذب بوده و مدل سنتیک شبه درجه دوم مناسب است (Fan et al., 2012).
- دوتو و همکاران (۲۰۱۲) ذرات میکرو و نانو باکتری مرده اسپیرولینا پلاتنسیس، برای حذف رنگ-های ترکیبی اسید آبی ۹ و FD&C red no. 40 از محلول‌های آبی را بررسی کردند. اثر اندازه ذرات (میکرو و نانو) و دوز جاذب (۵۰ تا ۷۵۰ میلی‌گرم) مورد مطالعه قرار گرفتند. مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ برای ارزیابی سینتیک جذب استفاده شد. مدل شبه مرتبه اول مناسب‌تر برای جذب هر دو رنگ در اندازه میکرو و مدل الوویچ مناسب‌تر برای جذب در اندازه نانو بود. طبیعت جذب با استفاده از طیف‌سنجی اشعه X-ray بررسی شد. بهترین نتایج را برای هر دو رنگ با استفاده از نانوذرات ۲۵۰ میلی‌گرمی به دست آمد، در این شرایط، ظرفیت جذب ۲۹۵ و ۱۴۵۰ میلی‌گرم بر گرم و درصد حذف رنگ ۱۵ و ۷۲/۵ درصد برای FD&C red no. 40 و اسید بلو ۹ بوده است. نتایج EDS نشان داد که جذب رنگ بر روی میکروذرات به طور عمده توسط فعل و انفعالات فیزیکی و برای نانوذرات، شیمیایی رخ داده است (Dotto et al., 2012).
- گوپال و همکاران (۲۰۱۲) یک مدل ریاضی غیرخطی برای از بین بردن آلاینده‌های معدنی مانند کروم از محلول آبی با استفاده از قارچ را بررسی کردند. فرض بر این است که آلاینده معدنی در داخل آب با یک نرخ ثابت وارد می‌شوند که با توجه به عوامل طبیعی و همچنین با جذب قارچی با استفاده از اکسیژن محلول در آب جذب شود. مدل با استفاده از تئوری تعادل، معادلات

دیفرانسیل و شبیه‌سازی تجزیه و تحلیل شد. میزان حذف بستگی به غلظت آلاینده غیرآلی، تراکم جمعیت قارچی و فعل و انفعالات فرآیندهای مختلف دارد (Goyal et al., 2013).

- آرونارانی و همکاران (۲۰۱۳) حذف رنگ بیسیک بنفش ۳ و اسید آبی ۹۳ توسط سودوموناس پوتیدا را بررسی کردند. رنگ‌های بیسیک بنفش ۳ و اسید آبی ۹۳ مهم‌ترین گروه‌های رنگ‌های مصنوعی که به طور گسترده در صنایع نساجی برای رنگرزی پنبه، پشم، ابریشم و نایلون استفاده می‌شود. در این تحقیق از باکتری سودوموناس پوتیدا برای حذف این دو رنگ از محلول‌های آبی استفاده شده است. pH ۴ تا ۹ و غلظت نمک طعام از ۱ میلی‌مول تا ۱ مول فرآیند جذب را تحت تاثیر قرار نمی‌دهد. مدل فروندلیچ بهتر از مدل لانگمویر بوده است و سینتیک جذب به خوبی توسط مدل شبه مرتبه دوم توصیف شده است (Arunarani et al., 2013).

- جوادیان و همکاران (۲۰۱۳) حذف کادمیوم از محلول‌ها توسط زئولیت را بررسی کردند. مطالعه ترمودینامیکی جذب کادمیوم ۲ ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط زئولیت نشان داد که فرآیند جذب گرماگیر بوده و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°)، بررسی شده است. افزایش جذب ممکن است به دلیل تقویت نیروهای جذب بین محل‌های فعال جاذب و ماده جذب شونده و همچنین بین مولکول‌های مجاور فاز جذب شونده بوده است. تغییر آنتالپی به دلیل افزایش جذب در اثر افزایش متوالی دما و مقادیر منفی انرژی گیبس، امکان ترمودینامیکی و طبیعت خود به خودی فرآیند جذب را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر مثبت آنتروپی تصادفی بودن جذب بر روی جاذب را نشان داد (Javadian et al., 2013).

- کابوت و طاها (۲۰۱۴) توانایی جذب متیلن آبی توسط اسپرژیلوس فومیگاتوس و بهینه‌سازی شرایط برای جذب بهتر را بررسی کردند. جذب در ۱۲۰ دقیقه به ۶۸٪ رسید. به طور مشابه، مقدار جذب تا ۶۵٪ در pH ۴ تا ۶ و در حدود ۹۰٪ در pH ۷ تا ۱۳ افزایش یافته است. در دمای ۲۰-۲۲ درجه، درصد جذب متیلن بلو بهینه بود. سینتیک جذب به طور مستقیم مرتبط با سطح جاذب بوده در حالی که اندازه ذرات نیز یک عامل مؤثر بر توانایی جذب است. همچنین جذب متیلن

آبی با افزایش دوز جاذب به دلیل افزایش سطح جذب بیشتر می‌شود. این تحقیق، در ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه رنگ، دوز جاذب ۲ گرم بر لیتر، pH قلیایی، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، در دمای محیط و جذب ۹۳/۵٪ انجام گرفت (Kabbout and Taha., 2014).

- آلمیدا و کورسو (۲۰۱۴) جذب و تجزیه بیولوژیکی رنگ Procion Red MX-5B در محلول‌ها توسط قارچ‌های رشته‌ای آسپرژیلوس نیجر و آسپرژیلوس ترئوس را بررسی کردند. تست سمیت و به دنبال آن حذف دانه لاکتوسا ساتیوا و لارو آرتمیا سالینا انجام شد. حذف ۳۰٪ رنگ از محلول بعد از ۳ ساعت جذب به دست آمد. طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد که حذف مولکول‌های رنگ بدون تغییرات مولکولی بزرگ رخ داده است. طیف‌سنجی UV-Vis و FT-IR تخریب مولکولی و شکل‌گیری متابولیسیم‌های ثانویه، مانند آمین اولیه و ثانویه را نشان داد. تجزیه مولکول‌های رنگ پس از ۲۴، ۲۴۰ و ۳۳۶ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه بیولوژیکی در رنگ‌زدایی موثر بوده، اما تولید متابولیسیم‌ها، بر روی جذب، رنگ‌زدایی و کاهش سمیت محلول‌ها موثر بوده است (Almeida and Corso., 2014).

- بالاراک و همکاران (۲۰۱۴) حذف یا کاهش کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از کلزا مورد را بررسی کردند. پارامترهای مختلف مانند pH، غلظت اولیه یون کروم، دوز جاذب و زمان تماس در سیستم جذب آزمایشگاهی بهینه‌سازی شده است. نتایج نشان داد که مقدار بهینه هر پارامتر به شرح زیر بوده است: غلظت اولیه، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۳، زمان تماس ۷۵ دقیقه و مقدار جاذب ۵ گرم بر لیتر و حداکثر بازده جذب در حدود ۹۹/۱٪ بود. حداکثر ظرفیت جذب با ۱۰/۶۷ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست آمد. شرایط جذب با مدل لانگمویر و سنتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم توصیف شده است (Balarak et al., 2014).

- البینداری و همکاران (۲۰۱۴) جذب رنگ آزوکومارین در یک محلول آبی بر روی کربن حاصل از کاه برنج (RSC) در یک سیستم آزمایشگاهی با توجه به غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، pH محلول و درجه حرارت را بررسی کردند. اطلاعات سطح کاه برنج با استفاده از میکروسکوپ

الکترونی روبشی (SEM) به دست آمد. سطح و حجم منافذ RSC در دمای ۷۷ کلوین برابر با ۶۷/۴ مترمربع بر گرم و ۰/۱۳۴ مترمکعب بر گرم است. داده‌های تجربی نشان داد که ظرفیت جذب RSC برای رنگ آزوکومارین در محلول‌های بنیادی اسیدی بالاتر است. مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف ایزوترم تعادل به کار گرفته شد. انرژی فعال‌سازی جذب نیز مورد بررسی قرار گرفت که برابر بود با ۱۵/۵۶ ژول بر مول که نشان می‌دهد جذب، جذب فیزیکی است. مدل سنتیک شبه مرتبه دوم به خوبی فرآیند جذب را توصیف کرد. ترمودینامیک جذب نشان داد که ماهیت جذب خود به خودی و گرمازا است (El-Bindary et al., 2014).

- البینداری و همکاران (۲۰۱۵) رنگ‌های متیلن آبی^۱ (MB)، بروموفنول آبی^۲ (BPB) و کوماسی درخشان آبی^۳ (CBB) توسط نانوذرات کیتین (CNP) تهیه شده از صدف را بررسی کردند. نانوذرات با ابعاد ۶۵۰ نانومتر برای فرآیند جذب رنگ استفاده شده است. نتایج نشان داد که فرآیند جذب با افزایش غلظت CNP، زمان تماس و دما، افزایش یافته، در حالی که فرآیند جذب با افزایش غلظت رنگزا و در pH اسیدی قوی، کاهش یافته است. طیف‌سنجی (FT-IR) تایید کرد که جذب فیزیکی است. فرآیند جذب از مدل لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرده است (Dhananasekaran et al., 2015).

- وانگ و همکاران (۲۰۱۵) پلت قارچ پنی‌سیلیوم جانتنیلوم اس‌پی برای حذف رنگ از محلول‌های آبی را بررسی کردند. ۹ رنگ مختلف، اثر pH و غلظت نمک در فرآیندهای رنگ‌زدایی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که پلت قارچ در از بین بردن رنگ از محلول‌های آبی موثر بوده است. علاوه بر این، بهترین عملکرد حذف رنگ در pH ۵ به دست آمد. فرآیند جذب توسط غلظت نمک بالا تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد. پلت قارچ ۹۱/۳٪ جذب بعد از پنج سیکل، بدون عمل واجذب داشته

^۱ Methylene Blue

^۲ Bromophenol Blue

^۳ Coomassie Brilliant Blue

است. ایزوترم‌های فرآیند جذب مدل لانگمویر با ظرفیت جذب حداکثر $344/83$ میلی‌گرم بر گرم و سنتیک فرآیند جذب مدل شبه مرتبه دوم بوده است (Wang et al., 2015).

- کیم و همکاران (۲۰۱۵) از باکتری باسیلوس کانتولاتس برای جذب رنگ کاتیونی و کادمیوم را بررسی کردند. با استفاده از باسیلوس کانتولاتس حذف 58% و 66% رنگ کاتیونی بیسیک آبی ۳ (BB3) و کادمیوم ۲ ظرفیتی در غلظت‌های 2000 میلی‌گرم بر لیتر و 150 میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. فرآیند جذب به خوبی توسط ایزوترم جذب لانگمویر برازش داده شد و سنتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم قابل توصیف است. سینتیک جذب نشان داد که تعادل به ترتیب در عرض 10 دقیقه و 5 دقیقه برای BB3 و Cd (II) حاصل شده است. با توجه به مدل لانگمویر، حداکثر جذب BB3 و Cd (II) توسط زیست توده $139/74$ و $64/28$ میلی‌گرم بر گرم بوده است. نتایج به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج اشعه ایکس، تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی مادون قرمز و پراش اشعه ایکس نشان داد که زیست توده دارای گروه کربوکسیل و فسفونات به عنوان گروه‌های عاملی سطحی برای اتصال به آلاینده‌های کاتیونی است (Kim et al., 2015).
- الجواهری و همکاران (۲۰۱۵) ۵ گونه از قارچ‌های رشته‌ای که شامل ریزوپوس استولینفر، اسپرژیلوس فامیگنس، اسپرژیلوس نیجر، فاسریوم سولانی و پنسیلیوم فانیگلوسیوم بوده است برای حذف رنگ متیلن آبی و کریستال بنفش را بررسی کردند. قارچ‌های فاسریوم سولانی و پنسیلیوم فانیگلوسیوم نشان دادند که قابلیت بیشتری برای جذب رنگ MB نسبت به ۳ قارچ دیگر داشتند و قارچ اسپرژیلوس فامیگنس در جذب این رنگ موثر نبوده است. تمام این قارچ‌ها توانایی ضعیفی برای رنگ‌زدایی CV داشتند، توانایی اسپرژیلوس فامیگنس برای رنگ‌زدایی CV به $0/009$ رسیده است که بالاتر از بقیه قارچ‌ها است. نتایج نشان داد که وزن خشک فاسریوم سولانی بالاتر از سایر قارچ‌ها است، وزن خشک قارچ به $0/092$ گرم در تماس با MB رسید و وزن خشک اسپرژیلوس نیجر به $0/52$ گرم در تماس با CV رسیده است (AI-Jawaheri, 2015).

- اسپینوزا-اورتیز و همکاران (۲۰۱۵) بیوتکنولوژی قارچ برای تصفیه پساب با استفاده از راکتور پلت قارچ را بررسی کردند. استفاده از قارچ ثابت به شکل پلت برای تصفیه پساب نتایج امیدوار کننده در مقیاس آزمایشگاهی نشان داده است و امکان بازیافت زیست توده قارچی و امکان بازیابی محصولات بوده است. انواع مختلفی از بیوراکتور قارچی برای حذف هر دو آلاینده آلی و معدنی استفاده شده است. در میان آنها، راکتور مکشی، راکتور نویدبخشی برای حفظ شکل پلت در طول عملیات است. نتایج نشان داد عملکرد خوب در شرایط غیر استریل به استفاده از این راکتورها در یک مقیاس کامل در دوره‌های طولانی مدت بستگی دارد (Espinosa-Ortiz et al., 2015).
- دینگ و همکاران (۲۰۱۵) استفاده از نانوکامپوزیت مغناطیسی قارچ برای جذب استرانسیوم ۲ ظرفیتی، توریوم ۴ ظرفیتی و اورانیوم ۶ ظرفیتی در مقیاس آزمایشگاهی را بررسی کردند. تجزیه و تحلیل FT-IR نشان داد که جذب بر روی سطح جاذب دارای پیوندهای شیمیایی است. جذب رادیونوکلئید بر روی نانوذرات مستقل از قدرت یونی بود. تجزیه و تحلیل XPS نشان داد که پیوند با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن تشکیل شده است. حداکثر ظرفیت جذب ۱۰۰/۹، ۲۲۳/۹ و ۲۸۰/۸ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب برای SR(II) و U(VI) در pH ۵ و Th(IV) در pH ۳، در دمای ۳۰۳ کلوین بوده است. نانوذرات قارچ-مگنتیت همچنین برای پیش تغلیظ مواد پرتوزا عملکرد بازسازی بسیار عالی داشته است. پارامترهای ترمودینامیکی نشان دادند که فرآیند جذب دارای روندی خود به خودی و گرماگیر است (Ding et al., 2015).
- اولاه و همکاران (۲۰۱۵) استفاده از باکتری PGP را بررسی کردند. این باکتری‌ها تبدیل فلزات به اشکال زیستی و محلول از طریق سایدروفورها، اسیدهای آلی، سورفکتانت‌های زیستی، افزودن گروه‌های متیل زیستی و فرآیندهای اکسیداسیون و کاهش را انجام می‌دهند. علاوه بر این، باکتری PGP دارای صفاتی از جمله انحلال فسفر، تثبیت نیتروژن، جداسازی آهن، هورمون‌های گیاهی، اسید آمینوسیکلو پروپان و سنتز دامیناز است (Ullah et al., 2015).

- شان و همکاران (۲۰۱۵) مکانیسم جذب کاتیون‌های فلزی بر روی سطح مواد جامد برای تعیین شرایط این فلزات در تصفیه آب و پساب را بررسی کردند. سنتیک جذب، دما، خواص ترمودینامیکی و مکانیکی کادمیوم ۲ ظرفیتی در یک محلول آبی حاوی $Mg-Al-CO_3$ و نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، هیدروکسید دو لایه (LDH) مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که سنتیک جذب و ایزوترم، مدل شبه مرتبه دوم و معادله لانگمویر است. فرآیند جذب کادمیوم خود به خودی و گرماگیر است. XRD و FT-IR برای توضیح مکانیسم جذب استفاده شد و نشان داد که جذب کادمیوم ۲ ظرفیتی توسط LDHs به طور عمده از طریق تهنشینی $CdCO_3$ ، جذب سطحی و کمپلکس سطحی پدید آمده است. علاوه بر این، نانوذرات Fe_3O_4 به سرعت و به راحتی با استفاده از یک آهنربا قبل و بعد از فرآیند جذب، جدا شده است (Shan et al., 2015).

- ارشادی و همکاران (۲۰۱۵) حذف رنگ‌های آلی از محلول آبی با یک نانوفلز آلی را بررسی کردند. مشخص شده یون‌های ناهمگن می‌تواند به عنوان جاذب برای جذب رنگ از محیط‌های آبی استفاده شود. نانومواد آماده شده توسط TEM، EPR، CV، ICP، BET، UV-Vis و FT-IR بررسی شده است. برخی از شرایط حذف مانند زمان تماس، غلظت ماده رنگزا، pH و مقدار جاذب راندمان حذف رنگ متیل اورنج (MO) را تحت تاثیر قرار می‌دهد. داده سنتیکی نشان می‌دهد که مدل سنتیک شبه مرتبه دوم مناسب است. یون‌های شرکت کننده، تولید بار مثبت در تماس با مخلوط اکسید خواهند کرد که جاذبه قوی برای بار منفی یون MO داشته است. جذب رنگ MO فرآیندی گرماگیر است. ولتاموگرام نشان داد که در محیط اکسیده که در آن چگالی الکترونی یون شرکت کننده بالاتر است، کاهش یون‌های شرکت کننده از ۳+ به ۲+ بیشتر امکان پذیر است (Arshadi, 2015).

- سینگ و همکاران (۲۰۱۵) جذب فلز نقره بر روی نانوذرات مگنتیت را بررسی کردند. اسید نیتریلوتری‌استیک که در تماس با نانوذرات Fe_3O_4 -NTA با استفاده از روش تهنشینی با نمک آهن و NTA آماده‌سازی شده است را برای حذف موثر مس ۲ ظرفیتی از محلول آبی استفاده

شده است. نانوذرات توسط FT-IR, XRD, SEM, TEM, AFM, تجزیه و تحلیل BET, pH_{zpc} و همچنین عوامل موثر مختلف بر جذب مس از محلول آبی مانند زمان تماس، مقدار جاذب و pH مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های سنتیکی با مدل شبه مرتبه دوم ($R^2 = 0.997-0.999$) در غلظت‌های ۱۲-۶۰ میلی‌گرم بر لیتر متناسب بودند. با معادله لانگمویر به خوبی جذب یون مس ۲ ظرفیتی بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 -NTA با حداکثر ظرفیت جذب ۳۴/۶۳، ۳۸/۸ و ۴۰/۲۴ میلی‌گرم بر لیتر در دماهای ۲۹۸، ۳۰۳ و ۳۰۸ کلوین، به دست آمد. مقادیر مثبت ΔH° (۳۵/۱۲۷ ژول بر مول) و ΔS° (۱۷۶/۰۳۱ ژول بر مول کلوین) نشان می‌دهد ماهیت جذب مس بر روی نانوذرات Fe_3O_4 -NTA گرماگیر و مقدار منفی ΔG° نشان می‌دهد طبیعت جذب خود به خودی است (Singh et al., 2015).

- ماهشواری و همکاران (۲۰۱۵) یک نانو متخلخل از پوست درخت چربیش (nANB) برای حذف همزمان $Cu(II)$ ، $Cr(VI)$ و $Zn(II)$ را بررسی کردند. جاذب با استفاده از SEM، EDS و TGA بررسی شده است. اثر غلظت اولیه فلز، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و pH برای عملکرد nANB برای حذف یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم‌های مختلف، مدل سنتیک با داده‌های تجربی معتبر و پارامترهای مربوطه بررسی شده است. حداکثر ظرفیت جذب برای مس و روی ۲۱/۲۳ و ۱۱/۹۰۴ میلی‌گرم بر لیتر است. مقادیر بهینه برای زمان تماس، مقدار جاذب، دما و pH به ترتیب ۴۸ ساعت، ۶ گرم بر لیتر، ۳۵ درجه سانتی‌گراد و ۱/۲ است. ظرفیت جذب کلی nANB برای حذف یون‌های فلزات متعدد در ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۳۸/۹۵ میلی‌گرم بر گرم است که بیش از دو برابر برای یون‌های فلزی به صورت تنها به دست آمده است. سنتیک جذب مدل شبه مرتبه دوم و فرآیند جذب فرآیندی گرمازا بوده است (Maheshwari et al., 2015).

- سینها و همکاران (۲۰۱۵) استفاده از فتوسنتز جلبک سبز کلرلا پیرنودوزا به عنوان جاذب بیولوژیکی رنگ دایرکت رد ۳۱ (DR-31) را بررسی کردند. آزمایش‌هایی برای بهینه سازی pH اولیه و زمان تماس برای حداکثر رنگ‌زدایی انجام شد. جلبک کلرلا پیرنودوزا توانست ۹۶٪ رنگ

را در غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH ۳ حذف کند. تعادل در ۳۰ دقیقه به دست آمد و حداکثر جذب با ۳۰/۵۳ میلی‌گرم بر گرم جلیک مشاهده شد. ایزوترم جذب به خوبی با لانگمویر و فروندلیچ بیان شده است. استفاده از کلرلا پیرنویدوزا باعث حذف رنگ و کاهش COD (۸۲/۷۳٪)، BOD (۵۶/۴۴٪)، سولفات (۵۴/۵۴٪)، فسفات (۱۹/۸۸٪) و TDS که در نتیجه کیفیت آب ۸۴/۱۸٪ بهبود یافته است (Sinha et al., 2015).

- راتود و همکاران (۲۰۱۵) نانوسولوز کریستالی، سنتز شده از جلیک دریایی اولوا لاکتوکا برای جذب تتراسایکلین هیدروکلراید (TC) از محلول‌های آبی را بررسی کردند. اثرات pH، زمان تماس، غلظت TC و واجذب مورد مطالعه قرار گرفت. سینتیک جذب TC بسیار سریع بود و تعادل در ۲ ساعت به خوبی توسط مدل‌های سنتیکی دو نمایی و شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم ردلیچ-پترسون (R-P) و پولانی-منز (P-M) توصیف شده است. مقادیر حداکثر ظرفیت جذب (۶/۴۸-۷/۷۳ میلی‌گرم بر گرم برای R-P و ۶/۵۷-۷/۹۶ میلی‌گرم بر گرم برای مدل P-M) با درجه حرارت افزایش یافته است. مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که جذب TC خود به خودی، گرماگیر و یک فرآیند آنتروپی محور است. استفاده مجدد از مواد جاذب با محلول HNO_3 با راندمان واجذب ۹۵/۲۰٪ در ۴ ساعت به دست آمد (Rathod et al., 2015).

- کاینار و همکاران (۲۰۱۵) جذب Th(IV) از محلول‌های آبی بر روی نانوذرات متخلخل اکسید روی را بررسی کردند. اثر زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه و درجه حرارت بر فرآیند جذب بررسی شده است. درصد جذب و ضریب توزیع برای پودر نانو متخلخل اکسید روی در شرایط بهینه $97 \pm 1.02\%$ و ۸۰۸۰ لیتر بر کیلوگرم است. بر اساس مدل لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب اکسید روی ۱۵۰۰ گرم بر کیلوگرم است. ظرفیت جذب نانو متخلخل اکسید روی برای حداکثر جذب Th(IV) در pH ۵ به دست آمد. با توجه به مدل فرندلیچ، مقادیر n و KF، ۱/۸۰ و ۱۱/۹ گرم بر کیلوگرم است. مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم و جذب فیزیکی-شیمیایی از نتایج آزمایش‌ها بوده است. نتایج نشان می‌دهد فرآیند جذب گرماگیر و مقادیر منفی انرژی آزاد نشان

می‌دهد که جذب بیشتر در دمای بالا انجام می‌شود. درصد جذب و ضریب توزیع ۹۷/۹٪ و

۱۱۸۰۰ لیتر بر کیلوگرم در دمای ۳۱۳ کلوین است (Kaynar et al., 2015).

- زینگ و همکاران (۲۰۱۵) حذف متیلن آبی (MB) توسط تخمیر حالت نیمه‌جامد باقیمانده‌های کشاورزی کاه برنج با قارچ فانروچیت کیرس‌اسپیروم را بررسی کردند. حداکثر رنگ‌زدایی ۸۴/۸٪ برای غلظت رنگ اولیه ۰/۴ گرم بر لیتر در شرایط عملیاتی بهینه (درجه حرارت ۳۵ درجه سانتی‌گراد، pH برابر ۵) مشاهده شد. در میان دو آنزیم لیگنینولیتیکی که مسئول رنگ‌زدایی هستند، فعالیت پراکسید منگنز با درصد رنگ‌زدایی رابطه مستقیم داشته است. حداکثر ظرفیت جذب ۵۱/۴ میلی‌گرم بر گرم بوده است (Zeng et al., 2015).

- تاولیوا و همکاران (۲۰۱۵) خاکستر پوسته برنج سفید (WRHA)، برای حذف یون Mn(II) از محلول‌های آبی را بررسی کردند. مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی جذب در ۲۸۸، ۲۹۸ و ۳۰۸ کلوین و غلظت‌های مختلف محلول انجام شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که حذف یون Mn(II) از محلول‌های آبی با استفاده از WRHA یک فرآیند شیمیایی است که در آن گروه‌های OH جدا شده از SiO₂، یون آزاد H⁺ در محلول وجود دارد. فرآیند جذب به خوبی با لانگمویر توصیف شد. معادله شبه مرتبه اول است. نتایج نشان داد که افزایش دما باعث افزایش حذف و تنظیم pH مورد نیاز نیست. حداکثر ظرفیت جذب WRHA برای Mn(II) در ۳۰۸ کلوین ۱۸/۰۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. برآورد پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که جذب Mn(II) توسط WRHA خود به خودی است و واکنش گرماگیر بوده که نشان داد آنتروپی افزایش یافته است (Tavlieva et al., 2015).

فصل سوم

مطالعات آزمایشگاهی

۳-۱- مواد مورد استفاده

در این پژوهش مواد زیر مورد استفاده قرار گرفت:

- قارچ آتلیا بومباسینا^۱ و پیتیوم اسپ^۲
- رنگزای متیلن آبی، ساخت شرکت Merk
- نمک (NiSO₄.6H₂O)، ساخت شرکت Merk
- آب مقطر
- اسید کلریدریک، ساخت شرکت Merk
- هیدروکسید سدیم، ساخت شرکت Merk

۳-۲- تجهیزات مورد استفاده

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

- دستگاه صفحه داغ با همزن مغناطیسی مدل SHPM-10
- دستگاه سانتریفیوژ مدل PIT 320
- دستگاه pH متر مدل AZ oH/mV/Temp.meter. 86502
- ترازوی چهار رقمی جهت توزین نمونه‌ها مدل ER-180A
- دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Unico-UV Visible/2100
- دستگاه جذب اتمی مدل Solaar SS
- دستگاه پراش اشعه مجهول (XRD) مدل X' Pert Pro، شرکت Panalytical
- دستگاه فلورسانس اشعه مجهول (XRF) مدل ED 2000 شرکت Oxford انگلستان
- دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل LEO-1455VP

^۱ *Athelia bombacina*

^۲ *Pythium sp.*

• دستگاه طیف ارتعاشی IR مدل Spectrum One

• دماسنج

۳-۳- روش تهیه نانوجاذبها

ابتدا قارچ را بروی محیط کشت سابروود آگار^۱ کشت داده و بعد از ۷ روز نگهداری کشتها در انکوباتور در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد، سوسپانسیون اسپوری از قارچهای مربوطه در جمعیت 1×10^5 اسپور میلی‌لیتر با استفاده از هماسیتومتر تهیه شده و سپس به محیط کشت، مایع YPG در داخل ارلن اضافه می‌شود. سپس ارلنها در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد بر روی دستگاه لرزان یا شیکر در دور ۱۲۵ rpm نگهداری می‌شوند. بعد از گذشت ۴ تا ۶ روز از مایه‌زنی اندامهای رشد کرده قارچ را می‌توان با استفاده از کاغذ صافی فیلتر کرده و از سایر ترکیبهای محیطی جدا کرد. در مرحله بعد ۵۰ میلی‌گرم از بیومس خیس در محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم برای مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌گیرد و بعد از این مدت با مقدار زیادی آب مقطر شسته شده تا اینکه اسیدیته آن به حد خنثی (۶/۸ تا ۷/۲) می‌رسد. بعد از ۲۰ دقیقه اتوکلاو بیومس به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک می‌شود و سپس در هاون پودر می‌شود (Yan and Viraraghavan, 2001).

۳-۳-۱- محیط YPG

مخمر ۳ گرم در لیتر، پپتون ۱۰ گرم در لیتر، گلوکز ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، باید به صورت مایع تهیه شده و اتوکلاو شود و بعد از سرد شدن اسپورهای قارچ زیر هود اضافه می‌شود.

۳-۳-۲- محیط سابروود آگار

دکستروز ۴۰ گرم، پپتون ۱۰ گرم، آگار (Merck) 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 ریختن داخل پتری و سرد شدن ۲۴ ساعت صبر کرده و بعد عملیات کشت انجام شود.

^۱ Sabouraud dextrose agar

۳-۴- خصوصیات نانوجاذب‌ها

۳-۴-۱- فلورسانس اشعه X

نتایج XRF برای مشخص شدن درصد مواد شیمیایی تشکیل دهنده نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی

و آتلیا بومباسینا انجام گرفت. نتایج آنالیز XRF در جدول ۳-۱ بیان شده است.

جدول (۳-۱): نتایج XRF نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا.

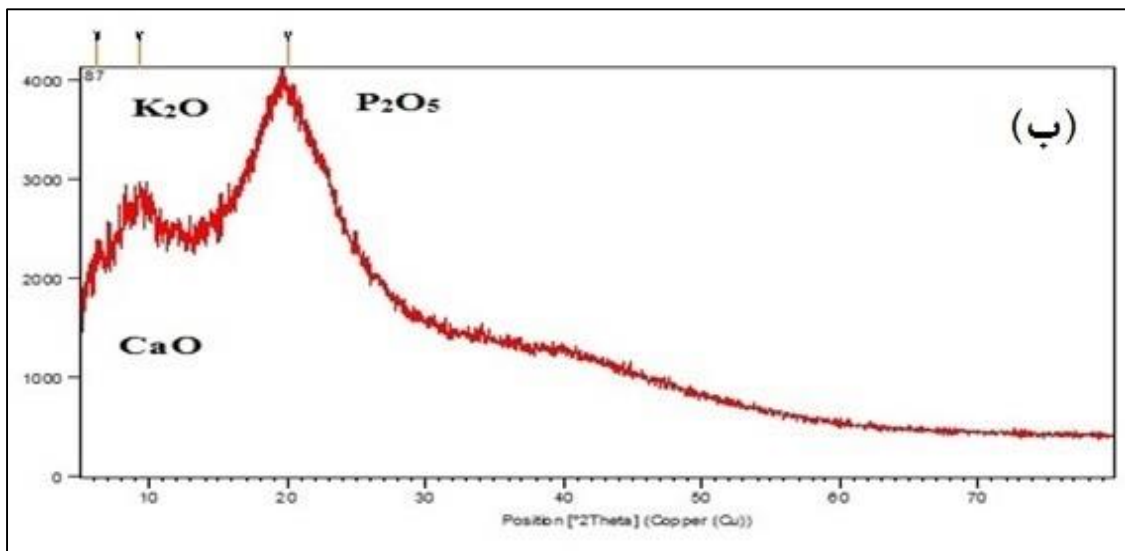
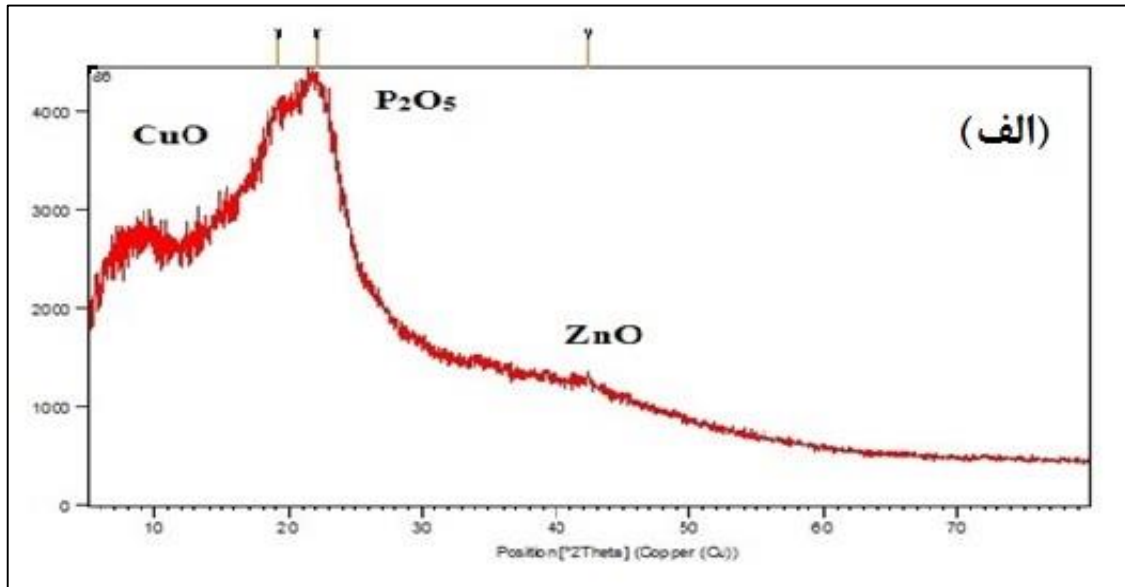
آتلیا بومباسینا	پیتیوم اس‌پی	موضوع آزمون (w/w%)	نمونه
۰/۲۸	-	Magnesium Oxide	MgO
-	۰/۱۱	Silicon Dioxide	SiO ₂
۰/۸۴	۱/۳۸	Phosphorus Pentoxide	P ₂ O ₅
۰/۴۲	۰/۱۷	Potassium Oxide	K ₂ O
۰/۳۷	۰/۲۷	Calcium Oxide	CaO
-	۰/۱۲	Iron (III) Oxide	Fe ₂ O ₃
۰/۲۱	۰/۵۱	Zinc Oxide	ZnO
۰/۳۱	۰/۵۶	Copper (II) Oxide	CuO
-	۰/۱۱	Lead (II) Oxide	PbO

- با توجه به آنکه درصد غالبی از نمونه‌ها ترکیب‌های آلی و کربنی است، درصد عناصر قابل تشخیص با استفاده از این آنالیز در گزارش قید گردیده است.
- این روش آزمون در محدوده‌ی الزامات استاندارد ISO/IEC 17025:2005 است.
- نمونه‌های فوق با روش نیمه کمی آنالیز شده‌اند. همچنین عناصر سبکتر از سدیم با این دستگاه قابل شناسایی و اندازه‌گیری نیست.

۳-۴-۲- پراش اشعه X

طیف‌سنجی پراش اشعه X مربوط به نانوجاذب‌های پیتیموم اس‌پی و آتلیا بومباسینا انجام گرفت.

نتایج XRD در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



شکل (۱-۳): XRD پیتیموم اس‌پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

بالاترین پیک‌های مشخص شده در شکل ۱-۳ به ترتیب برای پیتیموم اس‌پی P_2O_5 ، CuO و ZnO

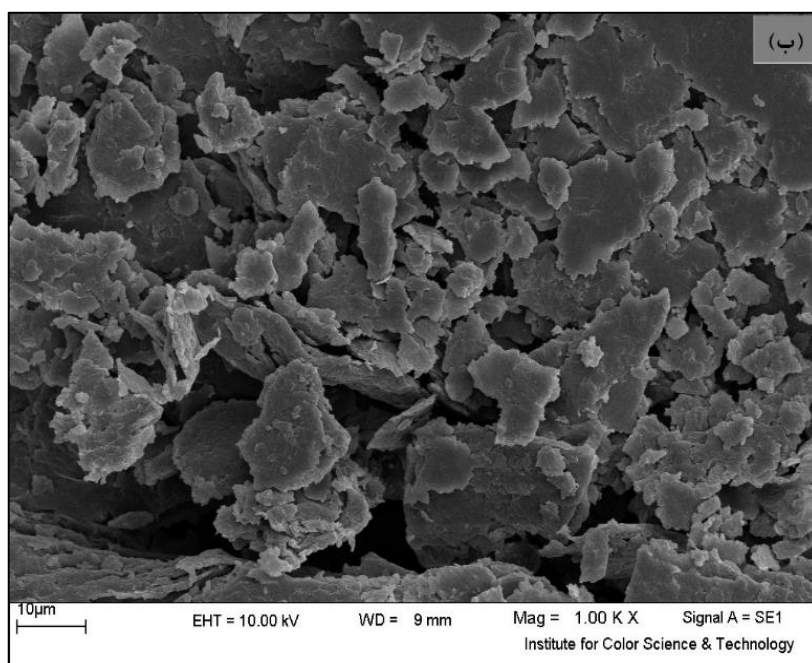
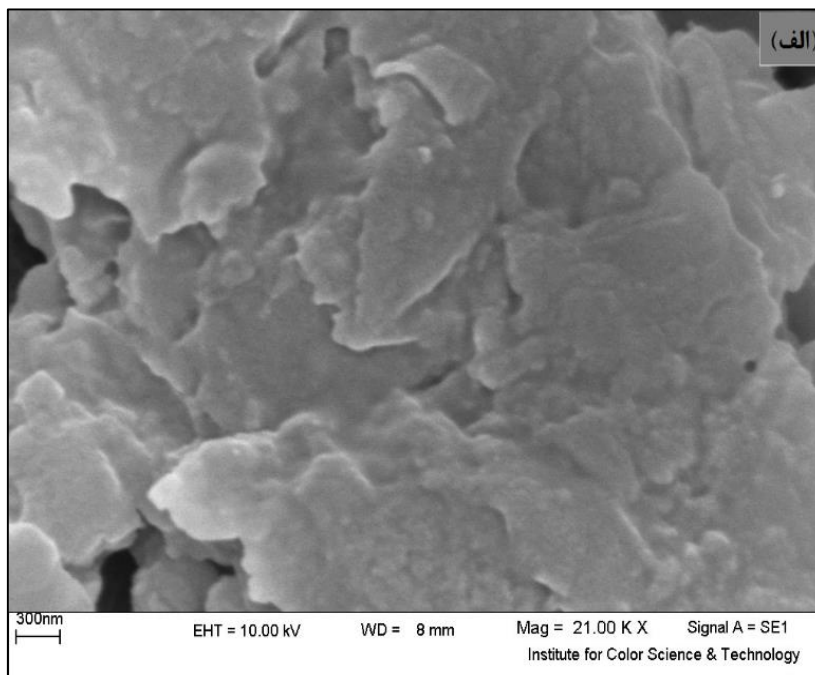
و آتلیا بومباسینا P_2O_5 ، K_2O و CaO بوده است. پهن بودن پیک‌ها نشانه آمورف بودن ماده و

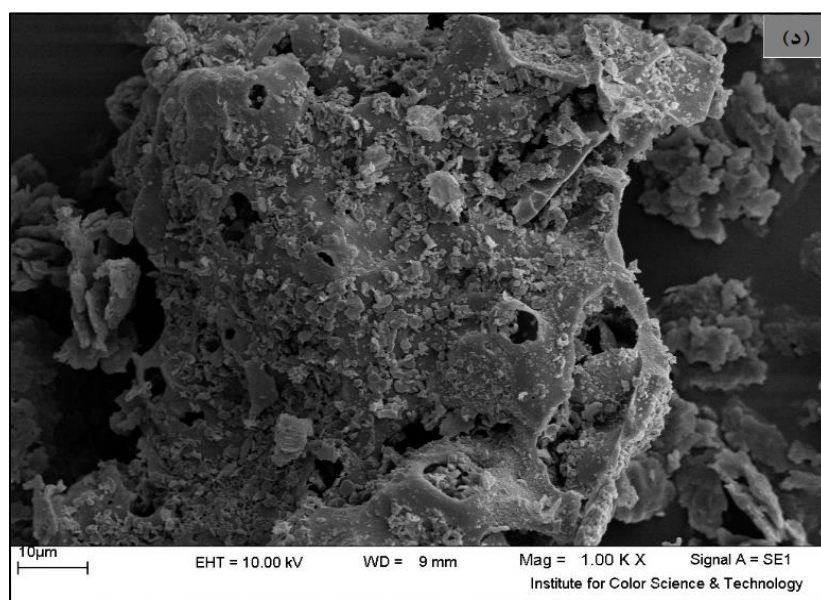
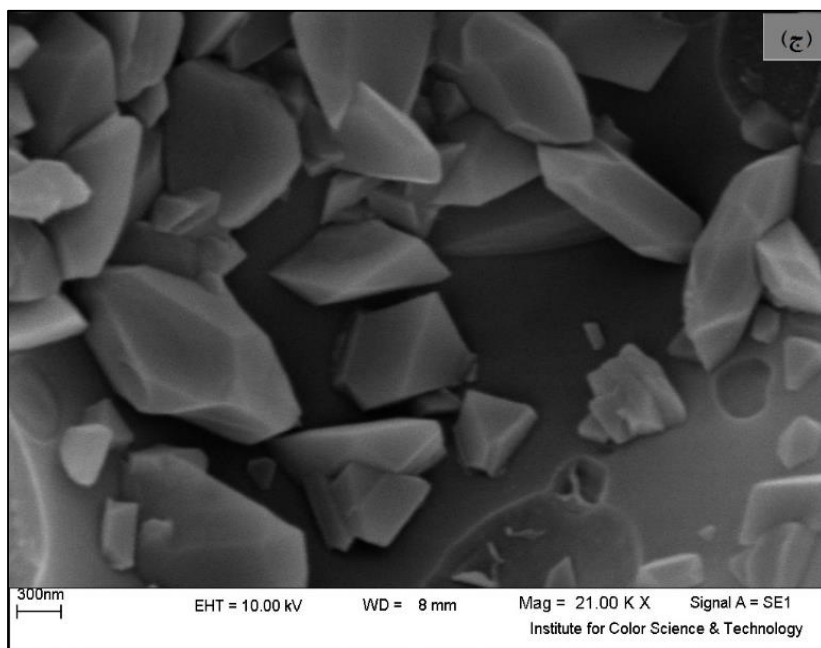
غیر کریستالی بودن قارچ است.

۳-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

تصویر SEM برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه مواد مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM

نانوجاذب‌های پیتیموم اس‌پی و آتلیا بومباسینا در شکل ۲-۳ نمایش داده شده است.





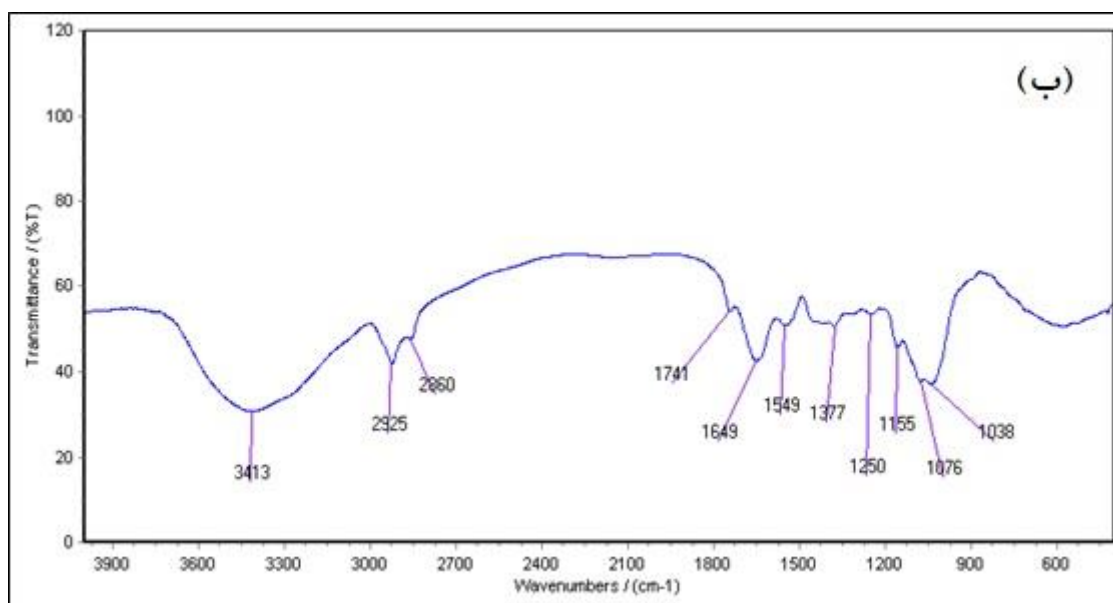
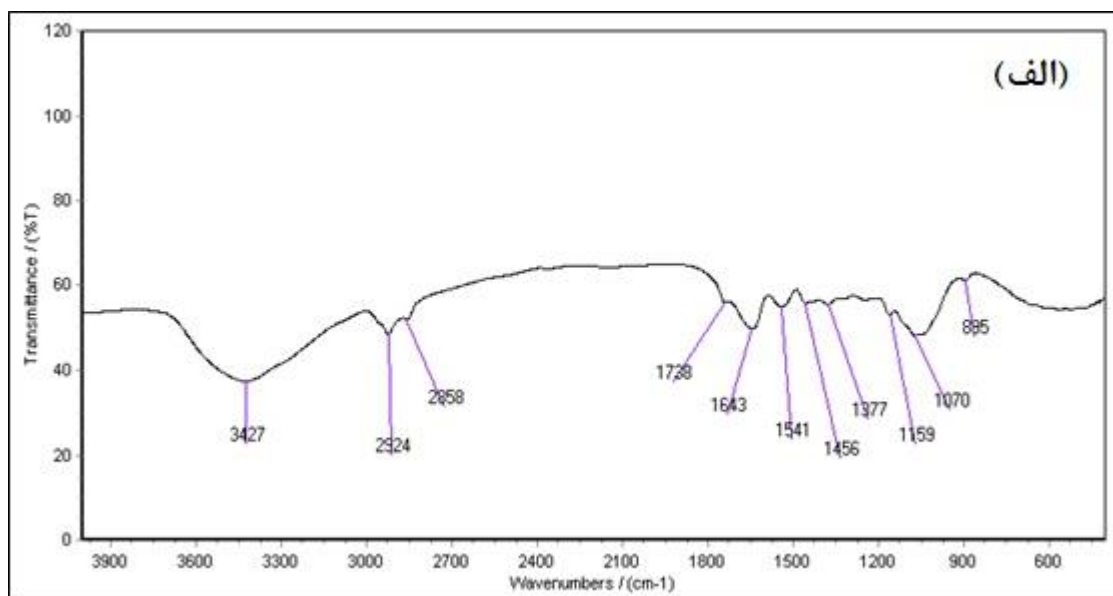
شکل (۲-۳): تصاویر SEM پیتیموم اس پی (الف) و (ب)، آتلیا بومباسینا (ج) و (د).

با توجه به شکل ۲-۳ مشخص می‌شود که نانوجاذب پیتیموم اس پی دارای ساختاری بی‌شکل، لایه‌های بر روی هم انباشته و نانوجاذب آتلیا بومباسینا نیز ساختاری هموزن و وجوهی صاف و زاویه‌دار بوده است و همچنین ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند.

۳-۴-۴- طیف ارتعاشی IR

طیف IR به منظور تجزیه و شناسایی مواد و همچنین برای تعیین گروه عاملی استفاده شده است.

طیف IR مربوط به نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا در شکل ۳-۳ نمایش داده شده است.



شکل (۳-۳): طیف IR پیتیوم اس‌پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

با توجه به شکل ۳-۳ مشخص می‌شود که در نانوجاذب پیتیوم اس‌پی هفت باند و در نانوجاذب

آتلیا بومباسینا شش باند جذبی اصلی مشترک وجود دارد. هفت باند پیتیوم اس‌پی به ترتیب شامل

895 cm^{-1} ، 1070 cm^{-1} ، 1159 cm^{-1} ، 1377 cm^{-1} ، 1541 cm^{-1} ، 1643 cm^{-1} و 1728 cm^{-1} و شش

باند آتلیا بومباسینا شامل 1038 cm^{-1} ، 1377 cm^{-1} ، 1549 cm^{-1} ، 1649 cm^{-1} ، 2925 cm^{-1} و 3413 cm^{-1} بوده است.

در نانوجاذب پیتیوم اس پی باندهای ظاهر شده به ترتیب به پیوندهای $\text{CH}_2=$ ، C-O-C ، CH_3- ، NO_2- ، C=O ، CH- و OH- و همچنین در نانوجاذب آتلیا بومباسینا باندهای جذبی به ترتیب به پیوندهای Si-O-Si ، CH_3- ، NO_2- ، C=O ، CH- و OH- مربوط بوده است. گروه عاملی OH- ، گروه عاملی اصلی جذب کننده آلاینده است.

۳-۴-۵ تجزیه CHNS

آنالیز CHNS برای مشخص کردن عناصر کربن، نیتروژن، هیدروژن و گوگرد انجام گرفت. نتایج آنالیز در جدول ۳-۲ نشان داده شده است.

جدول (۳-۲): آنالیز CHNS نانوجاذب های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا

عناصر تشکیل دهنده	C	H	N	S
پیتیوم اس پی	۴۳/۱۱	۳/۲۴	۱/۹۵	۲/۷۰
آتلیا بومباسینا	۴۰/۱۵	۳/۱۱	۳/۶۰	۲/۹۵

با توجه به نتایج آنالیز به دست آمده مشخص شد که نانوجاذب های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا بیشتر از عنصر کربن تشکیل شده است.

۳-۵- بررسی های آزمایشگاهی

در این بخش ابتدا آزمایش های مربوط به جذب سطحی آلاینده آلی متیلن آبی و سپس یون نیکل آورده شده است. این آزمایش ها شامل تأثیر pH، مقدار جاذب، غلظت آلاینده و دما و همچنین بررسی ایزوترم، سنیتیک و ترمودینامیک فرآیندها و نتایج حاصل از آنها بوده است.

۳-۵-۱- جذب سطحی آلاینده آلی متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا

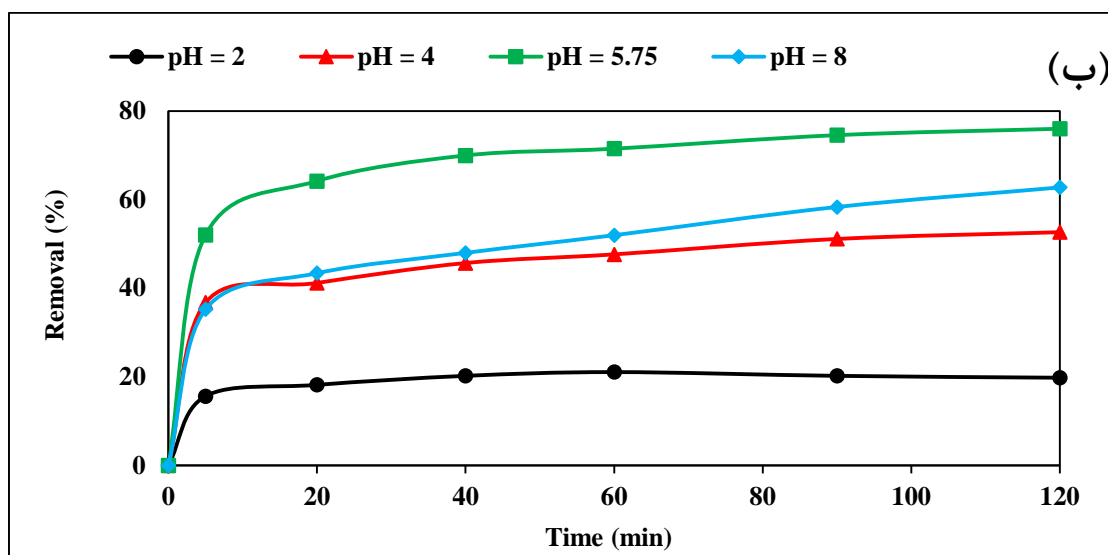
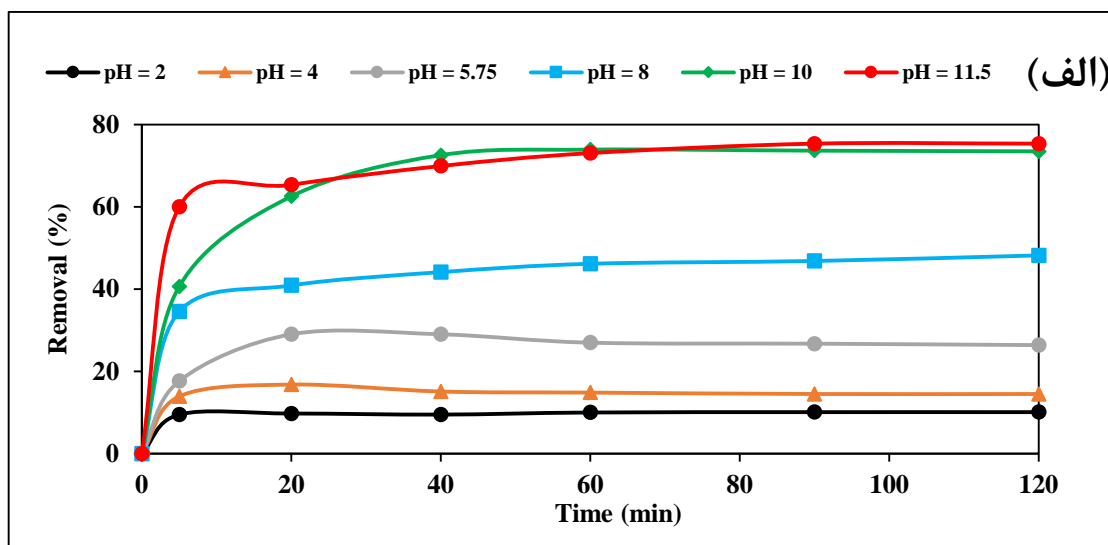
حذف رنگزا توسط ائومی ست پیتیوم اس پی و قارچ آتلیا بومباسینا در بشرهای ۷۵ میلی‌لیتری انجام شده است. هر آزمایش شامل آماده‌سازی محلول رنگی ۵۰ میلی‌لیتری با یک غلظت اولیه و pH معین بود. در ادامه نانوجاذب‌ها به محلول اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله برای مدت زمانی معین بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. بعد از گذشت مدت زمان معین، نمونه‌هایی با حجم ۵ میلی‌لیتر برداشته و در دستگاه سانتریفوژ با ۴۰۰۰ دور دقیقه برای مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. در ادامه غلظت نهایی رنگزای متیلن بلو توسط دستگاه اسپکتروفتومتر سنجش شد. درصد حذف رنگزا با استفاده از رابطه ۳-۱ محاسبه می‌شود (Gil, 2011):

$$\% \text{ حذف آلاینده} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (۳-۱)$$

در این رابطه C_0 و C_f به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی است. تمام آزمایش‌ها تحت همین شرایط انجام گرفت. شرایط بهینه با تغییرات پارامترهای مختلف به دست آمد.

۳-۵-۱-۱- بررسی تأثیر pH

تأثیر pH بر روند جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا در مقادیر ۲، ۴، ۵/۷۵ و ۸ و همچنین تأثیر pH برای نانوجاذب پیتیوم اس پی در مقادیر ۲، ۴، ۵/۷۵، ۸ و ۱۰ و ۱۱/۵ در دمای ۲۰°C، مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم و غلظت ثابت ۱۰ ppm بررسی شده است. تنظیم pH نمونه‌ها توسط محلول‌های ۰/۱ نرمال اسید کلریدریک یا ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم انجام شده است. نتایج به دست آمده در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



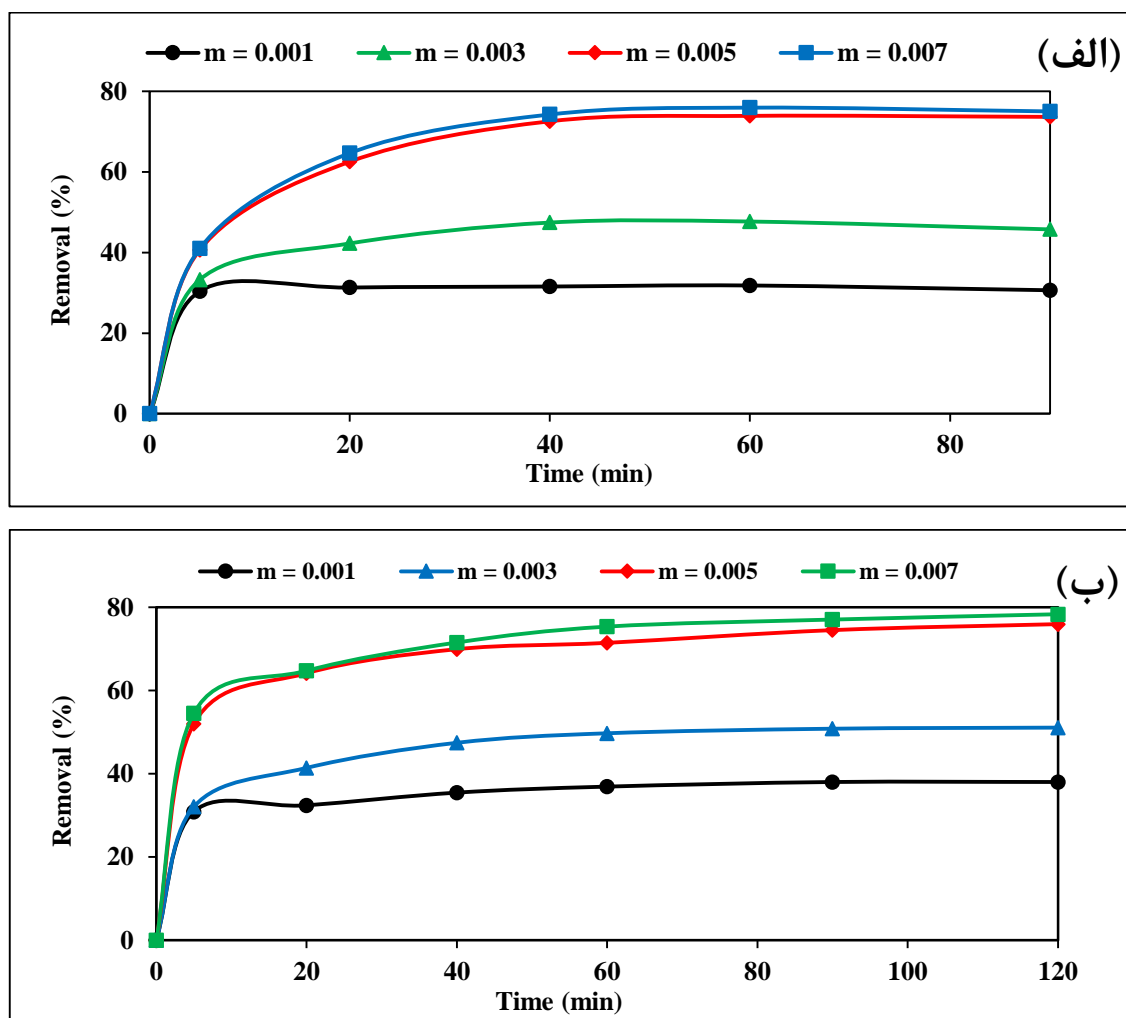
شکل (۳-۴): تأثیر pH بر روی جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتیموم اس‌پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

در مقادیر pH پایین‌تر، بین یون‌های مثبت H و رنگزا برای اتصال به سطح جاذب رقابت به وجود می‌آید. در نتیجه میزان حذف فلز در pH پایین کم است. به عبارت بهتر، در pH پایین یون‌های مثبت H بر روی سایت‌های جذب، غلبه کرده و دسترسی کاتیون‌ها به این سایت‌ها در نتیجه نیروی دافعه محدود و سبب کاهش درصد جذب می‌شود (Hameed et al., 2008). در pH قلیایی نیز به دلیل وجود یون هیدروکسید میزان بار سطحی جاذب منفی می‌شود و راندمان حذف آلاینده‌هایی با بار مثبت افزایش می‌یابد. بالاترین میزان جذب برای نانوجاذب پیتیموم اس‌پی در pH ۱۱/۵، ۷۵/۳۸ و در pH ۱۰، ۷۳/۵۱ به دست آمد، که به دلیل نزدیک بودن مقادیر pH ۱۰ و ۱۱/۵، برای کاهش مصرف هیدروکسید

سدیم، بقیه آزمایش‌ها در pH ۱۰ انجام گرفت. بالاترین میزان جذب برای نانوجاذب آتلیا بومباسینا در pH بهینه ۵/۷۵، ۷۵/۹۸ بوده است.

۳-۵-۱-۲- بررسی تأثیر مقدار نانوجاذب

برای مشخص شدن تأثیر میزان نانوجاذب، آزمایش‌های مربوط به نانوجاذب پیتیموم اس‌پی در pH ۱۰، در دمای ۲۰°C و غلظت ثابت ۱۰ ppm و در مقادیر ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۷ گرم و آزمایش‌های مربوط به نانوجاذب آتلیا بومباسینا تحت شرایط بالا و در pH طبیعی (pH = ۵/۷۵)، انجام گرفت. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل ۳-۵ آورده شده است.

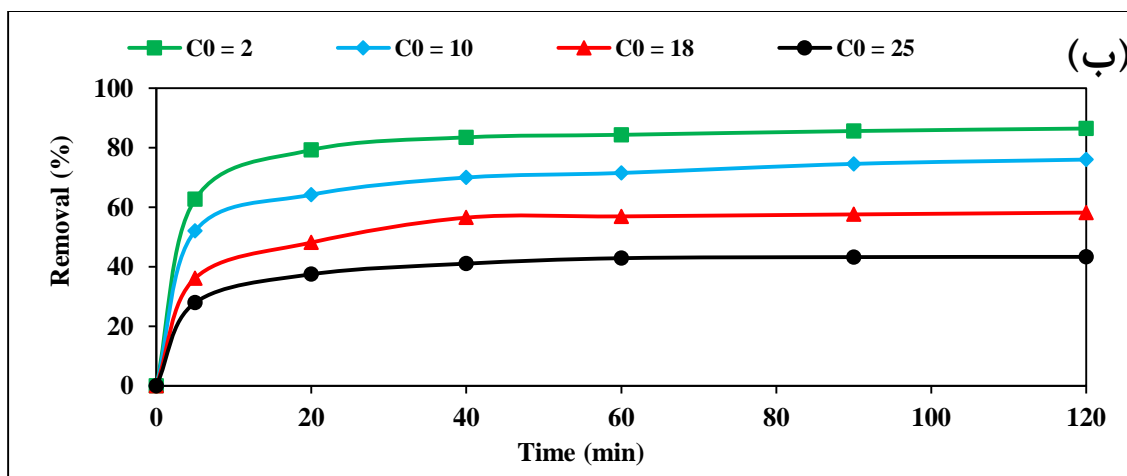
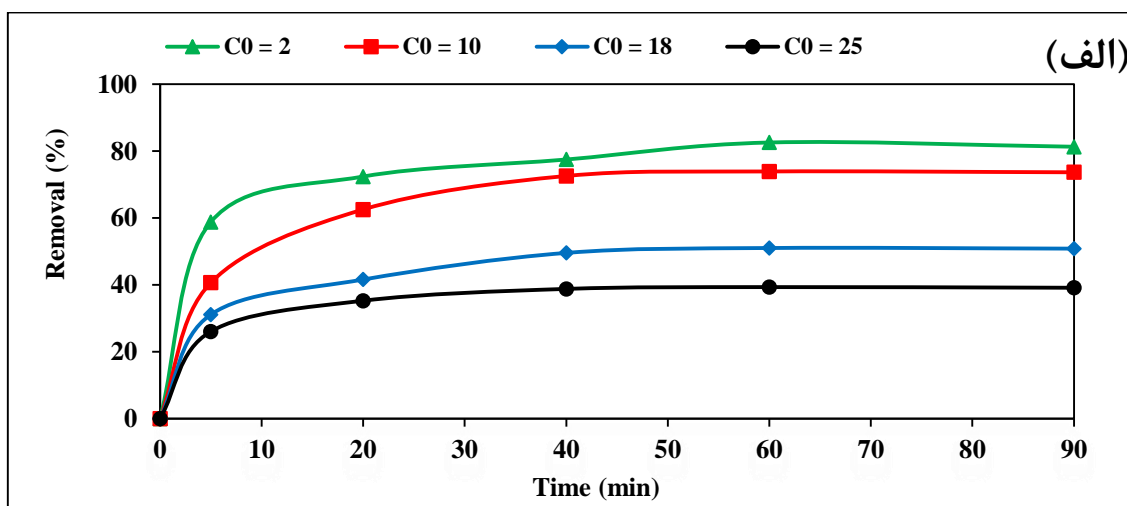


شکل (۳-۵): تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتیموم اس‌پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

مقدار ۰/۰۰۵ گرم برای هر دو جاذب انتخاب شد زیرا بعد از آن درصد حذف افزایش چشمگیری نداشت. افزایش در جذب را می‌توان به افزایش سطح جاذب و در دسترس بودن محل جذبی بیشتر ناشی از افزایش در مقدار جاذب نسبت داد. بالاترین مقدار جذب برای نانوجاذب‌های پیتيوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا به ترتیب، ۷۳/۶۸ و ۷۵/۹۸ به دست آمد.

۳-۱-۵-۳ بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگزا

تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر جذب سطحی رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتيوم اس‌پی در pH ۱۰ و آتلیا بومباسینا در pH ۵/۷۵ در دمای ۲۰°C و مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم و در غلظت‌های ۲، ۱۰، ۱۸ و ۲۵ ppm بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در شکل ۳-۶ آورده شده است.

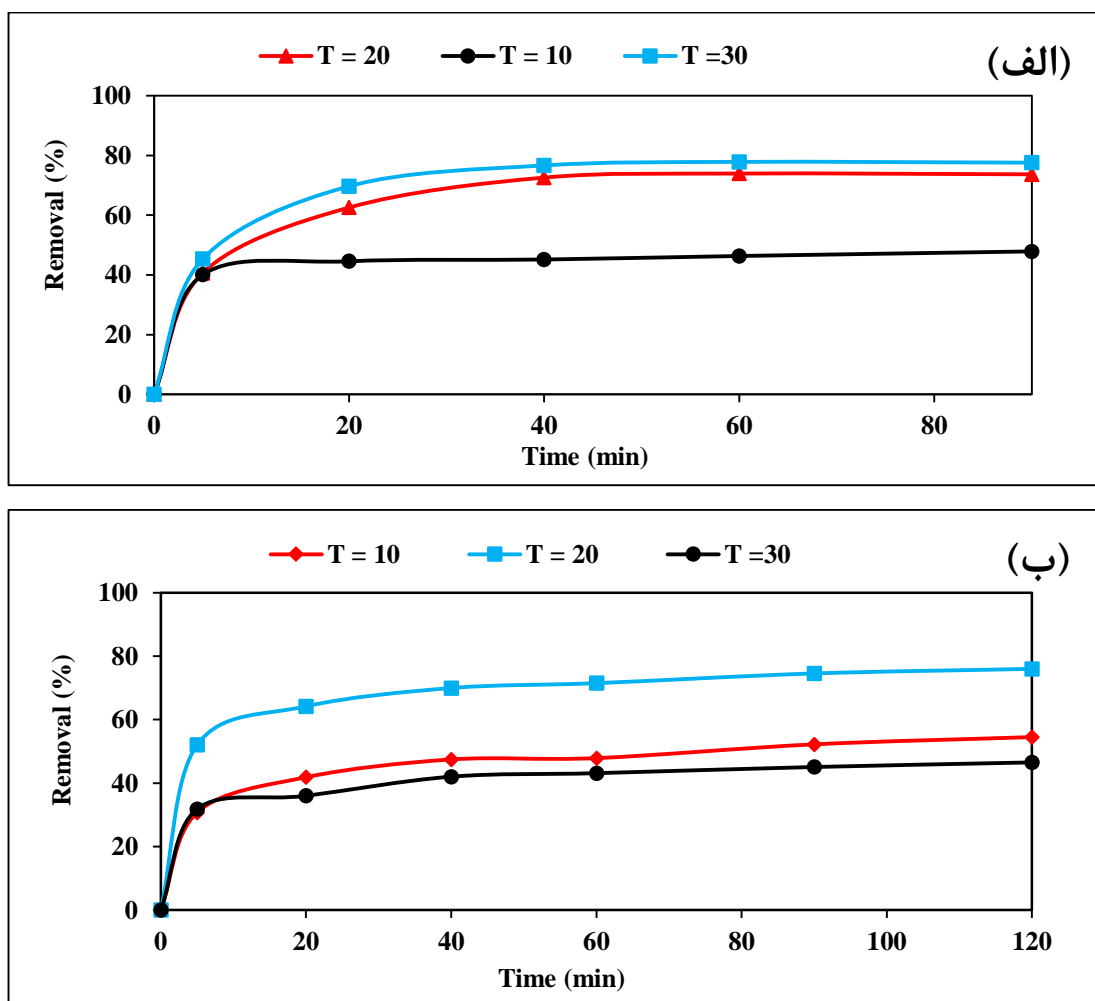


شکل (۳-۶): تأثیر غلظت اولیه بر جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتيوم اس‌پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

با توجه به نسبت بالا سایت‌های اتصال موجود در جاذب و ذرات آلاینده در محلول با غلظت پایین‌تر در مقایسه با محلول با غلظت بالاتر و همچنین کاهش در دسترس بودن محل جذبی آزاد بر روی سطح جاذب این کاهش جذب توجیه پذیر است (Tanga et al., 2016). بالاترین مقدار جذب برای نانوجاذب‌های پیتیوم‌اس‌پی و آتلیا بومباسینا به ترتیب، ۸۱/۳۲ و ۸۶/۴۱ به دست آمد.

۳-۵-۱-۴- بررسی اثر پارامتر دما

میزان تأثیر دما بر حذف آلاینده در pH طبیعی (۵/۷۵) برای نانوجاذب آتلیا بومباسینا و pH ۱۰ برای نانوجاذب پیتیوم‌اس‌پی با مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم، غلظت ثابت ۱۰ ppm و در دماهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.



شکل (۳-۷): تأثیر پارامتر دما بر روی جذب رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های پیتیوم‌اس‌پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

با توجه به شکل ۳-۷ مشخص می‌شود افزایش میزان جذب سطحی بر روی نانوجاذب پیتیوم اسپس با بالا رفتن دما صورت می‌گیرد و بالاترین میزان جذب سطحی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا در دمای محیط به دست آمد. بیشترین مقدار جذب برای نانوجاذب‌های پیتیوم اسپس و آتلیا بومباسینا به ترتیب در دمای ۳۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد، ۷۷/۵۸ و ۷۵/۹۸ به دست آمد.

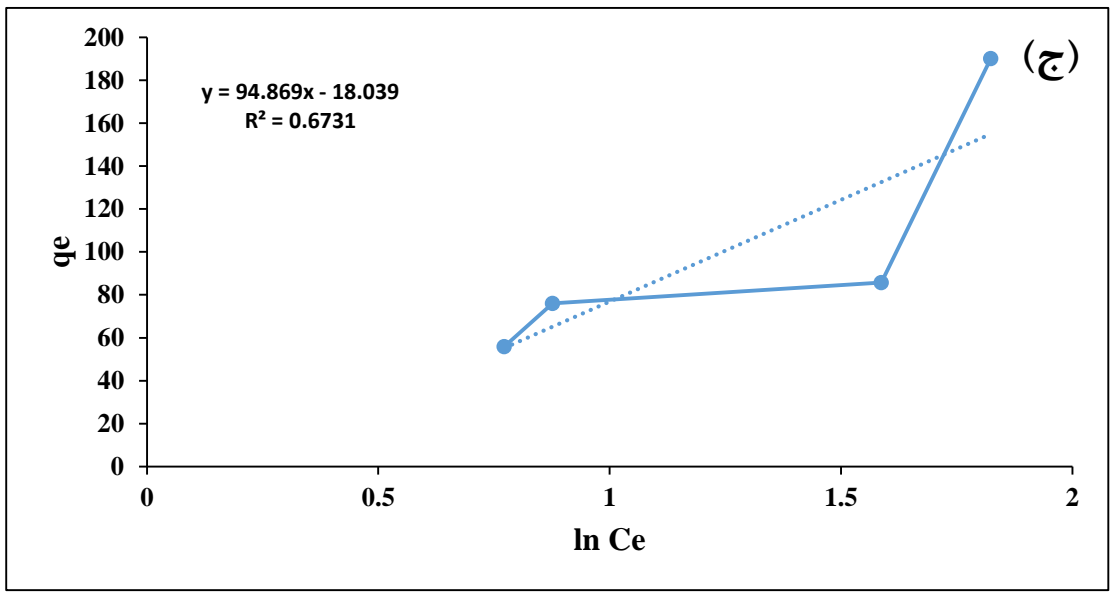
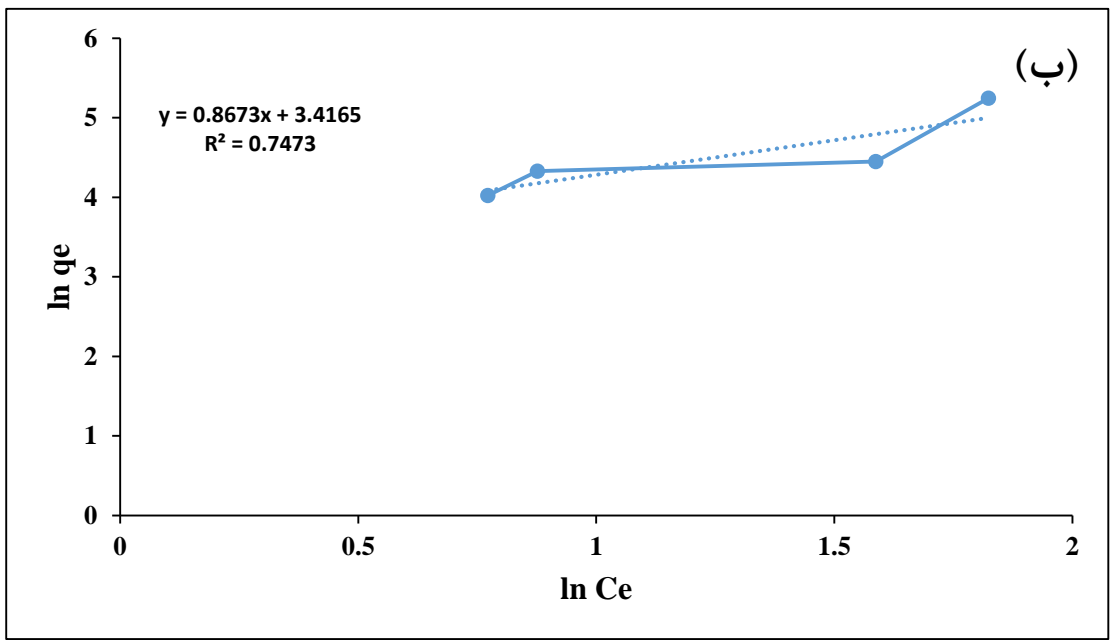
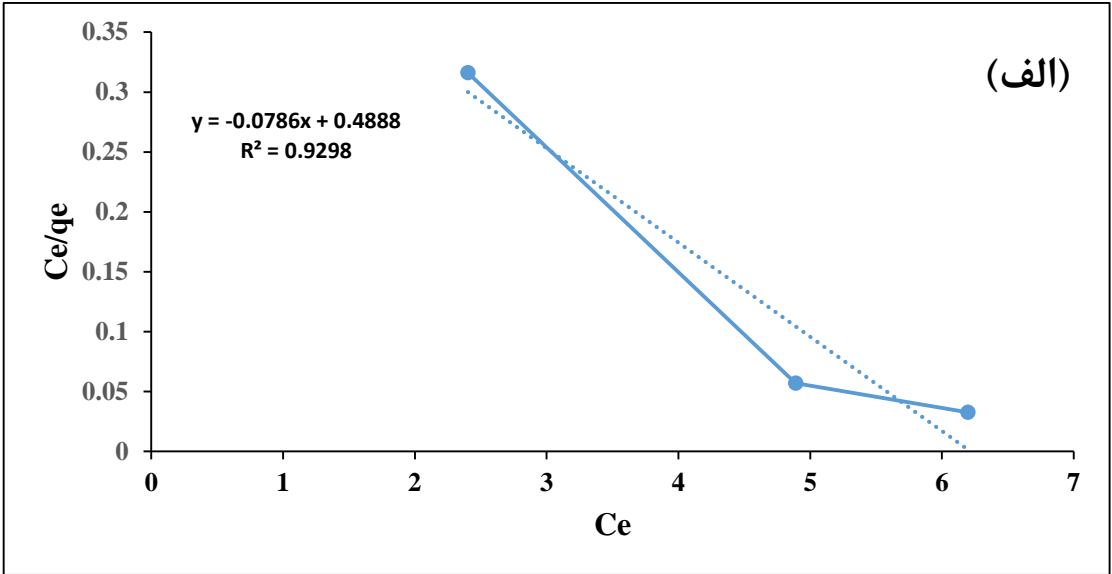
۳-۵-۲- ایزوترم جذب سطحی رنگزا

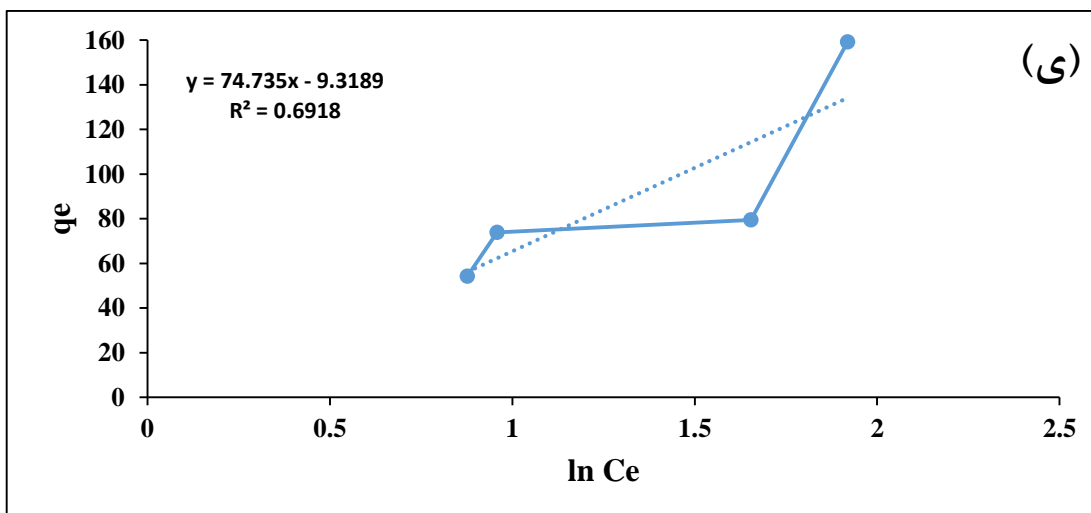
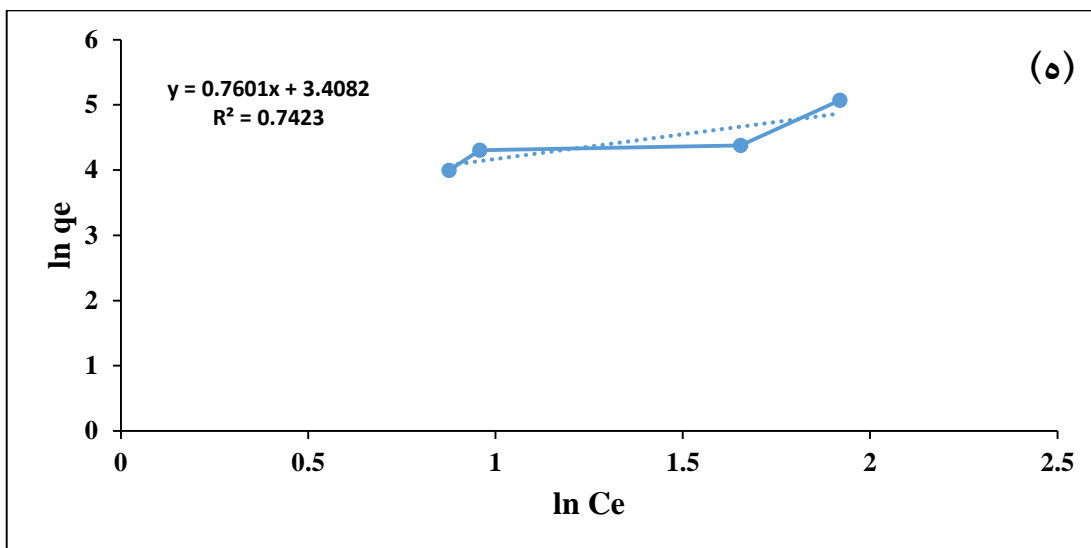
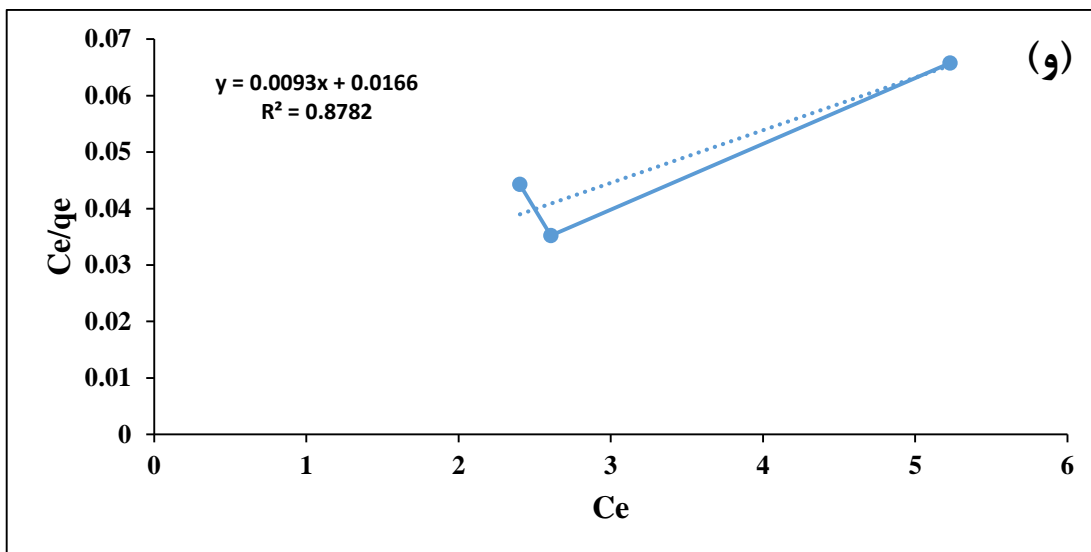
هدف از ایزوترم جذب بیان رابطه میان غلظت جاذب در محلول و مقدار جامد جذب شده است (Hameed et al., 2008). مدل لانگمیر، فروندلیچ و تمکین اغلب برای توصیف ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. در معادله لانگمویر فرض می‌شود که تعداد مشخصی نقاط فعال بر روی سطح سلول توزیع شده، که این نقاط میل ترکیبی یکسانی برای ایجاد پیوند دارند و جذب در یک لایه است و هیچ گونه واکنشی بین مولکول‌های جذب شده اتفاق نمی‌افتد. در مدل فروندلیچ فرض می‌شود که سطح جذب ناهمگن است و فعل و انفعالات بین مولکول‌های جذب شده می‌تواند انجام گیرد و این که جذب در چند لایه امکان‌پذیر است (Ziagov et al., 2006). مدل تمکین دارای این شرایط است: (الف) حرارت جذب تمام مولکول‌های موجود در لایه جذب به دلیل فعل و انفعالات بین جاذب-جذب شونده کاهش می‌یابد (ب) توزیع یکنواخت انرژی اتصال، تا حداکثر انرژی پیوندی، برای توصیف فرآیند جذب استفاده می‌شود. ایزوترم تمکین افت حرارت جذب را به صورت خطی بیان می‌کند در حالی که توسط معادله فروندلیچ به صورت لگاریتمی پیشنهاد شده است (Javadian et al., 2013). ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم اسپس و آتلیا بومباسینا مورد بررسی قرار گرفت. معادلات مربوط به ایزوترم‌های فوق در جدول ۳-۳ آورده شده است (Seifpanahi Shabani et al., 2013).

جدول (۳-۳): مدل‌های ایزوترم، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودار.

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

در معادله ایزوترم لانگمویر C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q مقدار جذب فلز بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_L ثابت جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم (در دمای معین) مربوط به انرژی جذب و q_e ظرفیت جذب بیشینه بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. منحنی خطی C_e/q بر حسب C_e برای محاسبه موارد مذکور به کار می‌رود. در معادله ایزوترم فروندلیچ q_e مقدار جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی یون‌های جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر K_F و n به ترتیب ثابت‌های فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب هستند. وقتی منحنی q_e بر حسب $\log C_e$ رسم می‌شود، یک خط راست با شیب $1/n$ و عرض از مبدأ $\log K_F$ به دست می‌آید. در ایزوترم تمکین R ثابت گازها که برابر 8.314 J/Mol.K است، T دمای مطلق بر حسب کلوین، b ثابت ایزوترم تمکین بر حسب J/mol که مربوط به گرمای فرآیند جذب است. با استفاده از منحنی q_e بر حسب $\ln C_e$ می‌توان ثابت‌های ایزوترم RT/b و K_T را به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ منحنی تعیین کرد. در شکل ۳-۸ ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم اسپین و آتلیا بومباسینا آورده شده است.





شکل (۳-۸): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و ایزوترم‌های لانگمویر (و)، فروندلیچ (ه) و تمکین (ی) بر روی نانوجاذب پیتیم اس پی.

برازش خطی ایزوترم‌های مربوط به شکل ۳-۸ در جدول ۳-۴ آورده شده است.

جدول (۳-۴): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی.

برازش خطی و ضرایب همبستگی			رنگزا	جاذب
تمکین	فروندلیچ	لانگمویر		
$y=94.869x-18.039$ $R^2=0.6731$	$y=0.8673x+3.4165$ $R^2=0.7473$	$y=-0.0786x+0.4888$ $R^2=0.9298$	متیلن آبی	آتلیا بومباسینا
$y=74.735x-9.3189$ $R^2=0.6918$	$y=0.7601x+3.4082$ $R^2=0.7423$	$y=0.0093x+0.0166$ $R^2=0.8782$	متیلن آبی	پیتیوم اس‌پی

ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۳-۵ آورده شده است.

جدول (۳-۵): ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی.

جاذب		ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم
پیتیوم اس‌پی	آتلیا بومباسینا		
۱۰۷/۵۲۶۸	۱۲/۷۲۲۶	q_m	لانگمویر
۰/۰۰۰۱۵	۰/۱۶۰۸	K_L	
۰/۸۷۸۲	۰/۹۲۹۸	R^2	
۳۰/۲۱۰۸	۳۰/۴۶۲۶	K_F	فروندلیچ
۰/۷۶۰۱	۰/۸۶۷۳	$1/n$	
۰/۷۴۲۳	۰/۷۴۷۵	R^2	
۷۴/۷۳۵	۹۴/۸۶۹	B	تمکین
۱/۱۳۲۸	۱/۲۰۹۴	K_t	
۰/۶۹۱۸	۰/۶۷۳۱	R^2	

با نتیجه‌گیری از جدول‌های ۳-۴ و ۳-۵، مشخص می‌شود فرآیند جذب سطحی رنگزای متیلن

آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

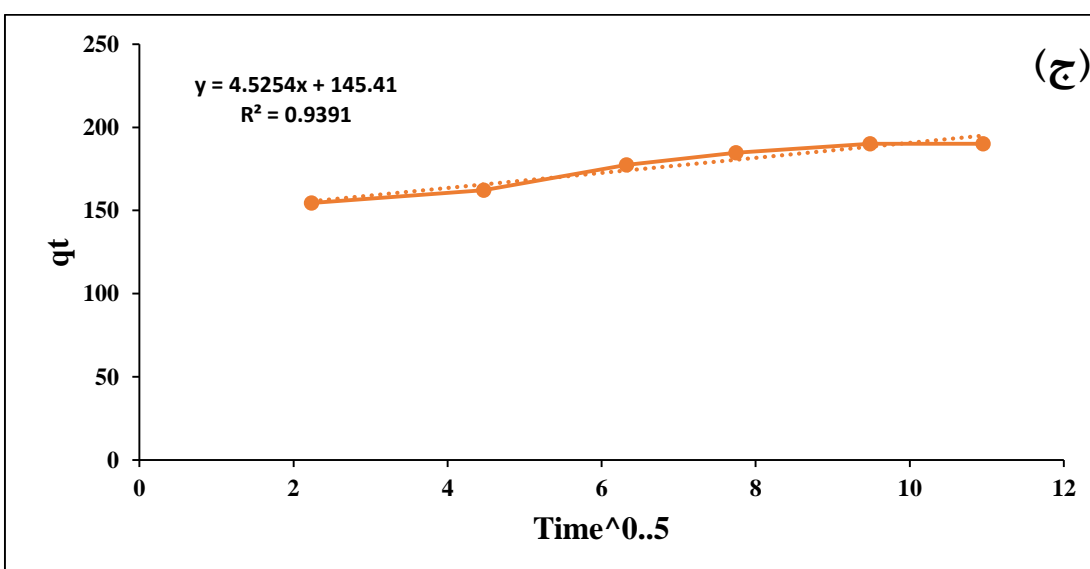
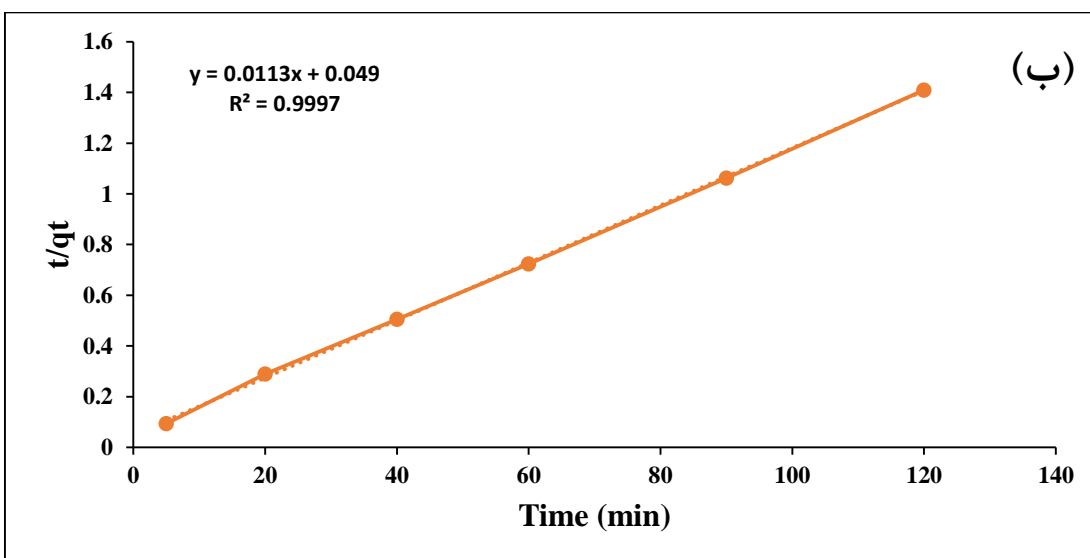
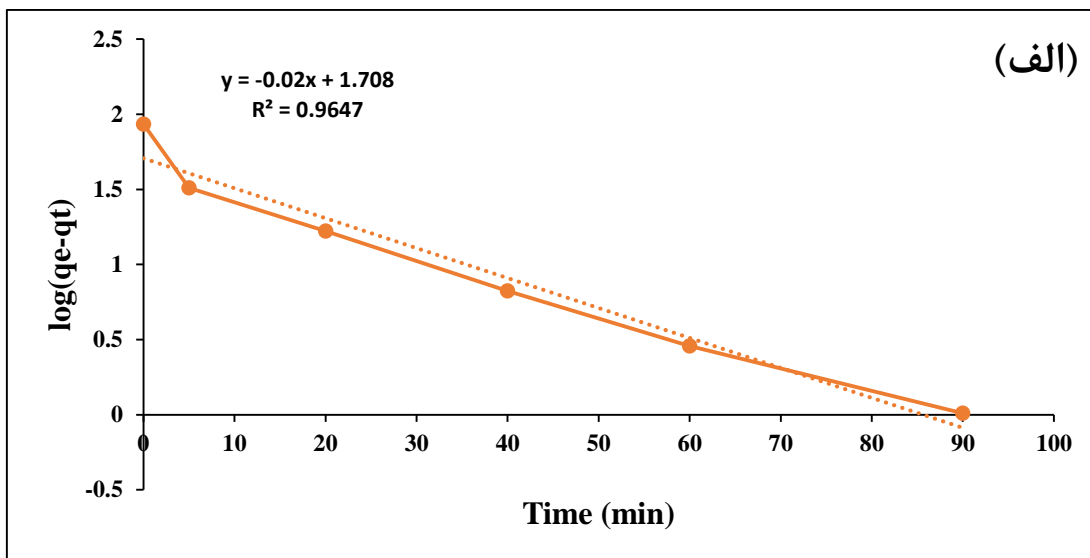
۳-۵-۳- سینتیک جذب سطحی رنگزا

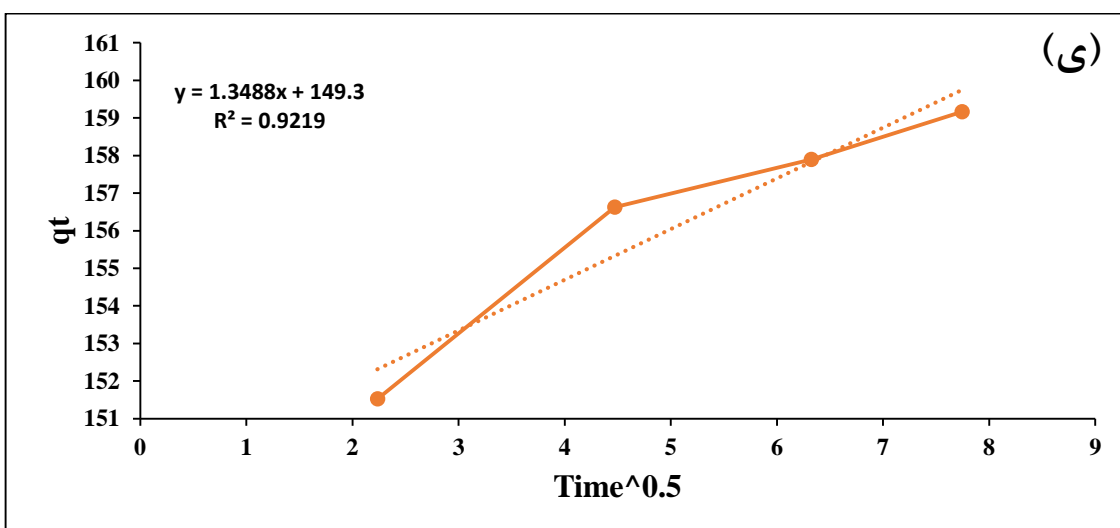
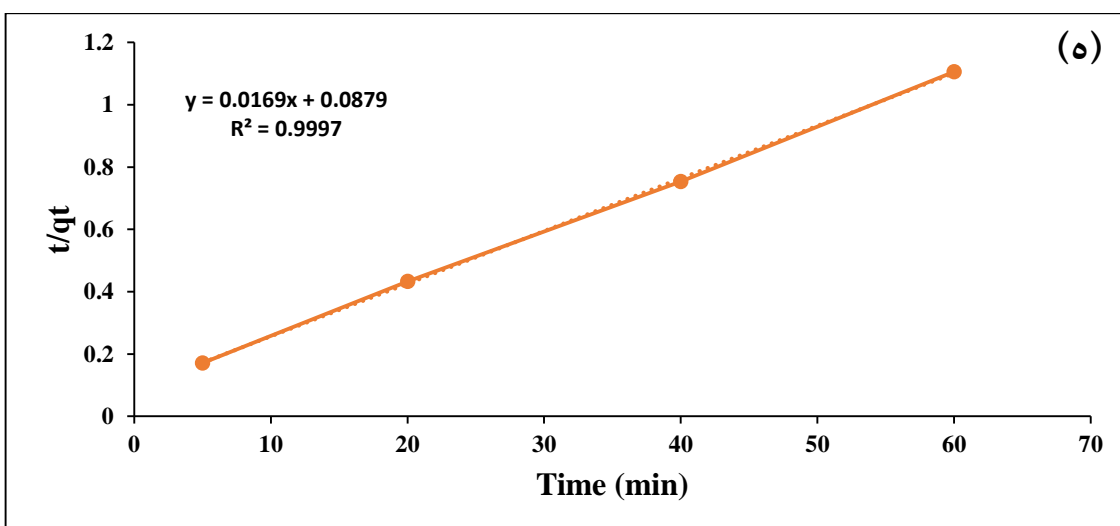
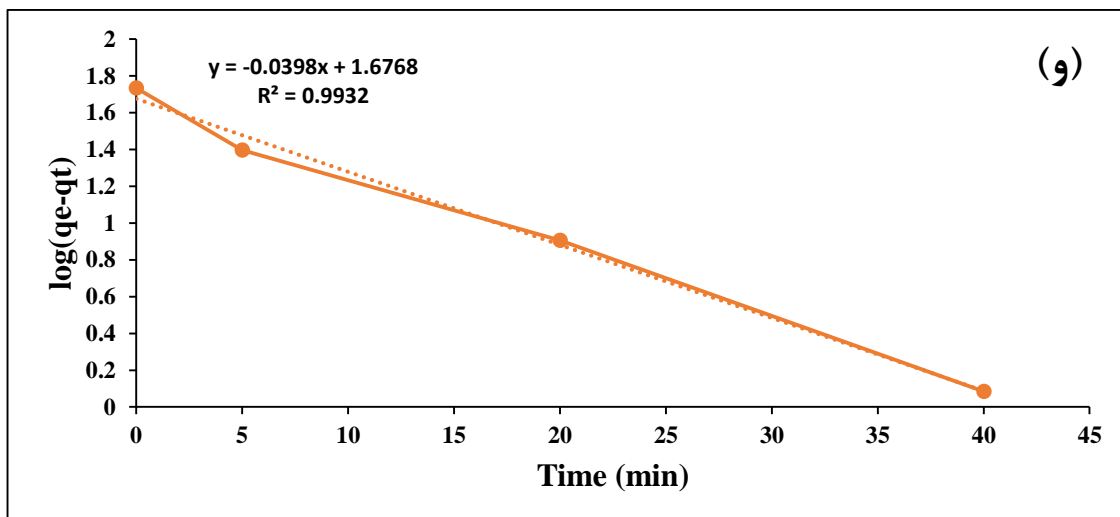
سرعت جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتئوم اسپری با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی با مدل‌های ریاضی با استفاده از ضرایب همبستگی مقایسه و میزان تطابق آنها مشخص شده است. معادلات مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای در جدول ۳-۶ بیان شده است (Seifpanahi Shabani et al., 2013).

جدول (۳-۶): معادلات مدل‌های سینتیکی، شکل خطی و نحوه ترسیم نمودارها.

نمودار	شکل خطی	معادله	مدل سینتیک
$\ln(q_e - q_t) \text{ vs. } t$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	شبه مرتبه اول
$\frac{t}{q_e} \text{ vs. } t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)$	شبه مرتبه دوم
$q_t \text{ vs. } t^{(0.5)}$	$q_t = \frac{K_i}{m} t^{(0.5)}$	$q_t = \frac{K_i}{m} t^{(0.5)}$	نفوذ درون ذره‌ای

در جدول ۳-۶ ضرایب q_e و q_t به ترتیب مقادیر جذب شده رنگزاها 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 به ترتیب بر حسب min^{-1} و $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ و در معادله نفوذ درون ذره‌ای m جرم جاذب بر حسب g ، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t بر حسب mg/g و k_i نرخ نفوذ درون ذره‌ای بر حسب $(\text{mg}/(\text{l}\cdot\text{s}^{1/2}))$ است. نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی در شکل ۳-۹ نشان داده شده است و برازش خطی سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای مربوط به جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتئوم اسپری در جدول ۳-۷ آورده شده است.





شکل (۳-۹): سنتیک شبه مرتبه اول (الف)، شبه مرتبه اول (ب) و نفوذ درون ذره‌ای (ج) جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و سنتیک شبه مرتبه اول (و)، شبه مرتبه اول (ه) و نفوذ درون ذره‌ای (ی) بر روی نانوجاذب پیتیموم اس‌پی.

جدول (۷-۳): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی.

برازش خطی و ضرایب همبستگی			رنگزا	جاذب
سینتیک نفوذ درون ذره‌ای	سینتیک شبه مرتبه دوم	سینتیک شبه مرتبه اول		
$y=4.5254x+145.41$ $R^2=0.9391$	$y=0.0113x+0.049$ $R^2=0.9997$	$y=-0.02x+1.708$ $R^2=0.9647$	متیلن آبی	آتلیا بومباسینا
$y=1.3488x+149.3$ $R^2=0.9219$	$y=0.0169x+0.0879$ $R^2=0.9997$	$y=-0.0398x+1.6768$ $R^2=0.9932$	متیلن آبی	پیتیوم اس‌پی

ثابت‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای که از معادلات برازش‌های خطی به دست می‌آید در جدول ۸-۳ آورده شده است.

جدول (۸-۳): ثابت‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم تمکین برای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی.

جاذب		ثابت سینتیک	مدل سینتیکی
پیتیوم اس‌پی	آتلیا بومباسینا		
۰/۰۹۱۶	۰/۰۴۶۰	$K_1(\text{min}^{-1})$	سینتیک شبه مرتبه اول
۴۷/۵۱۱۶	۵۱/۰۵۰۵	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۹۳۲	۰/۹۶۴۷	R^2	
۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۲۶	$K_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	سینتیک شبه مرتبه دوم
۵۹/۱۷۱۵	۸۸/۴۹۵۵	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۹۹۷	۰/۹۹۹۷	R^2	
۱/۳۴۸۸	۴/۵۲۵۴	$k_i(\text{mg}/(\text{l}\cdot\text{s}^{1/2}))$	سینتیک نفوذ درون ذره‌ای
۱۴۹/۳	۱۴۵/۴۱	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۲۱۹	۰/۹۳۹۱	R^2	

با استفاده از جدول‌های ۷-۳ و ۸-۳ مشخص می‌شود که جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. سازگاری

داده‌ها با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که نرخ محدود کردن واکنش ممکن است به دلیل یک فرآیند شیمیایی که شامل تبادل یونی و یا تشکیل کمپلکس بین جاذب و جذب شونده بوده است (Guler and Sarioglu., 2013).

۳-۵-۴- ترمودینامیک جذب سطحی رنگزا

پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر آنتالپی (ΔH°)، تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) را می‌توان با استفاده از تغییرات ثابت‌های تعادل که با درجه حرارت تغییر می‌کنند را به دست آورد. پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی با استفاده از روابط زیر به دست آمد (Kaynar et al., 2015).

$$\log k_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (۲-۳)$$

$$K_d = \frac{a}{1-a} \quad (۳-۳)$$

ΔS° بر حسب KJ/mol K و ΔH° بر حسب KJ/mol R، ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol K)، T دمای مطلق بر حسب کلون است. K_d ثابت تعادل و a درصد جذب آلاینده در زمان تعادل است. مقادیر ΔS° و ΔH° به ترتیب با استفاده از عرض از مبدأ و شیب رگرسیون خطی $\ln(K_d)$ در مقابل $1/T$ به دست می‌آید. انرژی آزاد گیبس فرآیند جذب هم از رابطه ۳-۴ به دست می‌آید.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (۴-۳)$$

پارامترهای ΔS° ، ΔH° و ΔG° فرآیند جذب رنگزا در جدول ۳-۹ آورده شده است.

جدول (۳-۹): پارامترهای ΔS° ، ΔH° و ΔG° فرآیند جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب-های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس پی.

ΔG°			ΔH°	ΔS°	جاذب
283 K°	293 K°	303 K°			
۱۹۶۷۸/۵۳۲	۲۰۰۰۳/۵۴۸	۲۰۳۲۸/۵۳۳	۱۰۴۸۱/۴۵۹۸	-۳۲/۴۹۸۵	آتلیا بومباسینا
-۹۵۳۹۶/۶۴۰	-۹۷۰۸۴/۲۹۹	-۹۸۷۷۱/۹۵۷	-۴۷۶۳۵/۸۹۴۴	۱۶۸/۷۶۵۸	پیتیوم اس پی

مقدار مثبت آنتالپی (ΔH°) نشان دهنده این است که واکنش گرماگیر است و ظرفیت جذب جاذب با درجه حرارت افزایش می یابد. مقدار مثبت آنتروپی (ΔS°) تصادفی بودن فرآیند جذب سطحی و ثبات جذب را نشان می دهد و هر چه درجه بی نظمی بالاتر باشد، آنتروپی بیشتر است. مقادیر منفی (ΔG°) طبیعت خود به خودی فرآیند جذب و مقادیر مثبت (ΔG°) عکس آن را نشان می دهد. در واکنش هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می کنند دما عامل تأثیرگذار است، در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین تر آنتالپی عامل غالب است.

۳-۵-۵- جذب سطحی آلاینده معدنی نیکل (II) بر روی نانوجاذب های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا

برای انجام آزمایش های جذب سطحی یون نیکل، نمک فلز مربوطه ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) را در آب مقطر حل کرده و با استفاده از رابطه ۳-۵، محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر آماده شده است. سپس با استفاده از رابطه ۳-۶ محلول های فلز با غلظت های مورد نیاز ساخته شده است.

$$\text{(عدد اتمی / جرم مولکولی)} \times 1000 = \text{میلی گرم نمک فلز} \quad (۵-۳)$$

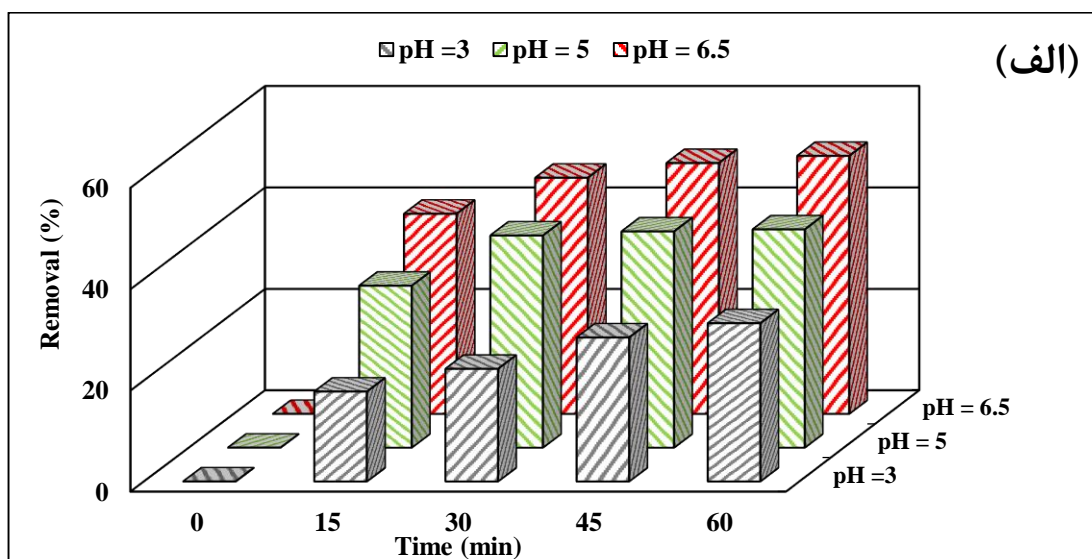
$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (۶-۳)$$

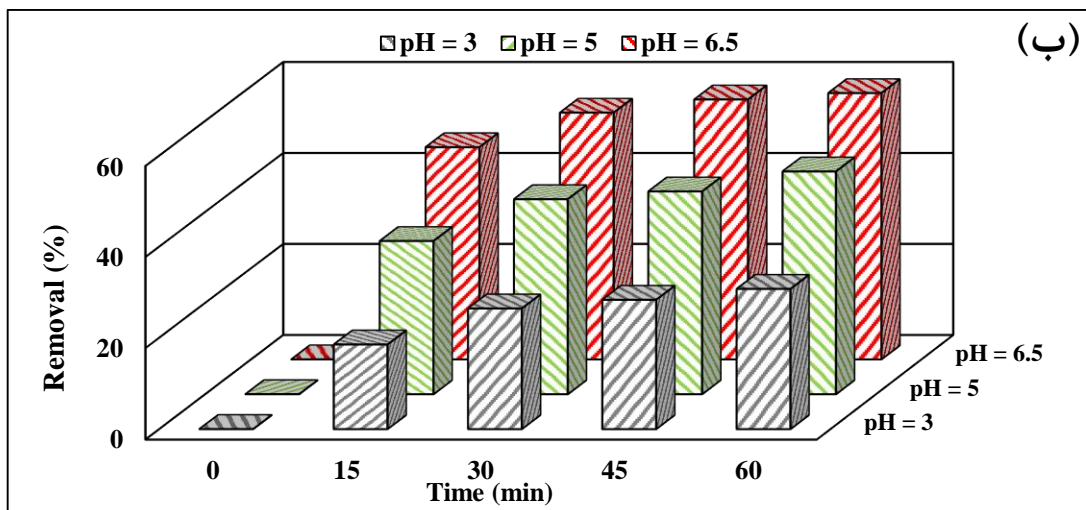
با توجه به رابطه ۳-۵ مشخص شد تا ابتدا مقدار ۴/۵۰۳ گرم از نمک فلز را در ۱۰۰۰ میلی گرم آب مقطر حل کرده تا محلول مادر آماده شود.

جذب فلز توسط ائومی ست پیتیوم اس پی و قارچ آتلیا بومباسینا در بشرهای ۱۵۰ میلی لیتری انجام شده است. هر آزمایش شامل آماده سازی محلول یون نیکل (II) ۱۰۰ میلی لیتری با یک غلظت اولیه و pH معین بود. در ادامه نانوجاذبها به محلول اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله برای مدت زمانی معین و در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شده است. بعد از گذشت مدت زمان ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه، نمونه‌هایی با حجم ۵ میلی لیتر برداشته و در دستگاه سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ دور دقیقه برای مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. غلظت فلز محلول به دست آمده با دستگاه جذب ائومی مدل Solaar SS تعیین شده است. درصد جذب با استفاده از رابطه ۱-۳ به دست آمد.

۳-۵-۱- بررسی تأثیر pH

به نظر می‌رسد pH مهم‌ترین پارامتر در فرآیند جذب با تأثیر بر شیمی محلول فلزات، فعالیت گروه‌های عاملی در زیست توده و رقابت یون‌های فلزی بوده است. برای تعیین pH بهینه محلول‌هایی با غلظت مشابه ۱۰ ppm و در مقادیر مختلف pH (۳، ۵ و ۶/۵) آماده شده است. در هر محلول مقدار ۰/۰۱ از هر نانوجاذب ریخته شده و تحت شرایط بالا و در دمای محیط آزمایش انجام گرفت. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل ۳-۱۰ آورده شده است.



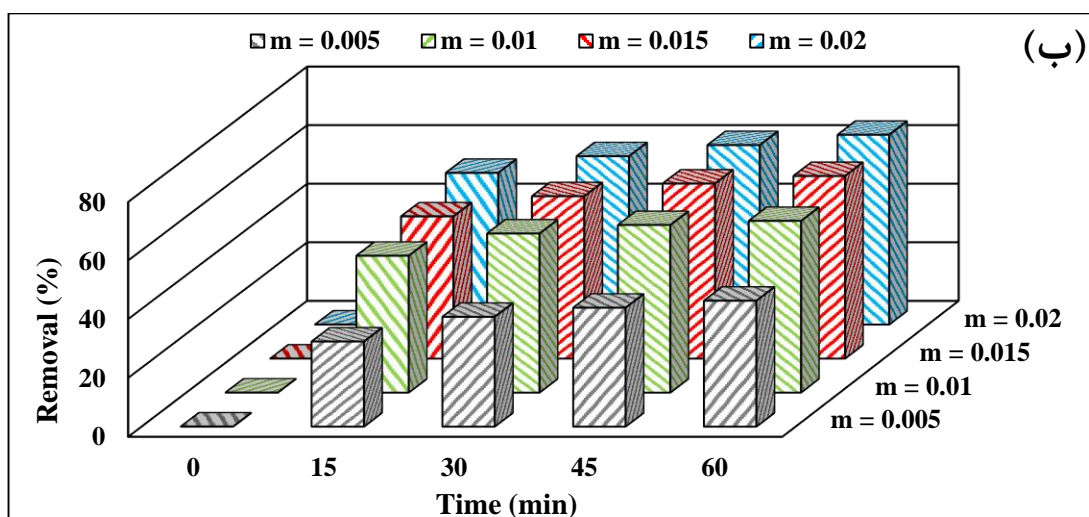
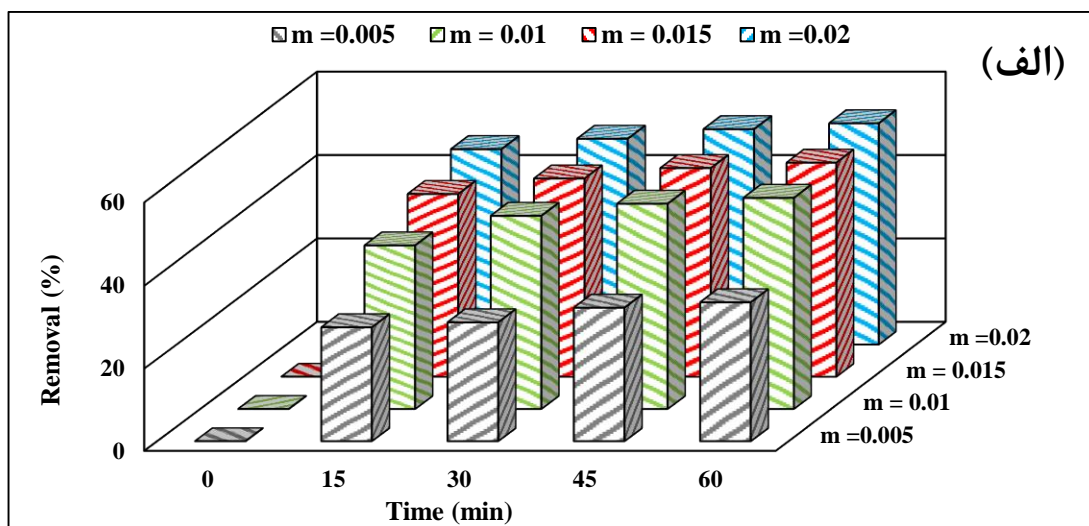


شکل (۳-۱۰): تأثیر pH بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

با افزایش مقدار pH، به دلیل در دسترس بودن گروه‌های باردار منفی در سطح جاذب راندمان جذب افزایش یافته است. در pH پایین بین یون‌های H^+ و یون فلزی برای اتصال به سطح جاذب رقابت به وجود می‌آید و در نتیجه میزان جذب فلز در pH پایین کم است. نتایج نشان داد که در pH ۶/۵ بالاترین مقدار جذب برای نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا به ترتیب ۵۰/۹ و ۵۸/۵ به دست می‌آید. که این موضوع ممکن است به دلیل منفی شدن بار سطحی جاذب و جذب یون نیکل (II) با بار مثبت بر روی آن بوده است.

۳-۵-۲- بررسی تأثیر مقدار جاذب

در این بخش تأثیر مقدار نانوجاذب‌های پیتیوم اس‌پی و آتلیا بومباسینا بر میزان جذب سطحی یون نیکل (II) بررسی شده است. برای این آزمایش‌ها محلول‌هایی با غلظت ۱۰ ppm و pH ۶/۵ آماده شده است و تأثیر مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم از نانوجاذب در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است.



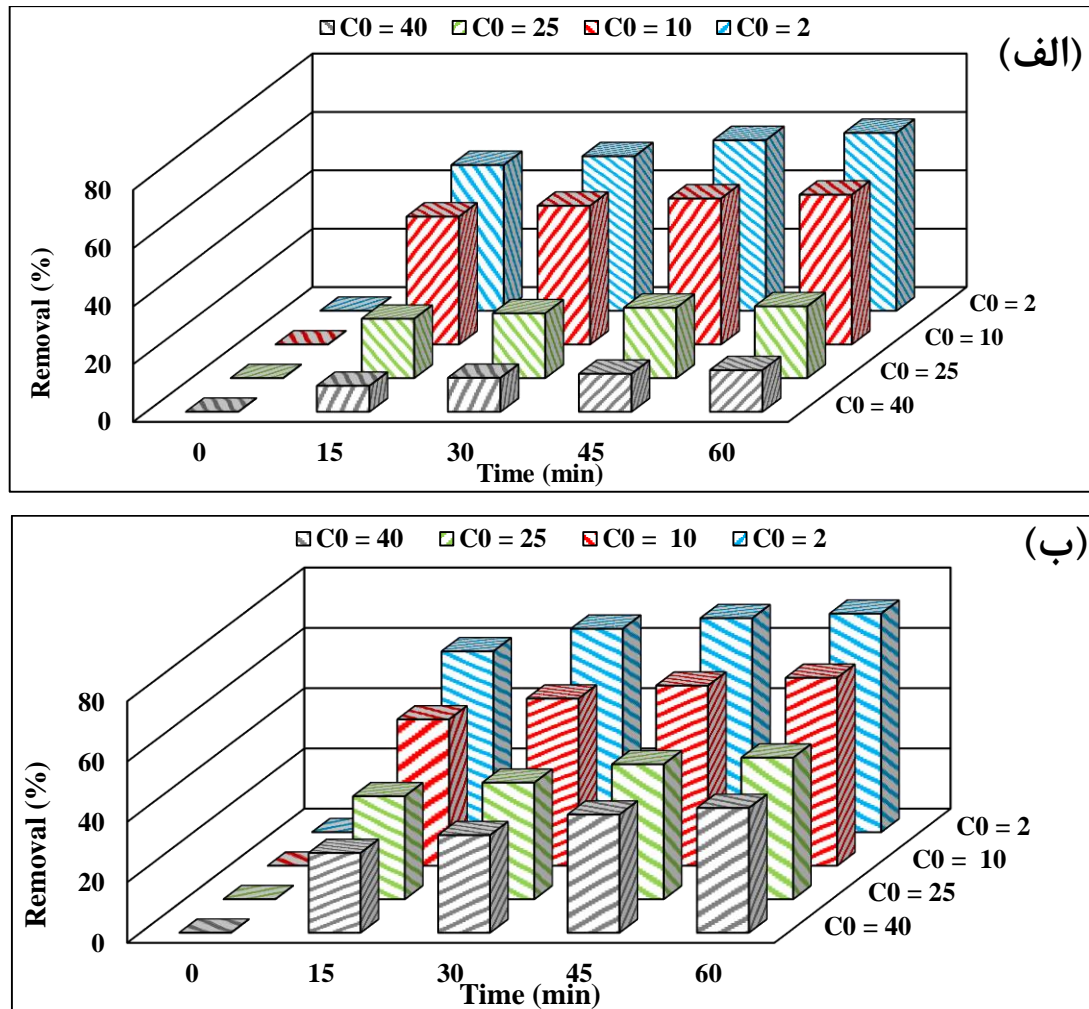
شکل (۳-۱۱): تأثیر مقدار جاذب بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیموم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

مقدار ۰/۰۱۵ گرم انتخاب شد زیرا بعد از آن درصد حذف افزایش چشمگیری نداشت. کارایی جذب یون نیکل (II) به دلیل افزایش نسبت سطح نانوجاذب به فلز بیشتر شده است. به دلیل بیشترین مقدار جذب برای ۰/۰۱۵ گرم نانوجاذب‌های پیتیموم اس پی و آتلیا بومباسینا ۵۱/۵ و ۶۲/۳ به دست آمد.

۳-۵-۵-۳- بررسی تأثیر غلظت اولیه

تأثیر غلظت اولیه بر فرآیند جذب سطحی یون نیکل (II) روی نانوجاذب‌های پیتیموم اس پی و آتلیا بومباسینا در pH ۶/۵، در دمای ۲۰°C و مقدار جاذب ۰/۰۱۵ گرم و غلظت‌های ۲، ۱۰، ۲۵ و ۴۰ ppm

بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۳-۱۲ آورده شده است. افزایش غلظت اولیه باعث کاهش جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا شده است.



شکل (۳-۱۲): تأثیر غلظت اولیه بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

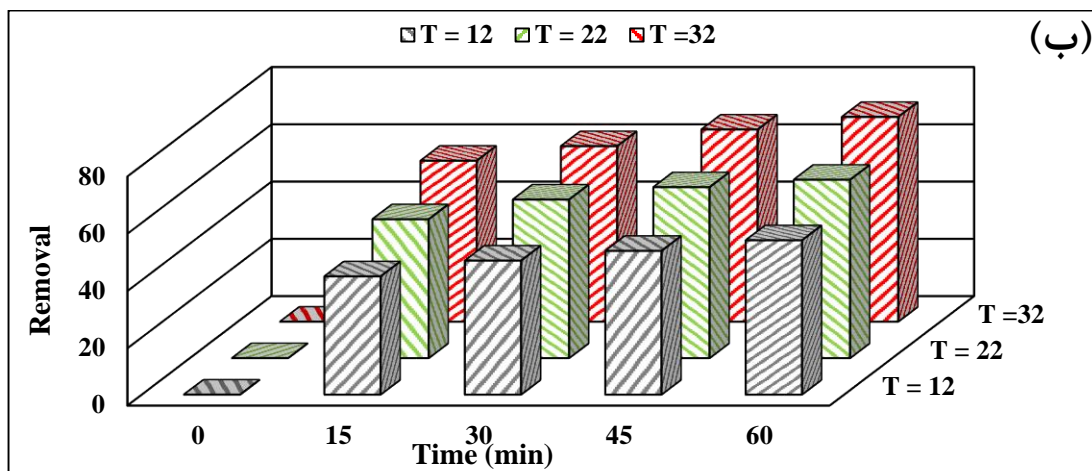
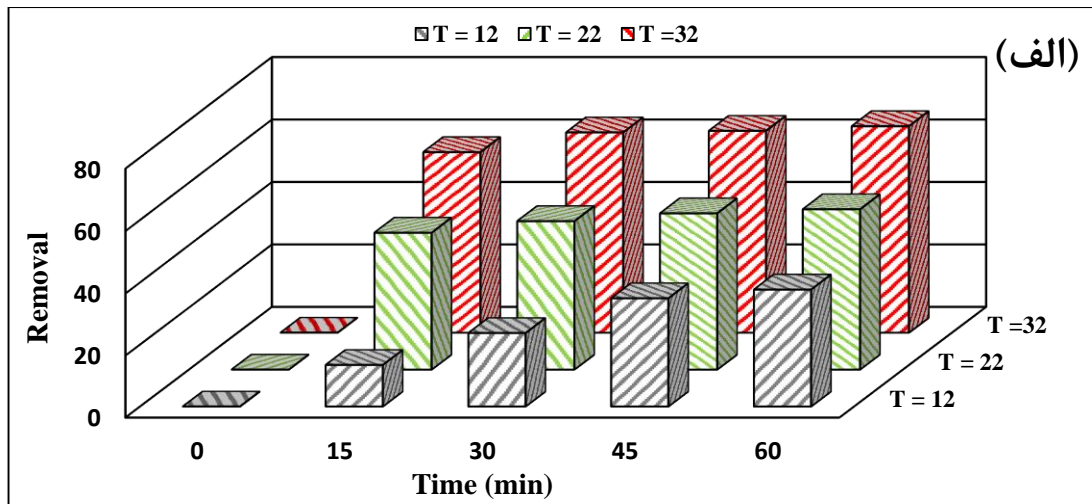
بالاترین مقدار جذب برای نانوجاذب‌های پیتیوم اس پی و آتلیا بومباسینا در غلظت ۲ ppm به ترتیب، ۶۱ و ۷۲/۵ به دست آمد. کاهش جذب سطحی با افزایش غلظت آلاینده با توجه به تعداد زیاد سایت‌های اتصال موجود در جاذب و نیروهای جذب قوی‌تر در محلول با غلظت پایین‌تر در مقایسه با محلول با غلظت بالاتر قابل توجیه است (Tanga et al., 2016).

۳-۵-۴- بررسی تأثیر دما بر جذب یون نیکل (II)

میزان تأثیر دما بر حذف یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و نانوجاذب پیتیوم

اسپی در pH ۶/۵، مقدار جاذب ۰/۰۱۵ گرم، غلظت ثابت ۱۰ ppm و در دماهای ۱۲، ۲۲ و ۳۲ درجه

سانتی‌گراد در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۳): تأثیر دما بر روی جذب یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های پیتیوم اسپی (الف)، آتلیا بومباسینا (ب).

بالاترین مقدار جذب برای نانوجاذب‌های پیتیوم اسپی و آتلیا بومباسینا در دمای ۳۲ درجه

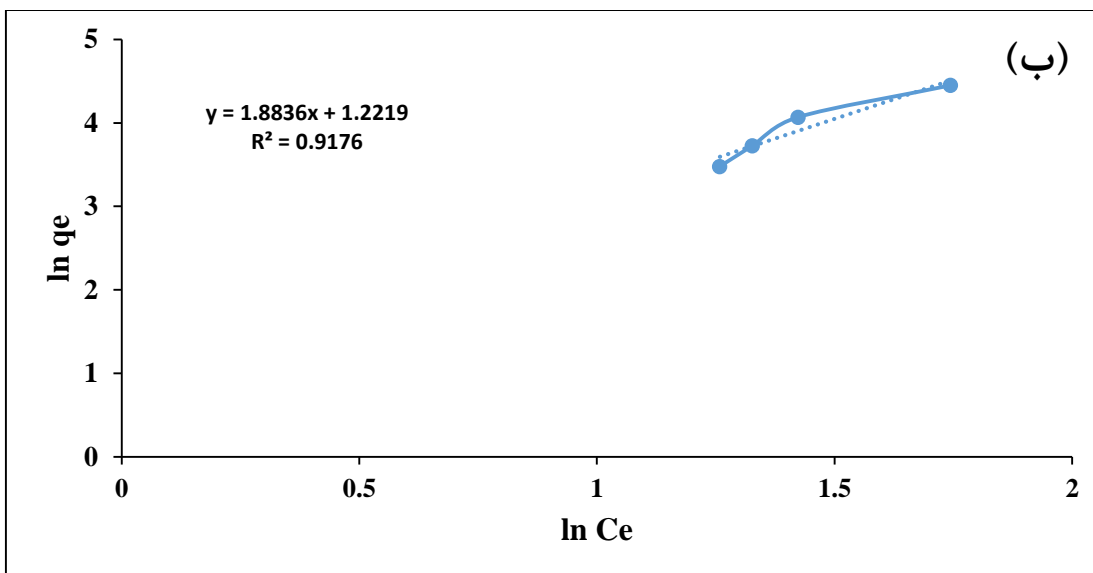
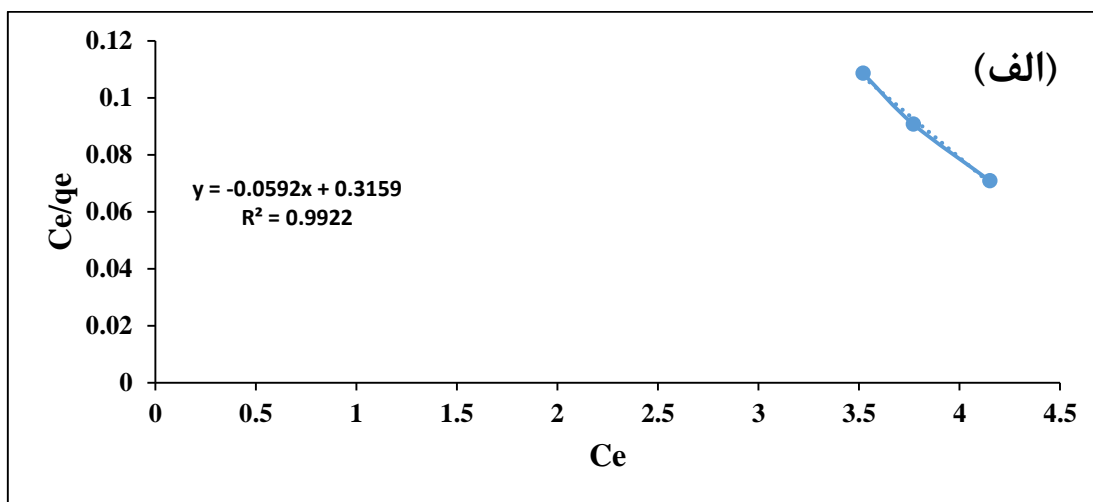
سانتی‌گراد به ترتیب، ۶۶/۲ و ۷۱/۵ به دست آمد. نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که

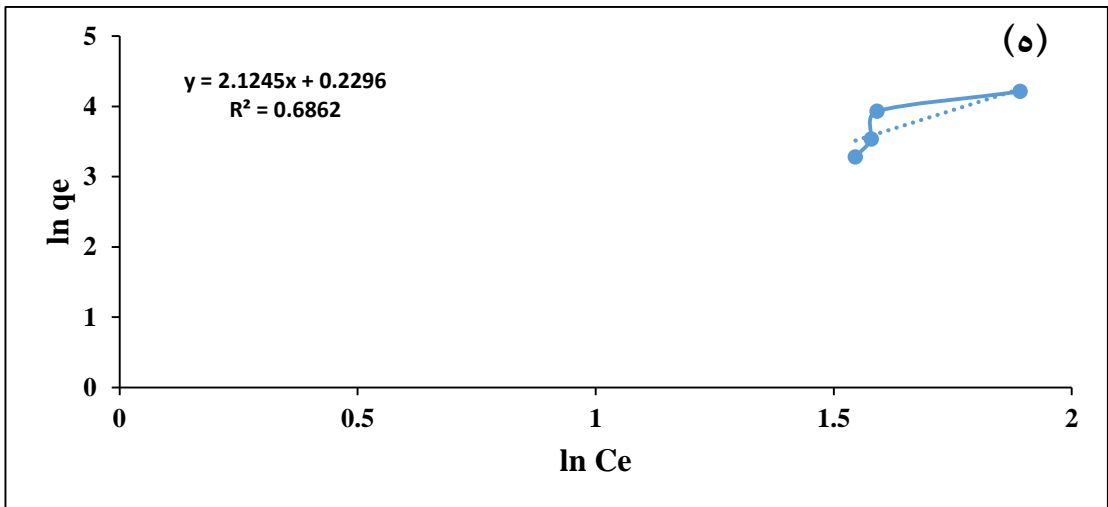
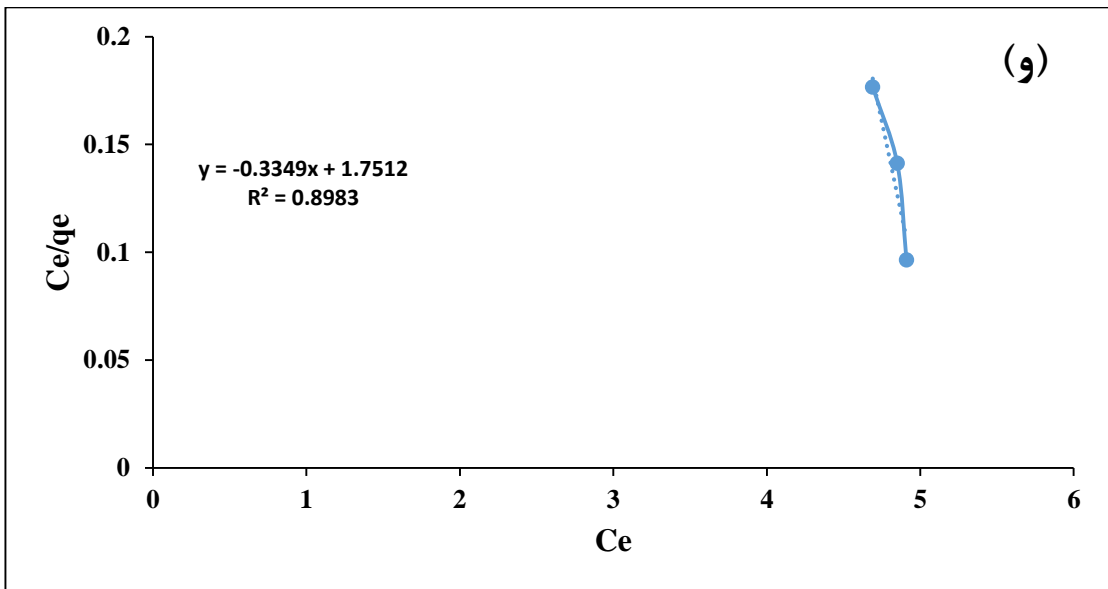
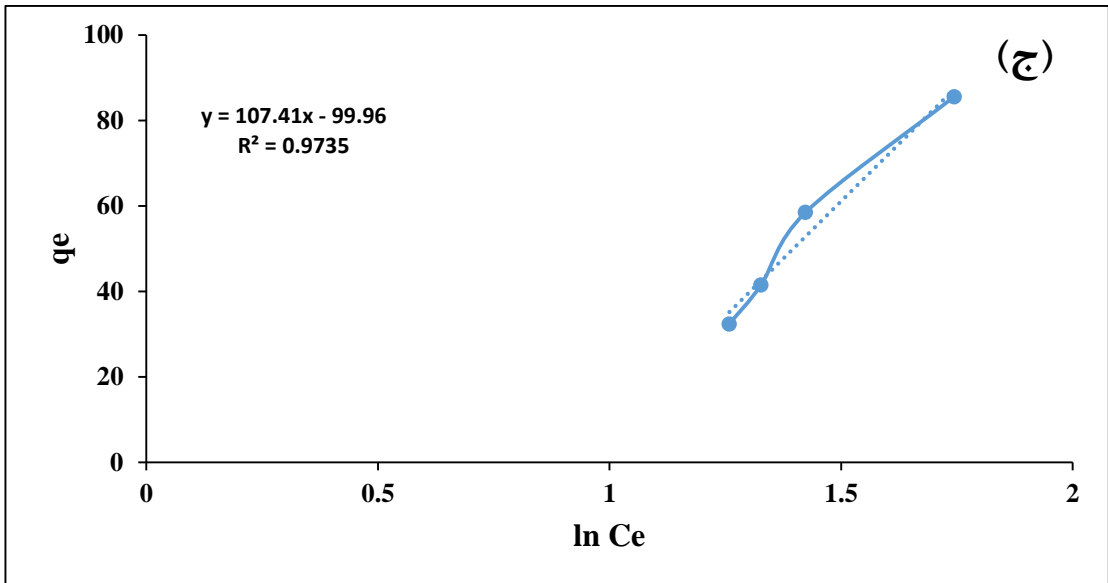
افزایش دما موجب افزایش جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و نانوجاذب

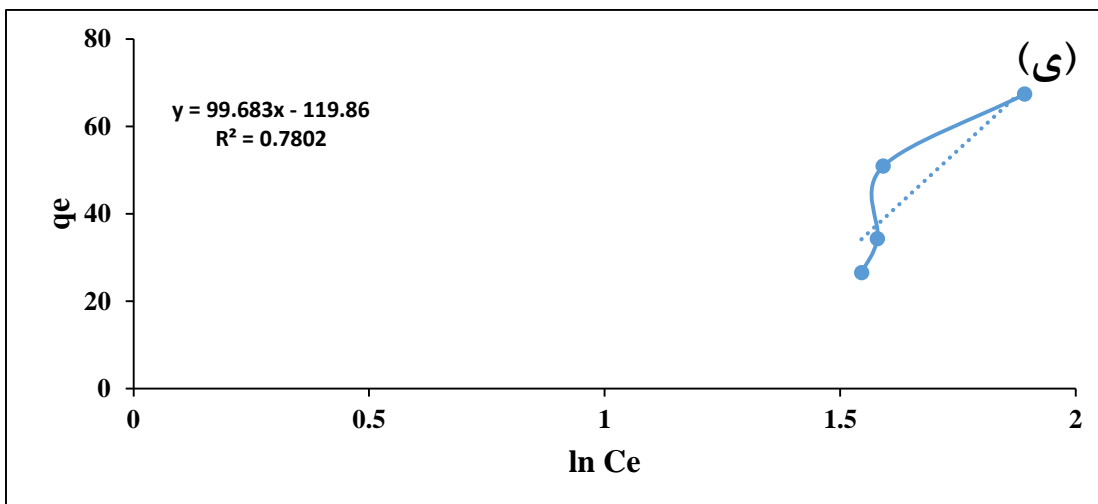
پیتیوم اسپی شده است.

۳-۵-۶- ایزوترم جذب سطحی یون نیکل (II)

در این بخش نتایج مربوط به ایزوترم‌های جذب یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم‌اس‌پی و آتلیا بومباسینا بیان شده است. مطالب و معادلات ایزوترم مانند بخش رنگزا است. در شکل ۳-۱۴ ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های پیتیوم‌اس‌پی و آتلیا بومباسینا آورده شده است.







شکل (۳-۱۴): ایزوترم‌های لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و ایزوترم‌های لانگمویر (و)، فروندلیچ (ه) و تمکین (ی) بر روی نانوجاذب پیتیوم اس پی.

برازش خطی ایزوترم‌های مربوط به شکل ۳-۱۳ در جدول ۳-۱۰ آورده شده است.

جدول (۳-۱۰): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس پی.

برازش خطی و ضرایب همبستگی			فلز	جاذب
تمکین	فروندلیچ	لانگمویر		
$y=107.41x-99.96$ $R^2=0.9735$	$y=1.8836x+1.2219$ $R^2=0.9176$	$y=-0.0592x+0.3159$ $R^2=0.9922$	نیکل (II)	آتلیا بومباسینا
$y=99.683x-119.86$ $R^2=0.7802$	$y=2.1245x+0.2296$ $R^2=0.6862$	$y=-0.3349x+1.7512$ $R^2=0.8983$	نیکل (II)	پیتیوم اس پی

ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۳-۱۱ آورده شده است.

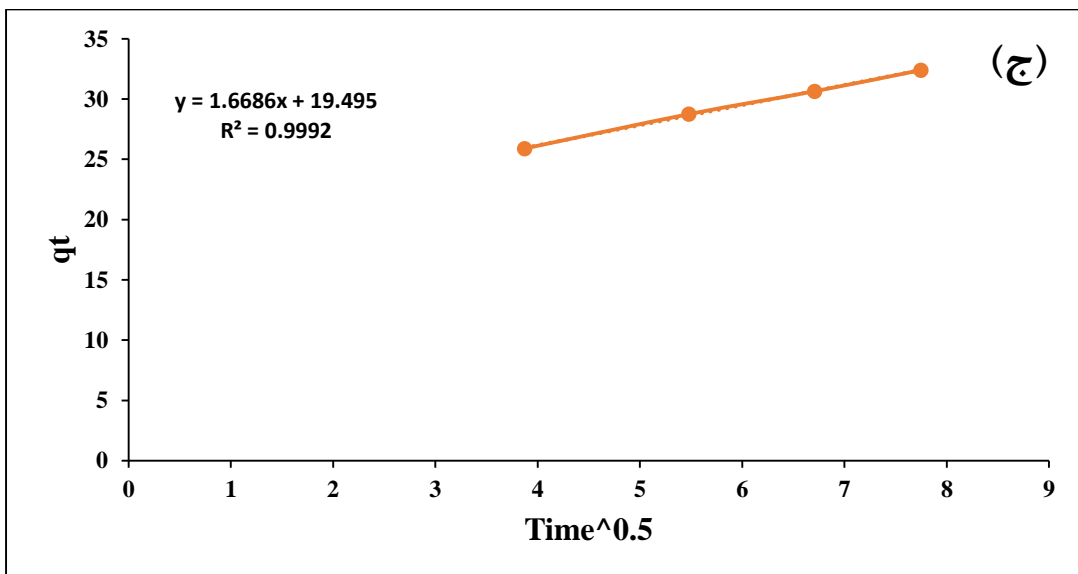
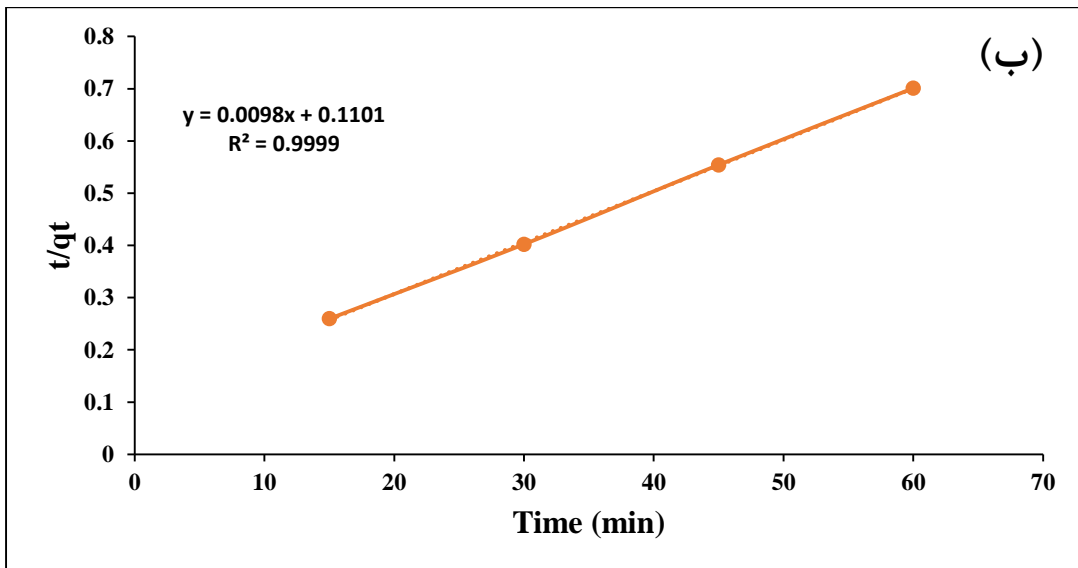
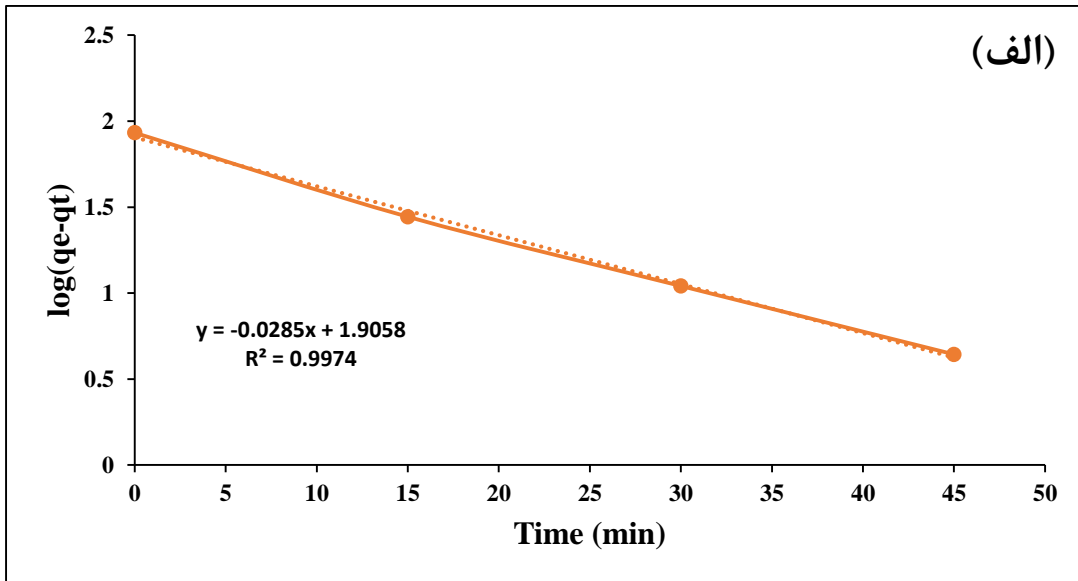
جدول (۳-۱۱): ضرایب ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی.

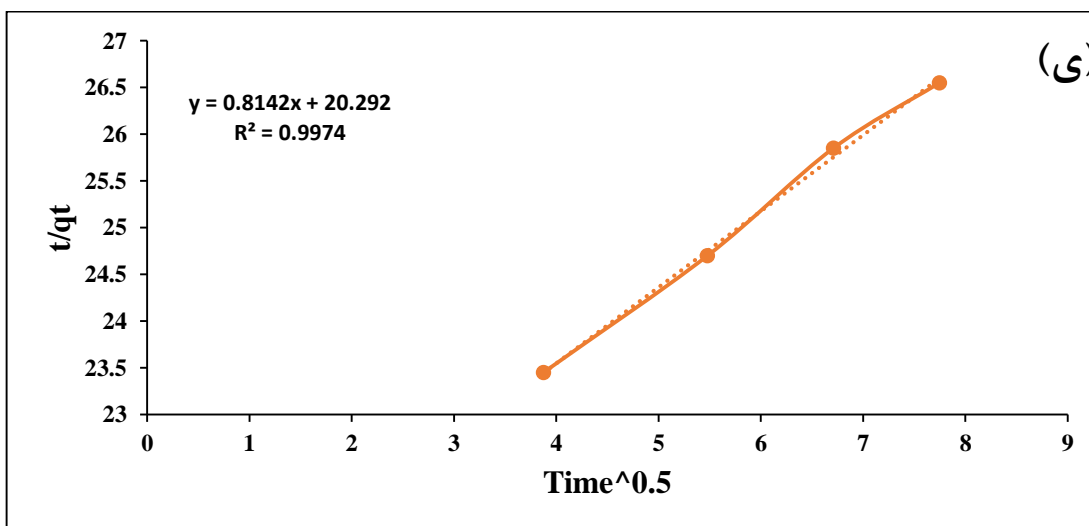
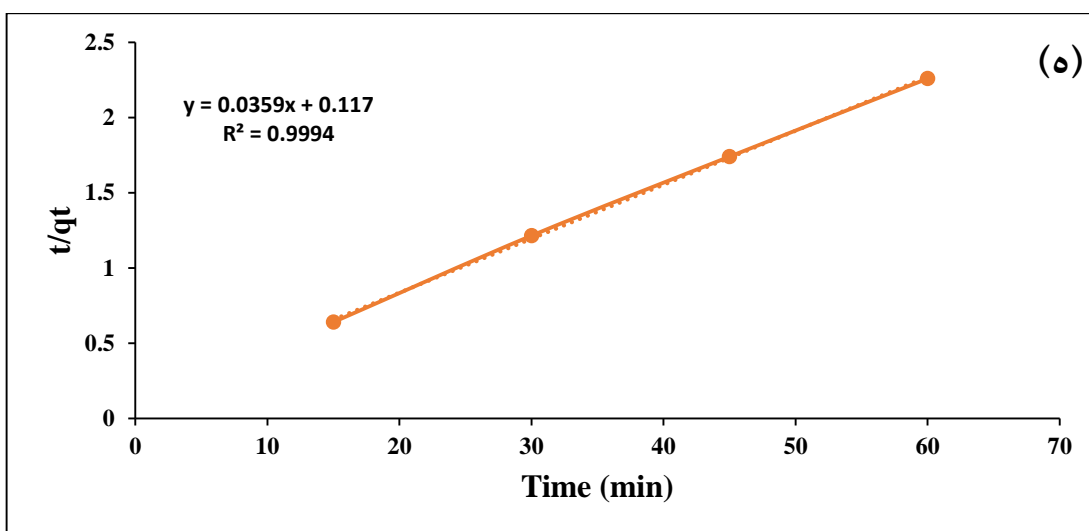
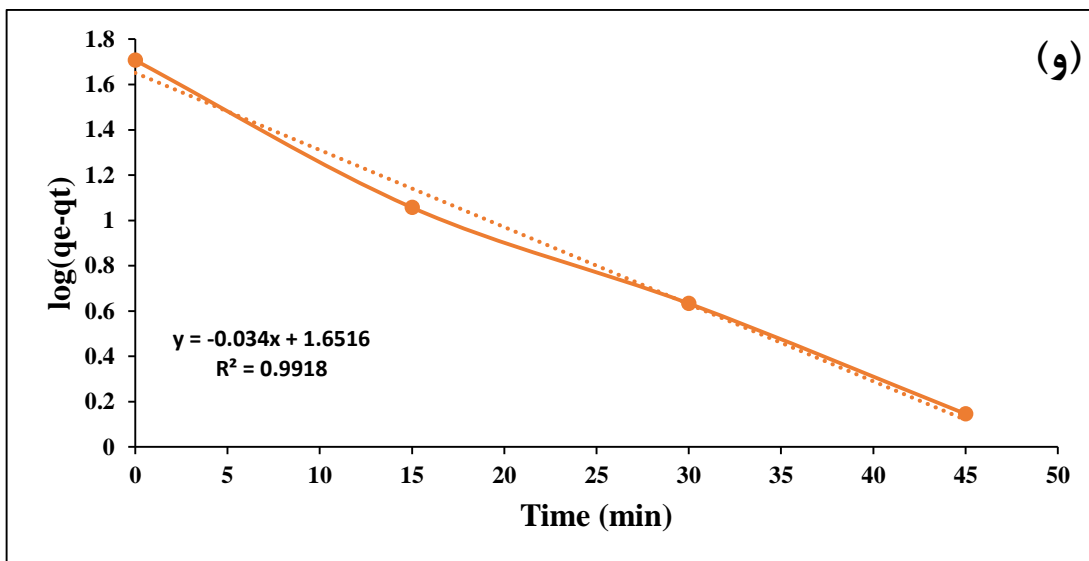
جاذب		ثابت ایزوترم	مدل ایزوترم
پیتیوم اس‌پی	آتلیا بومباسینا		
۲/۹۸۵	۱۶/۸۹۱	Q_m	لانگمویر
۰/۱۹۱۲۴	۰/۱۸۷۴۱	K_L	
۰/۸۹۸۳	۰/۹۹۲۲	R^2	
۱/۲۵۸۰۹	۳/۳۹۳۶۲	K_F	فروندلیچ
۲/۱۲۴۵	۱/۸۸۳۶	$1/n$	
۰/۶۸۶۲	۰/۹۱۷۶	R^2	
۹۹/۶۸۳	۱۰۷/۴۱	B	تمکین
۱/۲۰۲۴	۲/۵۳۶۱	K_t	
۰/۷۸۰۲	۰/۹۷۳۵	R^2	

با نتیجه‌گیری از جدول‌های ۳-۱۰ و ۳-۱۱، مشخص می‌شود فرآیند جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

۳-۵-۷- سینتیک جذب سطحی یون نیکل (II)

سرعت جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی با استفاده از سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای جذب سطحی یون نیکل (II) در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است با توجه به معادلات جدول ۳-۶ برازش خطی سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای مربوط به جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی در جدول ۳-۱۲ آورده شده است.





شکل (۳-۱۵): سنتیک شبه مرتبه اول (الف)، شبه مرتبه اول (ب) و نفوذ درون ذره‌ای (ج) جذب سطحی یون نیکل(II) بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و سنتیک شبه مرتبه اول (و)، شبه مرتبه اول (ه) و نفوذ درون ذره‌ای (ی) بر روی نانوجاذب پیتیوم اس‌پی.

جدول (۳-۱۲): معادله برازش خطی و ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌های جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس پی.

بrazش خطی و ضرایب همبستگی			فلز	جاذب
سینتیک نفوذ درون ذره‌ای	سینتیک شبه مرتبه دوم	سینتیک شبه مرتبه اول		
$y=1.6686x+19.495$ $R^2=0.9992$	$y=0.0089x+0.1101$ $R^2=0.9999$	$y=-0.02x+1.9058$ $R^2=0.9974$	نیکل (II)	آتلیا بومباسینا
$y=0.8142x+20292$ $R^2=0.9974$	$y=0.0359x+0.117$ $R^2=0.9994$	$y=-0.034x+1.6516$ $R^2=0.9918$	نیکل (II)	پیتیوم اس پی

ثابت‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای که از معادلات برازش‌های خطی به دست می‌آید در جدول ۳-۱۳ آورده شده است.

جدول (۳-۱۳): ثابت‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس پی.

جاذب		ثابت سینتیک	مدل سینتیکی
پیتیوم اس پی	آتلیا بومباسینا		
۰/۰۷۸۳	۰/۰۶۵۶	$K_1(\text{min}^{-1})$	سینتیک شبه مرتبه اول
۴۴/۸۳۳	۸۰/۵۰۰۷	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۹۱۸	۰/۹۹۷۴	R^2	
۰/۰۰۷۲۸	۰/۰۰۰۸۷	$K_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	سینتیک شبه مرتبه دوم
۲۷/۸۵۵۱	۱۰۲/۰۴۰۸	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۹۹۴	۰/۹۹۹۹	R^2	
۰/۸۱۴۲	۱/۶۶۸۶	$k_i(\text{mg}/(\text{l}\cdot\text{s}^{1/2}))$	سینتیک نفوذ درون ذره‌ای
۲۰/۲۹۲	۱۹/۴۹۵	$q_e(\text{mg/g})$	
۰/۹۹۷۴	۰/۹۹۹۲	R^2	

با استفاده از جدول‌های ۳-۱۲ و ۳-۱۳ مشخص می‌شود که جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس پی از سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای تبعیت می‌کند.

۳-۵-۸- ترمودینامیک جذب سطحی یون نیکل (II)

پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییر آنتالپی (ΔH°)، تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) برای جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی مشخص شد.

پارامترهای ΔS° ، ΔH° و ΔG° فرآیند جذب یون نیکل (II) در جدول ۳-۱۴ آورده شده است.

جدول (۳-۱۴): پارامترهای ΔS° ، ΔH° و ΔG° فرآیند جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا، پیتیوم اس‌پی.

ΔG°			ΔH°	ΔS°	جذب
285 K°	295 K°	305 K°			
-۵۷۳۵۶/۴۶۸	-۵۶۳۷۸/۹۹۲	-۵۵۴۰۱/۵۱۶	-۲۷۵۴۳/۴۵۰۶	۹۷/۷۴۷۶	آتلیا بومباسینا
-۸۶۴۶۶/۱۷۱	-۸۵۰۲۱/۶۹۷	-۸۳۵۷۷/۲۲۳	-۴۲۴۰۹/۷۱۴	۱۴۴/۴۴۷۴	پیتیوم اس‌پی

مقدار منفی آنتالپی (ΔH°) نشان دهنده این است که واکنش گرمازا است و مقدار مثبت آنتروپی (ΔS°) تصادفی بودن فرآیند جذب سطحی و ثبات جذب را نشان می‌دهد. مقادیر منفی (ΔG°) طبیعت خود به خودی فرآیند جذب و مقادیر مثبت (ΔG°) عکس آن را نشان می‌دهد. در واکنش‌هایی که دو عامل آنتالپی و آنتروپی در جهت عکس هم عمل می‌کنند دما عامل تأثیرگذار است، در دماهای بالاتر آنتروپی عامل غالب و در دماهای پایین‌تر آنتالپی عامل غالب است.

فصل چهارم

نتیجه‌گیری، جمع‌بندی و پیشنهادها

۴-۱- نتایج آنالیزهای نانوجاذب‌ها

نتایج حاصل از آنالیزهای SEM، IR، XRD و XRF نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اسپی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و شامل موارد زیر بوده است.

• SEM

تصاویر SEM ابعاد نانوجاذب‌ها در حدود ۱۰۰ نانومتر بوده است. همچنین ساختاری بی‌شکل و توده‌ای در تصاویر مشهود است.

• IR

با توجه به طیف IR مشخص شد گروه‌های OH- به عنوان عامل جذب کننده آلاینده‌های محلول می‌توان در نظر گرفت.

• CNHS

آنالیز CNHS، مشخص کرد که کربن ۴۳/۱۱ درصد نانوجاذب پیتیوم اسپی و ۴۰/۱۵ درصد نانوجاذب آتلیا بومباسینا را تشکیل می‌دهد.

• XRF و XRD

ترکیب‌های اصلی مشخص شده در این آنالیزها به ترتیب برای پیتیوم اسپی CuO ، P_2O_5 و ZnO و آتلیا بومباسینا K_2O ، P_2O_5 و CaO بوده است.

۴-۲- نتایج جذب سطحی رنگزا

تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب و دما بر روی جذب سطحی رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اسپی بررسی شد و شامل موارد زیر بوده است:

- مشخص شد pH بهینه برای جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا ۵/۷۵ و برای پیتیوم اسپی ۱۰ بوده است.

- با افزایش غلظت اولیه رنگزا میزان جذب سطحی بر روی نانوجاذب‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع کاهش نسبت سطح جاذب به رنگزا است.
- نتایج نشان داد که افزایش مقدار نانوجاذب از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۰۷ باعث بیشتر شدن مقدار جذب شده است. نتیجه به دست آمده برای هر دو جاذب است.
- بالاترین جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا در دمای محیط به دست آمد و افزایش و کاهش دما باعث کاهش میزان جذب شده است. جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب پیتیوم اس‌پی با افزایش دما افزایش گرفته است.
- نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیکی جذب سطحی رنگزای متیلن آبی توسط نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی شامل موارد زیر است:
- فرآیند جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی از ایزوترم مدل لانگمویر پیروی می‌کند.
- جذب سطحی رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. سازگاری داده‌ها با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که نرخ محدود کردن واکنش ممکن است به دلیل یک فرآیند شیمیایی که شامل تبادل یونی و یا تشکیل کمپلکس بین جاذب و جذب شونده بوده است.
- واکنش جذب رنگزا از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ΔH° ، ΔS° و ΔG° با توجه به درصد حذف در هر دما محاسبه شدند. واکنش جذب رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب آتلیا بومباسینا به دلیل مقدار مثبت ΔG° و ΔH° غیرخود به خودی و گرماگیر و واکنش جذب رنگزای متیلن آبی بر روی نانوجاذب پیتیوم اس‌پی به دلیل مقدار منفی ΔG° و ΔH° خود به خودی و گرمازا بوده است.

۳-۴- نتایج جذب سطحی یون نیکل (II)

تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه، مقدار جاذب و دما بر روی جذب سطحی یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی بررسی شد و شامل موارد زیر بوده است:

- مشخص شد pH بهینه برای جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و برای پیتیوم اس‌پی ۶/۵ بوده است.
 - با افزایش غلظت اولیه یون نیکل (II) میزان جذب سطحی بر روی نانوجاذب‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع کاهش نسبت سطح جاذب به رنگزا است.
 - نتایج نشان داد که افزایش مقدار نانوجاذب از ۰/۰۵ به ۰/۰۲ باعث بیشتر شدن مقدار جذب شده است. نتیجه به دست آمده برای هر دو جاذب است.
 - جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی با افزایش دما افزایش یافته است.
- نتایج حاصل از مطالعه ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیکی جذب سطحی یون نیکل (II) توسط نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی شامل موارد زیر است:
- فرآیند جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی از ایزوترم مدل لانگمویر پیروی می‌کند.
 - جذب سطحی یون نیکل (II) بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت دارد. سازگاری داده‌ها با مدل جنبشی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که نرخ محدود کردن واکنش ممکن است به دلیل یک فرآیند شیمیایی که شامل تبادل یونی و یا تشکیل کمپلکس بین جاذب و جذب شونده بوده است.
 - واکنش جذب سطحی یون نیکل (II) از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر ΔH° ، ΔS° و ΔG° با توجه به درصد حذف در هر دما محاسبه شدند. واکنش جذب یون نیکل (II) بر روی

نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی به دلیل مقدار منفی انرژی آزاد گیبس و ΔH° خود به خودی و گرمازا بوده است.

۴-۴- جمع‌بندی

از مطالعه حاضر چنین نتیجه‌گیری می‌شود که قارچ آتلیا بومباسینا و ائومی ست پیتیوم اس‌پی می‌تواند به نحوی موثر و کارآمد جهت حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پساب‌های معدنی مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به هزینه پایین و تهیه آسان بایوجاذب‌ها و همچنین امکان بازیابی جاذب‌ها، استفاده از آنها مقرون به صرفه بوده است. استفاده از این بایوجاذب‌ها کمک زیادی به حفظ محیط زیست می‌کند.

۴-۵- پیشنهادها

در انتها مواردی که می‌توان به پیشنهاد ارائه کرد بیان می‌شود:

- پیشنهاد می‌شود قابلیت حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پساب‌های آلوده در سیستم پیوسته مورد مطالعه قرار گیرد.
- امکان استفاده از نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی در حذف آلاینده‌های آلی دیگر مانند رنگزای مالکیت سبز و کریستال ویولت.
- مطالعه پتانسیل جایگزینی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی با کربن فعال مورد مطالعه قرار گیرد.
- بررسی قابلیت بازیابی فلزات سنگین جذب شده بر روی نانوجاذب‌های آتلیا بومباسینا و پیتیوم اس‌پی.

منابع

- چوپانی م ح، (۱۳۸۸) "آلاینده‌های زیست محیطی و حفاظت از محیط زیست" چاپ اول، انتشارات چاپخانه شرکت ملی گاز ایران، تهران.
- عرفان منش م و افیونی م، (۱۳۹۳) "آلودگی محیط زیست (آب، خاک و هوا)" چاپ دهم، انتشارات ارکان دانش، اصفهان.
- قادری ر و پرمیراد م، (۱۳۹۳) "آشنایی با انواع آلاینده‌های منابع آبی و اثرات آنها" اولین همایش ملی محیط زیست دانشگاه پیام نور، صفحه ۱.
- دولتی ارده‌جانی ف، شفائی تنکابنی ض، میرحبیبی ع و بدیعی خ، (۱۳۸۴) "بیوتکنولوژی، ژئوشیمی زیست محیطی و مدیریت پسابها، جلد اول: پسابهای معدنی" چاپ اول، پژوهشکده صنایع رنگ ایران، تهران.
- Abdallah R. and Taha S. (2012) "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigatus*" **Chemical Engineering Journal**. 195–196, 69–76.
- Acemioğlu B., Kertmen M., Digrak M. and Alma M. H. (2010) "Use of *Aspergillus wentii* for biosorption of methylene blue from aqueous solution" **African Journal of Biotechnology**. Vol. 9(6), pp. 874-881.
- Ahalya N., Ramachandra T.V. and Kanamadi R.D. (2003) "Biosorption of Heavy Metals" **Journal of Chemistry and Environment**. Vol. 7, pp. 71-79.
- Ahmad A.A.L. Hameed B.H. and Ahmad a.a.L. (2009) "Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study," **Journal Hazard Mater.**, vol. 170, no. 2-3, pp. 612-619.
- Ahmad Khan M and Ghouri A.M. (2011) "Environmental Pollution: It's Effects on life and it's remedies" **International Refereed Research Journal**. 11, 276-285.
- Al-Jawhari I.F.H. (2015) "Decolorization of Methylene Blue and Crystal Violet by Some Filamentous Fungi" **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**. Vol. 3, No. 2, 62-65.
- Aksua Z. gulb S.E and Dönmezb G. (2010) "Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties" **Chemical Engineering Journal**. 158, 474–481.
- Alkorta I., Hernandez-Allica J., Becerril J. M., Amezaga I., Albizu I. and Garbasu C. (2004) "Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic" **Rev Environ Sci Biotechnol**. Vol. 3, pp. 71-90.
- Almeida E.J.R and Corso C.R. (2014) "Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*" **Chemosphere**. 112, 317–322.
- Ananasekaran S, Palanivel R and Pappu S. (2015) "Adsorption of Methylene Blue, Bromophenol Blue and Coomassie Brilliant Blue by α -chitin nanoparticles" **Journal of Advanced Research**.

- Arshadi M. (2015) "Adsorptive removal of an organic dye from aqueous solution with a nano-organometallic: Kinetic, thermodynamic and mechanism" **Journal of Molecular Liquids**. 211, 899–908.
- Arunarani A., Chandran P., Ranganathan B.V., Vasanthi N.S. and Sudheer Khan S. (2013) "Bioremoval of Basic Violet 3 and Acid Blue 93 by *Pseudomonas putida* and its adsorption isotherms and kinetics" **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 102, 379–384.
- Balarak D, Mahdavi Y, Gharibi F and Sadeghi S. (2014) "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using canola biomass: Isotherms and kinetics studies" **J Adv Environ Health Res**. Vol. 2, No. 4, 234-241.
- Bayramoglu G., Celik G. and Arica M. Y. (2006) "Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerochaete chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies" **Journal of Hazardous Materials**. B137, 1689–1697.
- Boraphech P. and Thiravetyan P. (2014) "Trimethylamine (fishy odor) adsorption by biomaterials: effect of fatty acids, alkanes, and aromatic compounds in waxes" **Journal of Hazardous Materials**.
- Carris L.M. Little C.R. and Stiles C.M. (2012) "Introduction to Fungi" **The Plant Health Instructor**.
- Chojnacka k. (2010) "Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical" **Journal of Environment International**. Vol 36, pp. 299-307.
- Cima F. (2011) "Tin: Environmental Pollution and Health Effects" **Journal of Encyclopedia of Environmental Health**. Vol. 21, pp. 351-359.
- Couto S. R. (2009) "Dye removal by immobilised fungi" **Biotechnology Advances**. 27, 227–235.
- Daneshvar E., Kousha M., Sohrabi M. S., Khataee A. and Converti A. (2012) "Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies" **Chemical Engineering Journal**. 195–196, 297–306.
- Ding C, Cheng W, Suna Y and Wang X. (2015) "Novel fungus-Fe₃O₄ bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the removal of radionuclides" **Journal of Hazardous Materials**. 295, 127–137.
- Dotto G.L., Cadaval T.R.S. and Pinto L.A.A. (2012) "Use of *Spirulina platensis* micro and nanoparticles for the removal synthetic dyes from aqueous solutions by biosorption" **Process Biochemistry**. 47, 1335–1343.
- Du L., Wang B., Li G., Wang S., Crowley D. E. and Zhao Y. (2012) "Biosorption of the metal-complex dye Acid Black 172 by live and heat-treated biomass of *Pseudomonas* sp. strain DY1: Kinetics and sorption mechanisms" **Journal of Hazardous Materials**. 205–206, 47–54.
- El-Ashtouky E., Amin K. and Abdelwahab O. (2008) "Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent." **Journal of Desalination** .vol. 223, pp. 162–173.
- El-Bindary A.A, El-Sonbati A.Z, Al-Sarawy A.A, Mohamed Kh.S and Farid M.A. (2014) "Adsorption and thermodynamic studies of hazardous azocoumarin dye from an aqueous solution onto low cost rice straw based carbons" **Journal of Molecular Liquids**. 199, 71–78.
- Equeenuddin Sk. Md., Tripathy S., Sahoo P.K. and Panigrahi M.K. (2009) "Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage pollution at Makum Coalfield India, Accepted Manuscript" **Geochem. Explo.**, 4, pp1.

- Espinosa-Ortiz E.J, Rene E.R, Pakshirajan K, Hullebusch E.D.V and Lens P.N.L. (2015) “Fungal pelleted reactors in wastewater treatment: Applications and perspectives” **Chemical Engineering Journal**. 283, 553–571.
- Fan H., Yang J., Gao T. and Yuan H. (2012) “Removal of a low-molecular basic dye (Azure Blue) from aqueous solutions by a native biomass of a newly isolated *Cladosporium* sp.: Kinetics, equilibrium and biosorption simulation” **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 43, 386–392.
- Fang F., Lingtao K. and Jiarui H. (2014) “Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite” **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 270, pp. 1-10.
- Fu F. and Wang Q. (2011) "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," **Journal Environ Manage.**, vol. 92, no. 3, pp. 407-418.
- Gil A. Assis F.C.C. Albeniz S and Korili S.A. (2011) “Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays” **Chemical Engineering Journal**. 168(3), 1032-40.
- Goyal A., Sanghi R., Misra A.K. and Shukla J.B. (2013) “A modeling study on the role of fungi in removing inorganic pollutants” **Mathematical Biosciences**. 244, 116–124.
- Guler U.A and Sarioglu M. (2013) “Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling” **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 1, 369–377.
- Gupta V.K. and Suhas, (2009) "Application of low-cost Δ Sorbents for dye removal - A review," **Journal Environ Manage.**, vol. 90, no. 8, pp. 2313-2342.
- Hameed B.H. Mahmoud D.K and Ahmad A.L. (2008) “Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste” **Journal Hazard Mater**. 158:499–506.
- Hameed B.H. Mahmoud D.K. Ahmad, A.L. (2008) “Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost Δ Sorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste” **Journal Hazard Mater**. 158. 65e72.
- Homei A. (2008) “Specialization and medical mycology in the US, Britain and Japan” *Stud. Hist. Phil. Biol. & Biomed*, 39, 80-92.
- Hussein H., Ibrahim S. F., Kandeel K. and Moawad H. (2004) “Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp.” **Electronic Journal of Biotechnology**. Vol.7, No.1,pp. 38-46.
- Hussein H, Ibrahim S.F, Kandeel K, Moawad H. (2004) “Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp” **Electronic Journal of Biotechnology**. Vol. 7, no. 1, 38-46.
- Javadian H., Ghorbani F., Tayebi H. and Hosseini Asl S. (2013) “Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies” **Arabian Journal of Chemistry**.
- Jinlong Y., Guixiang Q. and Cheng D. (2013) “Effects of the Combined Pollution of Lead and Cadmium on Soil Urease Activity and Nitrification” **Journal of Procedia Environmental Sciences**. Vol. 18, pp. 78-83.
- Kabbout R and Taha S. (2014) “Biodecolorization of textile dye effluent by biosorption on fungal biomass materials” **Physics Procedia**. 55, 437 – 444.
- Kapoor A, Viraraghavana T., Cullimore D. R. (1999) “Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*” **Bioresource Technology**. 70, 95-104.
- Kapoor A. and Viraraghavan T. (1995) “Fungal Biosorption - An Alternative Treatment Option For Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review” **Bioresource Technology**. 53, 195-206.

- Kapoor A. and Viraraghavan T. (1997) "Removal Of Heavy Metals From Aqueous Solutions Using Immobilized Fungal Biomass In Continuous Mode" **Water Research**. Vol. 32, No. 6, pp. 1968-1977.
- Kavita B., Limbachia J. and Keharia H. (2011) "Hexavalent chromium sorption by biomass of chromium tolerant *Pythium* sp." **Journal of Basic Microbiology**. 51, 173–182.
- Kaynar Ü.H, Ayvaci M, Hıçsonmez Ü and Kaynar S.Ç. (2015) "Removal of thorium (IV) ions from aqueous solution by a novel nanoporous ZnO: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies" **Journal of Environmental Radioactivity**. 150, 145-151.
- Kim S.Y, Jin M.R, Chung Ch.H, Yun Y.S, Jahng K.Y and Yu K.Y. (2015) "Biosorption of cationic basic dye and cadmium by the novel biosorbent *Bacillus catenulatus* JB-022 strain" **Journal of Bioscience and Bioengineering**. VOL. 119 No. 4, 433-439.
- Kratochvil D and Volesky B. (1998) "Advances in the biosorption of heavy metals" **Tibtech**. Vol. 16, pp. 291-300.
- Lad J.B. and Makkawi Y.T. (2014) "A^ΔSorption of dimethyl ether (DME) on zeolite molecular sieves" **Chemical Engineering Journal**. 256, 335–346.
- Maheshwari U, Bhuvanesh M and Gupta S. (2015) "Efficient Adsorbent for simultaneous removal of Cu(II), Zn(II) and Cr(VI): Kinetic, Thermodynamics and Mass Transfer Mechanism" **Process Safety and Environment Protection**.
- Mullen M. D., Wolf D. C., Beveridge T. J. and Bailey G. W. (1992) "Sorption Of Heavy Metals By The Soil Fungi *Aspergillus Niger* And *Mucor Rouxii*" **Soil Biol. Biochem**. Vol. 24, No. 2, pp. 129-135, 1992.
- Najafi M., Yousefi Y and Rafati A. (2012) "Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel" **Journal of Separation and Purification Technology**. Vol. 85, pp. 193–205.
- National Coal Board. (1982) "**Technical Management of Water in the Coal Mining Industry**" The National Coal board, London 129P.
- Niessen W.W.A. (1999) "Chromatography-MS, Methods" **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 1, 293-300.
- Ning L, Liyuan Y, Jirui D and Xugui P. (2011) "Heavy Metal Pollution in Surface Water of Linglong Gold Mining Area, China" **Procedia Environ. Sci**. vol. 10, no. 5, pp. 914-917.
- Nitayaphat W, Jintakosol T. (2015) "Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads" **Journal of Cleaner Production**. 87, 850-855.
- Niu Y, Qu R, Sun C, Wang C, Chen H, Ji C, Zhang Y, Shao X, Bu F. (2013) "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers" **Journal of Hazardous Materials**. 244– 245, 276– 286.
- Njoku V.O. (2014) "Biosorption potential of cocoa pod husk for the removal of Zn(II) from aqueous phase" **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Vol. 2, pp. 881-887.
- Pal A., Ghosh S. and Paul A.K. (2006) "Biosorption of cobalt by fungi from serpentine soil of Andaman" **Bioresource Technology**. 97, 1253–1258.
- Rafatullaha M. Sulaimana O. Hashima R and Ahmadb A. (2010) "Adsorption of methylene blue on low-cost a^ΔSorbents: A review" **Journal of Hazardous Materials**. 177, 70–80.
- Raghavendra N.S. and Deka P.C. (2015) "Sustainable Development and Management of Groundwater Resources in Mining Affected Areas: A Review, " **Procedia Earth Planet. Sci.**, vol. 11, pp. 598-604.

- Ramachandra TV., Ahalya N. and Kanamadi RD. (2005) "Biosorption: Techniques and Mechanisms" **CES Technical Report 110, Centre for Ecological Sciences, Indian Institute of Science, Bangalore**. Vol. 1, pp. 1-91.
- Rathod M, Haldar S and Basha Sh. (2015) "Nanocrystalline cellulose for removal of tetracycline hydrochloride from water via biosorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies" **Ecological Engineering**. 84, 240–249.
- Rollin H. B. (2011) "Manganese: Environmental Pollution and Health Effects" **Journal of Encyclopedia of Environmental Health**. Vol, 56. pp. 617-622.
- Rublo R.F and. Lorca D.F. (1993) "**Mine Water Drainage**" *Journal of Mine Water and the Environment*. 12, pp.10 7-130.
- Salleh M.A.M. Mahmoud D.K. Karim W.A.W.A. and Idris A. (2011) "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review," **Desalination**, vol. 280, no. 1-3, pp. 1-13.
- Say R., Denizli A., Arica M. Y. (2001) "Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*" **Bioresource Technology**. 76, 67-70.
- 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**.
- Senthilkumar R., Velan M. and Feroz S. (2014) "Removal of Heavy Metals by Seaweeds in Wastewater Treatment" pp. 165.
- Shan R, Yan L, Yang K, Hao Y and Du B. (2015) "Adsorption of Cd(II) by Mg–Al–CO₃- and magnetic Fe₃O₄/Mg–Al–CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies" **Journal of Hazardous Materials**. 299, 42–49.
- Shanker A. K and Venkateswarlu B. (2014) "Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action" **Journal of Encyclopedia of Environmental Health**. Vol.58 , pp. 650-659.
- Simon V. Thuret a. Candy L. Bassil S. Duthen S. Raynaud C. and Masseron a. (2015) "Recovery of hydroxycinnamic acids from renewable resources by adsorption on zeolites," **Chemical Engineering Journal**., vol. 280, pp. 748-754
- Singh D, Verma Shalini, Gautam R.K and Krishna V. (2015) "Copper adsorption onto synthesized nitrilotriacetic acid functionalized Fe₃O₄ nanoparticles: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies" **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 3, 2161–2171.
- Sinha S, Singh R, Chaurasia A.K. and Nigam S. (2015) "Self-sustainable *Chlorella pyrenoidosa* strain NCIM 2738 based photobioreactor for removal of Direct Red-31 dye along with other industrial pollutants to improve the water-quality" **Journal of Hazardous Materials**.
- Tanga Y. Zenga Y. Hua T. Zhoua Q and Pengb Y. (2016) "Preparation of lignin sulfonate-based mesoporous materials for adsorbing malachite green from aqueous solution" **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 4, 2900–2910.
- Tavlieva M.P, Genieva S.D, Georgieva V.G and Vlaev L.T. (2015) "Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash" **Journal of Molecular Liquids**. 211, 938–947.
- Ullah A, Heng S, Munis M.F.H, Fahad Sh and Yang X. (2015) "Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review" **Environmental and Experimental Botany**. 117, 28–40.

- Vala A. K. (2010) "Tolerance and removal of arsenic by a facultative marine fungus *Aspergillus candidus*" **Bioresource Technology**. 101, 2565–2567.
- Vilar J. P., Botelho M. S. and Boaventura. (2007) "Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behavior" **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 147, pp. 120–132.
- Vimala R., Charumathi D. and Das N. (2011) "Packed bed column studies on Cd(II) removal from industrial wastewater by macrofungus *Pleurotus platypus*" **Desalination**. 275, 291–296.
- Volesky B. and Holan Z. R. (1995) "Biosorption of Heavy Metals" **Biotechnol. Prog.** 11, 235-250.
- Wang M.X, Zhang Q.L and Yao Sh.J. (2015) "A novel biosorbent formed of marine-derived *Penicillium janthinellum* mycelial pellets for removing dyes from dye-containing wastewater" **Chemical Engineering Journal**. 259, 837–844.
- Wasti A. and Awan M.A. (2014) "Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina" **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**. 1-6.
- Xiao H., Peng H., Deng S., Yang X., Zhang Y. and Li Y. (2012) "Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution" **Bioresource Technology**. 111, 127–133.
- Yagub M.T. Sen T.K. Afroze S. and Ang H.M. (2014) "Dye adsorption and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," **Advanced Colloid Interface Sciences**., vol. 209, 172-188.
- Yan G and Viraraghavan T. (2001) "Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass" **Bioresource Technology**. 78, 243-249.
- Yan G. and Viraraghavan T. (2003) "Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*" **Water Research**. 37, 4486–4496.
- Yu G and Niu J. (2003) "Environmental Pollutions and their control" **Point sources of pollution: Local effects and its control**. Vol, 2.
- Zeng G, Cheng M, Huang D, Lai C, Xu P, Wei Z, Li N, Zhang Ch, He X and He Y. (2015) "Study of the degradation of methylene blue by semi-solid-state fermentation of agricultural residues with *Phanerochaete chrysosporium* and reutilization of fermented residues" **Waste Management**. 38, 424–430.
- Ziagov M. Dimitriadis G. Aslanidou D and Papaioannou X. (2006) "Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on *Saphylococcus xylosum* and *Pseudomonas* sp" **Bioresource Technology**. 36, 167-171.
- Zulfadhly Z, Mashitah M.D, Bhatia S. (2001) "Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*" **Environmental Pollution**. 112, 463-470.

Abstract:

At this study, the adsorption of organic pollutant as methylene blue and Ni(II) ion with nanoadsorbents such as *Pythium* sp. and *Athelia bombacina* fungus has been studied. The results of the SEM analysis indicated that the size of adsorbent is in the nano scale. Also, the results of XRF, show that the main constituents of *Pythium* sp. is P_2O_5 , CuO and ZnO and the main constituents of *Athelia bombacina* is P_2O_5 , K_2O and CaO. The analysis of FT-IR indicated that the OH^- functional group is the major functional group of pollutant adsorption. CHNS analysis indicate that carbon dosage 43.11% and 40.15 for *Pythium* sp. And *Athelia bombacina*, respectively. According to the obtained results, it was obvious that the pH optimal = 10, dye concentration = 10 ppm and the nanoabsorbent dosage = 0.005 so, maximum removal of dye by *Pythium* sp. and *Athelia bombacina* is 77.58% and 75.98%, respectively. Kinetic and equilibrium studies show that the process of adsorption on both nanoabsorbent is fitted with pseudo-second-order model and Langmuir isotherm. Thermodynamic studies show that the sorption of dye by *Pythium* sp. and *Athelia bombacina* are exothermic/spontaneous and endothermic/spontaneous, respectively. Then, the sorption of Ni(II) ion under the listed conditions and in the batch system on *Pythium* sp. and *Athelia bombacina* were studied. It was found that the maximum adsorption by *Pythium* sp. and *Athelia bombacina* at the optimal pH=6.5, metal concentration = 10 ppm and the adsorbent dosage = 0.015 g are 66.2 and 71.5%, respectively. The adsorption of Ni(II) ion on nanoabsorbent follows the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic. The process of adsorption on both nanoadsorbents are exothermic and spontaneous.

Key words:

Methylene Blue Dye, Ni(II) Ion, *Athelia bombacina*, *Pythium* sp.



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics
MSc Thesis in Mineral Engineering of mineral processing

Title of Thesis:

**Organic and Inorganic Pollutants Removal by Using Athelia
Bombacina and Pythium sp. Funguses Nanoadsorbents, case study:
Sarcheshmeh Copper Mine**

By: Farshid Mohajer Moghari

Supervisors:

Dr. M. Karamoozian
Dr. Ku. Seifpanahi-Shabani

October 2016