

جذب بیولوژیکی فلز Cu(II) توسط قارچ غیر زنده Penicillium Camemberti : مطالعات ناپیوسته و بستر ثابت

رعنا خلیل نژاد^{۱*}

Rana_khalilnezhad@yahoo.com

موید حسینی صدر^۲

تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۸

تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۲۳

چکیده

زمینه و هدف : وجود فلزات سنگین در منابع آبی بیشترین مشکلات را برای سلامتی انسانها و محیط زیست ایجاد می کند. استفاده از جذب سطحی توسط میکروارگانیسم ها از جمله روش هایی است که مزایای زیادی دارد و برای این منظور میکروارگانیسم هایی نظیر قارچ ها، باکتریها و جلبکها مورد استفاده قرار میگیرند.

مواد و روش ها: در این مطالعه از توده سلولی قارچ غیر زنده پنی سیلیوم کاممبرتی (*Penicillium camemberti*) به عنوان جاذب برای حذف مس (II) از محلول های آبی استفاده شده است. آزمایشات در سیستم ناپیوسته و ستون با بستر ثابت مورد بررسی قرار گرفته است. برای جذب بیولوژیکی یون مس پارامترهای دما، pH، مقدار جاذب و زمان تماس بهینه گردید. در بررسی سینتیکی جذب یون فلز مس به وسیله قارچ غیر زنده از مدل های Lagergren, intraparticle diffusion استفاده شده است.

یافته ها: با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که جذب بیولوژیکی یون مس به وسیله قارچ از معادله درجه دوم پیروی میکند، زیرا در حالت درجه دوم مقادیر q_{cal} به مقادیر q_{exp} نزدیک تر است و نیز مقادیر $R^2 > 0.97$ میباشد. مطالعات سیستم پیوسته جاذب را به صورت گرانول درآورده و اثر ارتفاع ستون پر شده و دبی محلول بررسی شد. در ضمن گروه های عاملی موجود در روی توده سلولی پنی سیلیوم کاممبرتی با گرفتن طیف IR مشخص گردید.

بحث و نتیجه گیری: مکانیسم جذب یون فلز سنگین توسط قارچ غیر زنده از طریق جذب سطحی بر روی دیواره سلولی بوده، ماکزیمم درصد جذب بیولوژیکی در $pH=5.5$ حدود $0.86/52$ می باشد.

واژه های کلیدی : جذب بیولوژیکی، فلز سنگین ، ناپیوسته، زمان تماس، نفوذ مولکولی

۱- دکترای شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشگاه پیام نور تهران، ایران* (مسئول مکاتبات).

۲- دانشیار، گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

Biosorption of Cu (II) by Dead Fungal biomass of *Penicillium Camemberti*: Batch and Fixed Bed studied

Rana Khalilnezhad^{1*}

Rana_khalilnezhad@yahoo.com

Moayed Hosseini Sadr²

Abstract

Background and Objectives: The presence of heavy metals in aqueous sources is one of the most important problems that effects on health and environment. Adsorption by microorganisms using methods has many advantages. For this purpose, used microorganisms such as fungi, bacteria, and algae for removing heavy metals.

Materials and methods: In this study the use of non-living fungal of *Penicillium camemberti* as biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution was investigated in batch system and fixed bed column. In the batch system, for the biological absorption of copper, the parameters of temperature, pH, the dosage of biosorbent and contact time were optimized. In the kinetic study of the biosorption of copper metal by means of the non-living fungus, the Lagergren intraparticle diffusion models have been used.

Findings: Considering the obtained results, it is determined that the biological absorption of copper using fungus follows from the second order equation because in the second order state, the amounts of q_{cal} are close to the amounts of q_{exp} and also $R^2 > 0.97$. The results also demonstrate that an intra-particle diffusion mechanism play a significant role in the sorption process. In continues system, the biosorbent was turned into granul and the effects of hight and flow rate studied. The structure of *Penicillium camemberti* was characterized by IR spectrometer.

Discussion and Conclusion: The results also demonstrate that adsorption mechanism plays a significant role in the sorption process. The maximum biosorption obtained from the batch process was 86/52% for biomass in pH=5/5.

Keyword: Biosorption, Heavy Metal, Batch, Contact Time, Intraparticle Diffusion.

1-Ph.D students, Department of Applied Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran *(Corresponding Author).

2- Associate professor, Department of Inorganic chemistry, Faculty of Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.

مقدمه

اند. روش های میکروبی در جذب فلزات از پساب های صنعتی نسبت به سایر روش ها بسیار کم هزینه تر و راحت تر هستند و راندمان عمل بالایی دارند (۵، ۴، ۳). کوچک بودن سایز ذرات، سرعت در رشد و تکثیر، دانسیته کم، قدرت جداسازی بالا و کم هزینه بودن استفاده از آن ها باعث شده تا محققان توجه بیشتری به جذب های میکروبی داشته باشند (۶). در بین میکروارگانیسم ها قارچ ها قدرت جذب بیشتری را نسبت به برخی گونه های دیگر میکروارگانیسم دارند. قارچ ها برحسب نوع فلز در pH های قلیایی جذب بهتری از خود نشان می دهند، زیرا دیواره سلولی آن ها دارای کربوکسیلات و فسفات است (۷). جذب های بیولوژیکی (بیومس ها^۲) می توانند به صورت های غیر زنده^۳ و زنده^۴ مورد استفاده قرار گیرند. اگر سیستم جذب یک بیوماس غیر زنده باشد، فرآیند حذف آلاینده سریع بوده و مستقل از چرخه متابولیک بیولوژیک انجام شده که به آن سیستم غیر فعال^۵ گفته می شود و اگر جذب یک بیوماس زنده باشد فرآیند مورد نظر به کندی انجام شده و به آن سیستم فعال^۶ اطلاق می گردد (۸). در فرآیند غیر فعال، آلاینده ها به مکان موجود در دیواره سلولی جذب ها متصل می شوند و حال آن که در فرآیند فعال با توجه به چرخه متابولیک سلولی، از دیواره سلول عبور کرده و وارد سلول می شوند (۹).

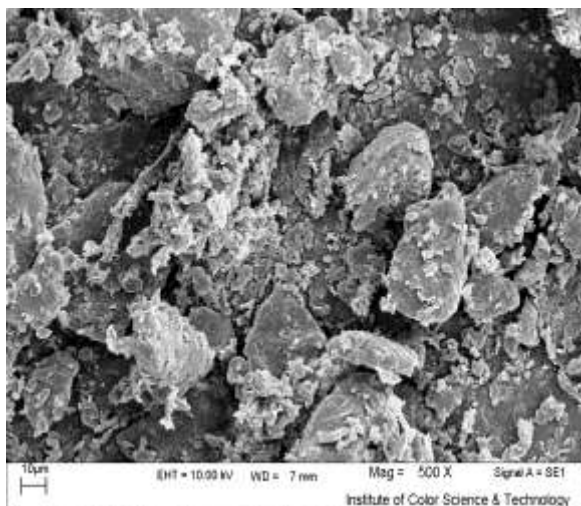
روش حذف بیولوژیکی که توسط جذب بیولوژیکی صورت می گیرد، به دو روش انجام می شود. وقتی که فلزات سنگین روی جذب زنده و غیر زنده باند می شوند. بدون این که ضرری برای جذب داشته باشد، جذب بیولوژیکی نامیده می شود و زمانی که حذف فلزات سنگین در زمان تماس طولانی جذب بیولوژیکی زنده با محلول فلزی از طریق داخل سلولی صورت گیرد، تجمع بیولوژیکی نامیده می شود (۱۰).

دنیای امروز، دنیای صنعت و تکنولوژی های نو است و ما نیز برای همگام شدن با دنیا سالهاست که خیز برداشته ایم. کارخانه ها و صنایع بزرگ و کوچک فراوانی در شهرها و حاشیه های آن ها ایجاد شده اند. حال آن که محصولات تولیدی تنها خروجی آن ها نمی باشد. در حال حاضر پساب های صنایع را نیز می توان جزو فرآورده های آن ها به شمار آورد که بسیاری از آن ها سازگار با محیط نیز نمی باشند. فلزات سنگین یکی از آلاینده های پایدار غیر قابل تجزیه بیولوژیکی است که می تواند همراه پساب تصفیه شده یا فاضلاب صنایع مختلف به محیط زیست وارد شوند. این فلزات از طریق فعالیت های صنعتی مثل آبکاری، ذوب، تصفیه فلزات، معادن نیروگاه، صنایع نساجی، باتری سازی، تولید کود شیمیایی و تولید کاغذ وارد محیط زیست می شوند. بنابر این توسعه روش هایی که بتواند فلزات سنگین را از محیط زیست حذف کنند بسیار مهم است (۱). یکی از فلزات سنگینی که حضور بیش از حد مجاز آن ایجاد اختلالات زیادی در بدن می کند، مس است. قرار گرفتن در معرض مقادیر بالای مس می تواند منجر به بیماری هایی از قبیل تب بخارات فلزی، زخم معده و بیماری های کلیوی، کم خونی، تغییراتی در استخوان، افزایش کلسترول، سبز شدن موها و حتی مرگ شود (۲). روش های مختلفی مثل رسوب شیمیایی، تبخیر، جذب و تبادل یونی، برای تصفیه جریان های پساب حاوی فلز سنگین به کار می روند، اما اکثر این روش ها با هزینه های بالای سرمایه گذاری، بهره برداری و نگه داری همراه می باشند. به این علت مطالعات متعددی در دهه های اخیر برای ابداع روش های اقتصادی شکل گرفته است. حذف فلزات سنگین و سایر آلاینده های موجود در آب ها و پساب ها با استفاده از سیستم های بیولوژیک در دو دهه اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است که اغلب به این گونه فرایندها جذب بیولوژیکی^۱ اطلاق می شود. استفاده از میکروارگانیسم هایی مثل جلبک ها، قارچ ها، باکتری ها، مخمرها و اکتینومیست ها به عنوان جذب فلزات سنگین مورد استفاده محققان قرار گرفته

- 2- biomass
- 3- Non-living
- 4- Living
- 5- Passive uptake
- 6- Active uptake

- 1- Biosorption

۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده تا کاملا خشک شود. بیومس خشک شده را در آسیاب برقی ریخته و پودر حاصله برای مصارف بعدی در دسیکاتور ذخیره می شود (۱۲، ۱۳). در شکل (۱) SEM توده قارچی خشک بعد از پودر شدن نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر SEM از توده قارچ مرده *Penicillium camemberti*
Figure 1. SEM of fungus dead *Penicillium camemberti*

۲- دستگاه ها

در این آزمایشات برای سنجش غلظت مس از دستگاه جذب اتمی مدل (VARIAN-AA240) و برای کنترل دستگاه از یک کامپیوتر IBM استفاده شد. طول موج به کار برده شده توسط هالوکاتد دستگاه تنظیم و استاندارد سازی گردید و از دستگاه های FT-IR Spectrometer برای گرفتن طیف ها استفاده شد.

۳- روش کار در سیستم ناپیوسته

جذب و حذف مس توسط قارچ مرده پنی سیلیوم کامبرتی در یک سیستم ناپیوسته (batch) صورت می گیرد. در این آزمایشات محلول اولیه از نترات مس ۳ آبه با غلظت ۵ ppm در حجم ۱۰۰ میلی لیتر درست شده و برای تنظیم pH از HCL و NaOH ۰/۱ نرمال استفاده می شود. اثر پارامترهای مختلف مانند (۷-۲/۵) pH، مقدار جذب (۲/۰۴ gr)، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۵ و زمان تماس در دمای آزمایشگاه اندازه گیری شد و از لحاظ سنتیکی مورد بررسی قرار گرفت. در

برای حذف یون مس، جاذب هایی مانند لجن فعال خشک (۱). بستر تثبیت شده از توده سلولی *pycnoporus sanguineus* (۲)، بستر تثبیت شده از *Triticum sativum* (۱۱) و غیره تا کنون مورد مطالعه قرار گرفته اند. هدف این تحقیق بررسی جاذب مرده در جذب فلز مس در سیستم ناپیوسته و ستون و تاثیر پارامترهای مختلف در مقدار جذب می باشد نهایتا مدل های جذبی و سنتیکی مورد بررسی قرار گرفت که می تواند مقیاس مناسبی برای فرآیند جذب باشد.

مواد و روش ها

۱- آماده سازی توده قارچی

در این پژوهش قارچ پنی سیلیوم کامبرتی^۱ که منبع آن از کپک می باشد، مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور کشت پنی سیلیوم کامبرتی از محیط سابروبراث استفاده می شود. برای تهیه محیط کشت مایع جهت رشد قارچ، در هر یک از ارلن های ۲۰۰۰ میلی لیتری حدود ۴۸ گرم سابروبراث ریخته و تا ۱۶۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده تا حل شود. محیط ها توکلادو و بعد سرد شده تا آماده برای تلقیح باشد. به منظور تلقیح به محیط مایع ۳ میلی لیتر از سوسپانسیون قارچ اضافه می شود. سپس ارلن های حاوی محیط کشت و سوسپانسیون قارچی در شیکر انکوباتور که در دور ۱۵۰ rpm و دمای ۲۷ درجه سانتی گراد تنظیم شده قرار داده می شود. نمونه ها پس از گذشت ۵ تا ۶ روز به طور کامل رشد کرده و مورد استفاده قرار می گیرند. به منظور فعال سازی دیواره سلولی توده قارچی از NaOH ۰/۳ نرمال استفاده شده است. پس از گذشت ۴ الی ۵ روز، توده سلولی توسط کاغذ صافی واتمن ۱۲۵ μm صاف شده و توسط آب مقطر به دفعات شسته می شود. توده سلولی شسته شده به ۵۰۰ میلی لیتر محلول NaOH ۰/۳ نرمال اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده می شود تا بجوشد. سپس توده سلولی صاف شده با آب مقطر استریل دیونیزه شستشو داده تا pH = ۷ شود. توده حاصل را به مدت ۲۴ ساعت در آن

از نمونه بیوماس در حالت معمولی قبل و بعد از جذب فلز مس طیف IR گرفته شده و در شکل های (۲) و (۳) نشان داده شده است. به منظور بررسی گروه های فعال موجود در دیواره سلولی قارچ *Penicillium camemberti* در حالت معمولی، از نمونه ها قبل و بعد از جذب طیف IR گرفته شد و با مقایسه حالت قبل و بعد از جذب و کاهش شدت پیک ها، گروه هایی که باعث جذب فلز می شوند مشخص گردید. از نتایج طیف ها قبل از جذب فلز مس در حالت معمولی نشان می دهد که گروه های عاملی کربوکسیل (COOH)، آمید (NH₂-)، فسفات (PO₄⁻³) و گروه هیدروکسیل (OH-) نقش مهمی در جذب فلز های سنگین دارند. در دو حالت قبل از جذب پیک هایی در ناحیه ۳۵۴۹-۳۴۱۰ cm⁻¹ که مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) می باشد و OH گروه (COOH) در ناحیه ۱۰۴۱ cm⁻¹ ظاهر می گردد. حضور گروه C-H در ناحیه ۲۹۲۴-۲۸۴۶ و گروه (PO₄⁻³) و P=O، P-OH به ترتیب در ناحیه ۱۱۶۰، ۱۱۰۰-۱۰۳۰ و ۱۰۴۰-۸۹۴ cm⁻¹ می باشد. در ناحیه ۱۶۲۰-۱۵۵۸ cm⁻¹ مربوط به گروه C=O و ۱۳۹۶-۱۳۰۳ پیک گروه C-O می باشد، ولی بعد از جذب فلز مس توسط قارچ معمولی شدت پیک های گروه های عاملی C-O و C-H کاهش می یابد که ناشی از انجام واکنش سایت های مربوط با یون فلزی مس می باشد (۱۷، ۱۶، ۱۵).

ضمن طیف IR از جاذب قبل و بعد جذب گرفته شد تا گروه های عاملی موجود در روی توده سلولی مشخص گردد. میزان فلز جذب شده در حالت تعادل از معادله (۱) زیر محاسبه می شود (۱۴، ۱۳):

$$q = \frac{c_i - c_e}{M} * V \quad (1)$$

q : جرم فلز جذب شده بر وزن قارچ مرده (جاذب) (mg/g)

C_e : غلظت فلز باقی مانده در محلول در حالت تعادل بعد از جذب (ppm)

C_i : غلظت اولیه فلز قبل از جذب (ppm)

V : حجم محلول (L)

M : جرم جاذب یا قارچ مرده (gr)

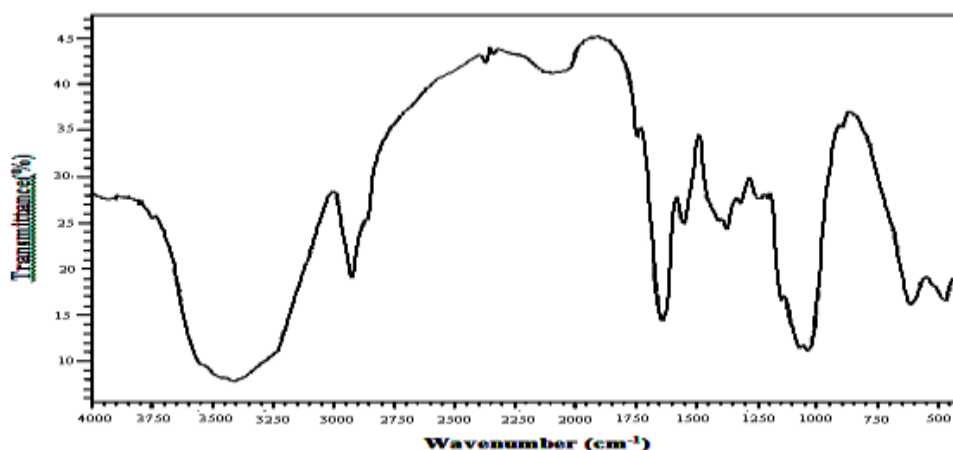
$$y = \frac{c_i - c_e}{c_e} * 100 \quad (2)$$

۴- بحث و بررسی در سیستم ناپیوسته

در این مبحث تمامی عوامل موثر بر روی جذب بیولوژیکی یون فلز مس توسط جاذب (بیومس) بررسی می شود و شرایط بهینه جذب به دست می آید. مکانیسم جذب یون فلز سنگین توسط قارچ غیر زنده از طریق جذب سطحی بر روی دیواره سلولی می باشد.

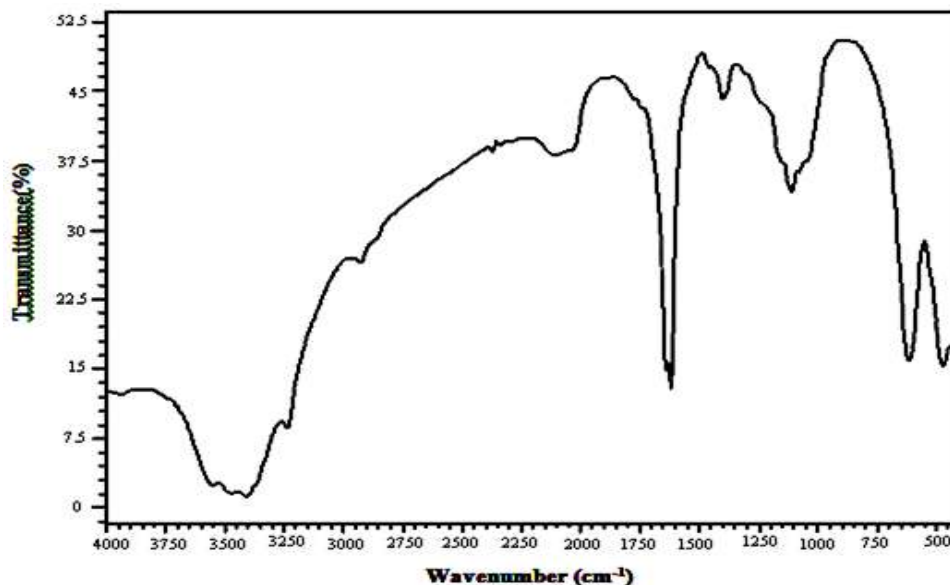
۴-۱- طیف IR از نمونه ذرات قارچ مرده *Penicillium*

camemberti قبل و بعد از جذب



شکل ۲- طیف IR قارچ مرده قبل از جذب فلز مس

Figure 2. IR spectrum of fungi dead before absorption of copper



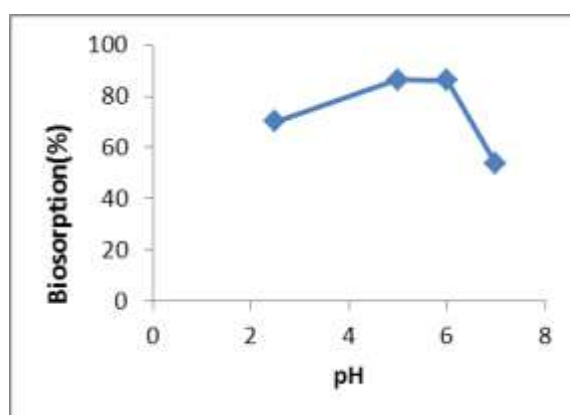
شکل ۳- طیف IR قارچ مرده بعد از جذب فلز مس

Figure3. IR spectrum of fungi dead after absorption of copper

۴-۲- اثر pH بر جذب فلز

آزمایش نشان می دهد بهترین pH که ماکزیمم جذب فلز Cu(II) توسط قارچ دیده می شود، $pH = 5/5$ می باشد که درصد حذف در این pH، حدود $86/52\%$ به دست آمده است طبق نتایج حاصل در شکل (۴)، میزان جذب با افزایش pH تا محدوده ۵/۵-۶ افزایش یافته و در pH های بالاتر از ۶ کاهش می یابد .

pH عامل بسیار مهمی در فرآیند جذب بیولوژیکی است. تغییرات pH روی فعالیت شیمیایی یون های فلزی موجود در محلول و هم چنین فعالیت گروه های پایه در سطح دیواره سلولی قارچ و رقابت یون های فلزی با یک دیگر بسیار موثر است. در این آزمایش تغییرات pH برای فلز مس در محدوده ۲/۵ تا ۷ متغیر است. تغییرات pH با استفاده از نیتریک اسید (N ۰/۵) و سدیم هیدروکسید (N ۰/۵) انجام شده است .



شکل ۴- اثر تغییرات pH در جذب سطحی Cu(II) به وسیله جاذب در شرایط (۱۰۰ml محلول ۵ppm از مس، دمای محلول، سرعت ۱۵۰rpm، ۱g قارچ)

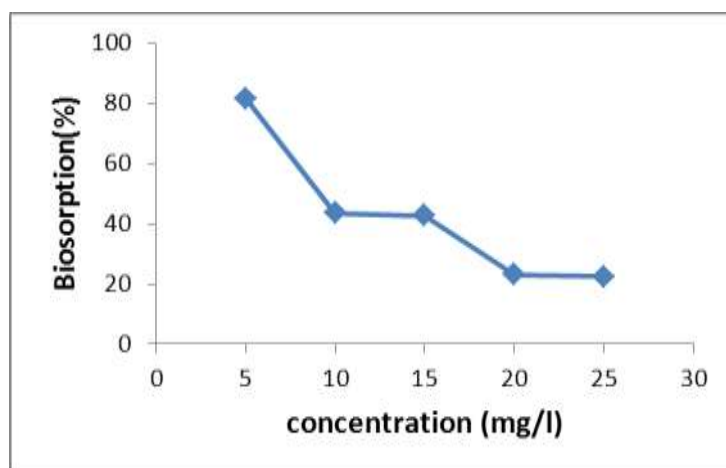
Figure4. Effects of pH on adsorption Cu (II), conditions absorption (5 ppm of copper, Solution temperature, speed 150rpm, 1g biosorbent)

درصد جذب با جذب با افزایش غلظت اولیه فلز میزان جذب افزایش یافته تا جایی که تقریباً تغییرات بسیار کم شده و دیگر جذبی انجام نمی شود. در این حالت محلول را اشباع شده می گویند. با افزایش غلظت اولیه فلز، تعداد یون های فلزی در محلول زیاد می شود و رقابت برای دسترسی به محل های اتصال در سطح تماس افزایش یافته و تمامی سطوح قارچ (گروه های عاملی دیواره سلولی) در اثر تماس با فلز فعال شده و میزان جذب فلز با افزایش غلظت اولیه هر فلز افزایش می یابد. این روند تا جایی ادامه دارد که تمامی گروه های عاملی با یون های فلزی درگیر شده و سطوح جذب برای اتصال به کاتیون های فلزی کاهش می یابد. تمام محل ها در معرض برخورد با یون ها قرار گرفته و فعال شده اند. با پر شدن محل ها در غلظت های بالاتر سطح توده قارچی اشباع می شود و میزان جذب دیگر افزایش قابل ملاحظه ای ندارد (۲۰).

افزایش جذب با افزایش pH به دلیل در دسترس بودن گروه های باردار منفی (فسفات، نیترات، نیتریت و کربنات) در سطح دیواره سلولی جذب است. کاتیون Cu^{+2} توسط گروه های عاملی فوق که دارای بار منفی هستند از محلول حاوی فلز جذب سطحی می شوند. در مقادیر pH پایین تر، ازدیاد یون های هیدرونیوم در محلول میزان جذب کاتیون فوق را کاهش می دهد زیرا بین کاتیون فلزی مس و یون های هیدرونیوم در اتصال به گروه های عاملی منفی رقابت به وجود آمده و جذب را کاهش می دهد. در pH های بالاتر میزان یون های H^{+} کاهش یافته و جذب زیاد می شود. اما برای فلز مذکور نمی توان pH را بیشتر از ۷ افزایش داد زیرا در pH های بالاتر از ۷ فلز مس به صورت هیدروکسید در محلول ته نشین شده و از محلول خارج می گردد و جذب به دلیل کاهش غلظت فلزی در محلول کاهش می یابد (۱۹، ۱۸، ۱۲).

۳-۴- بررسی اثر غلظت

تغییرات غلظت فلز از ۵ ppm تا ۲۵ ppm در نظر گرفته شده است. نتایج به دست آمده در شکل (۵) حاکی از این است که



شکل ۵- اثر تغییرات غلظت اولیه فلز در جذب سطحی (Cu(II) به وسیله جاذب در شرایط (۱۰۰ml محلول ۵ppm از مس، pH=۵/۵، دمای محلول، سرعت ۱۵۰rpm، ۱g قارچ/۰/۱)

Figure 5. Effect of initial concentration on adsorption of metal Cu (II), conditions absorption (5ppm of copper, pH=5.5, solution temperature, speed 150rpm, 1g biosorbent)

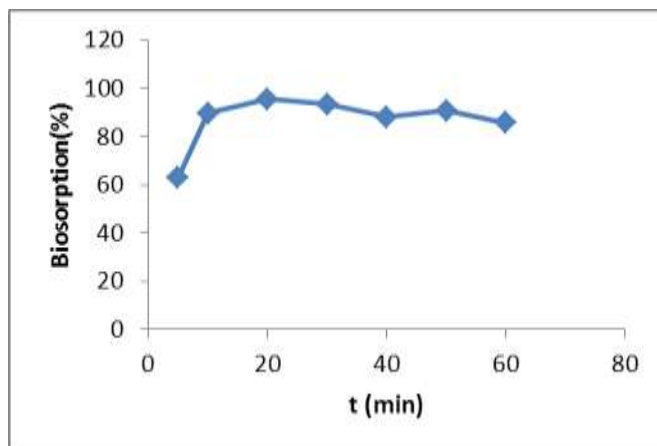
۴-۵- بررسی اثر زمان تماس

فلز مس در حالت معمولی در ۲۰ دقیقه واکنش، میزان بیش ترین در صد جذب را داشته و بعد از گذشت زمان ذکر شده

کل زمان مورد نظر در این قسمت ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد که بررسی ها و نتایج به دست آمده در شکل (۶) نشان می دهد

علت وجود تعداد زیاد سایت های خالی در زمان اولیه باشد
(۲۰، ۲۱).

میزان جذب با گذشت زمان تغییر قابل ملاحظه ای ندارد. همان
طور که در شکل مربوطه مشخص است، درصد جذب با جذب
در زمان ذکر شده ۹۳/۳۶٪ محاسبه شد. این ممکن است به



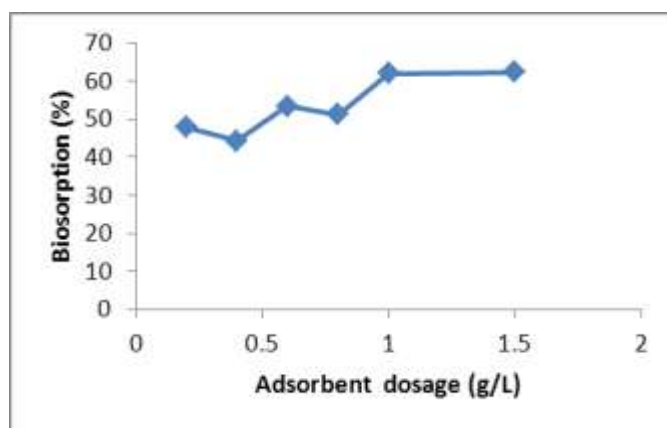
شکل ۶- اثر تغییرات اثر زمان تماس در جذب سطحی (Cu(II) به وسیله جاذب در شرایط (۱۰۰ml محلول ۵ ppm از مس
، pH= ۵/۵، دمای محلول، سرعت ۱۵۰ rpm ، ۰/۱ g قارچ)

Figure6. Effect of contact time, conditions absorption (5ppm of copper, pH=5.5, solution temperature, speed 150rpm, 1g biosorbent)

۴-۶- بررسی اثر جاذب در جذب

بعد مقدار جذب کاهش می یابد. به این دلیل که با افزایش
مقدار جاذب سطوح قابل دسترس جاذب و سایت های پیوندی
افزایش می یابد (۲۰، ۲۱). در صدجذب در (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶،
۰/۸، ۱، ۱/۵) گرم به ترتیب ۴۴/۸۶، ۴۴/۲۸، ۵۳/۴۲، ۵۱/۲۶،
۶۱/۹۶ و ۶۲/۴٪ می باشد.

یکی از مهم ترین عوامل موثر در مقدار جذب ، مقدار جاذب
مورد استفاده می باشد. به این منظور فرآیند جذب در حضور
مقادیر مختلف جاذب مورد مطالعه قرارگرفت. بر اساس نتایج
مشاهده شد که با افزایش میزان بیومس جذب افزایش یافته
بعد از مقدار بهینه ثابت باقی می ماند (شکل ۷) که در این
آزمایشات از ۰/۲g تا ۱ g جذب افزایش یافته ولی در ۱g به



شکل ۷- اثر تغییرات اثر مقدار جاذب در جذب سطحی (Cu(II) به وسیله جاذب در شرایط (۱۰۰ml محلول ۵ ppm از مس
، pH= ۵/۵، زمان بهینه، دمای محلول ، سرعت ۱۵۰ rpm ، ۱/۵g-۰/۲ قارچ)

Figure7. The effect of adsorbent dosage, conditions absorption (5ppm of copper, pH=5.5, solution temperature, speed 150rpm, 1-1.5g biosorbent)

۷-۴- بررسی مدل های سنتیکی

به منظور بررسی روند مکانیسم جذب بیولوژیکی از مدل های سنتیکی درجه اول و درجه دوم استفاده شد (۲۱).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

k_1 ثابت مدل ریاضی Lagergren (min^{-1})

q_e : مقدار فلز جذب شده در حالت تعادل (mg/gr)

q_t : مقدار فلز جذب شده در زمان های مختلف (mg/gr)

t: زمان (min)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

k_2 : ثابت سرعت واکنش ($\text{g min}^{-1}/\text{mg}$)

q_e : مقدار فلز جذب شده در زمان های تعادل (mg/gr)

جدول ۱- مقادیر q_e ، K_2 ، K_1 و $q_{e,max}$ برای جذب فلز مس بوسیله قارچ *Penicillium camemberti*

پارامترها	مدل سنتیکی درجه اول				مدل سنتیکی درجه دوم			
	جذب	غلظت های اولیه (ppm)	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	R^2	K_1 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_{e1,cal}$ (mg g^{-1})	R^2	K_2 (min^{-1})
قارچ معمولی	۱۰	۸/۵۰۷	۰/۸۸۲	۰/۰۳۲	۴/۳۷۱	۰/۹۷۸	۰/۰۱۴۲	۸/۹۲
	۲۰	۱۲/۰۲۱	۰/۹۱۵	۰/۰۸۲	۱۴/۱۳۵	۰/۹۸۲	۰/۰۰۸	۱۲/۹۳

جدول ۲- مقادیر ثابت نفوذ درون ذره ای

Table2. intraparticle diffusion constants

parameter	قارچ مرده		
	Intraparticle diffusion		
Initial Cu(II) Concentration (mg L^{-1})	K_p	C	R^2
۱۰	۰/۴۴۴	۴/۳۱۴	۰/۸۷۶
۲۰	۱/۴۰۲	۲/۴۳	۰/۷۸۵

و بر^۱ و موریس^۲ مدل نفوذ درون ذره ای را به صورت معادله (۵) بیان کردند (۲۵):

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

که در آن q_t مقدار ماده جذب شده (mg.g^{-1}) در زمان t و K_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای و C ثابت جذب است. نمودار q_t برحسب $t^{1/2}$ یک رابطه چند خطی می باشد و بیان گر این است که دو یا چند مرحله در فرایند جذب سطحی اتفاق می افتد (جدول ۲).

۵- انجام عملیات جذب در سیستم پیوسته^۱

۵-۱- روش تهیه تثبیت سلول های قارچی در آلژینات

۶ گرم آلژینات سدیم را در ۳۰۰CC آب مقطر ریخته، برای حل کردن پودر آلژینات سدیم مخلوط را بر روی هیتر در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده تا پودر مذکور به طور کامل حل شود. پس از سرد شدن محلول آلژینات ۶ گرم بیومس پودر شده به محلول اضافه شد. بعد از اختلاط کامل، بیومس و محلول آلژینات در قیف دکانتور ریخته شد و به صورت قطره قطره به محلول کلرید کلسیم ۰/۲ مولار که بر روی همزن قرار دارد اضافه شد. هر قطره پس از تماس با $CaCl_2$ پلیمریزه شده و به صورت گلوله های کوچکی در آمد، قطر گویچه های حاصل در حدود ۴mm به دست آمد. خارج کردن آهسته کلرید کلسیم ۰/۲ مولار قبلی و جایگزین کردن کلرید کلسیم ۰/۲ مولار تازه روی دانه های حاصل جهت سفت و محکم شدن آن ها انجام می گیرد و سپس در دمای ۴ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت نگه داری می شود. شستشوی گویچه های حاصل با آب مقطر برای حذف یون های کلسیم اضافی به کار می رود (۲۵، ۲۶).



شکل ۸- گویچه های آلژینات بعد از تثبیت سلولی با جاذب

Figure 8. t alginate beads after cell fixation of absorbent

۵-۲- تهیه ستون و پر کردن آن برای عملیات جذب

در سیستم های پیوسته

ستون مورد استفاده در سیستم پیوسته، ستونی شیشه ای به قطر داخلی ۱/۵cm و قطر خارجی ۲cm طراحی شد و انتهای آن، شیری تعبیه گردید. ارتفاع ۲۰ cm از ستون توسط گویچه های آلژیناتی حاوی پودرهای بیومس پر شد. از بالای ستون محلول فلزی ۵ppm با سرعت های مختلف ۲ml/min و ۴ ml/min و ۶ ml/min وارد ستون شده و هر ۱۵ دقیقه محلول های خروجی از ستون جمع آوری می گردید و غلظت باقی مانده و جذب شده به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. حداکثر مدت زمان برای عملیات جذب در ستون ۲ ساعت مدنظر قرار گرفت. pH محلول فلزی روی pH بهینه فلز تنظیم شد.

برای بررسی اثر ارتفاع بعد از تثبیت بیومس در آلژینات و تبدیل آن به صورت گرانول، آن را در ستون در دو ارتفاع ۱۰cm و ۳۰cm پر می کنند و محلول ۵ppm از یون مس با pH= ۵/۵ را با دبی 2ml min^{-1} (شرایط بهینه) از داخل ستون عبور داده و هر ۱۵ دقیقه نمونه برداری انجام می گیرد.

۶- بحث و بررسی عملیات جذب در سیستم پیوسته

۶-۱- اثر دبی (سرعت جریان ورودی)

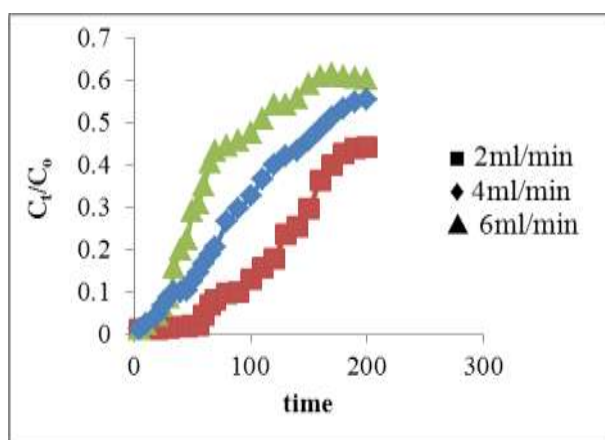
در سیستم پیوسته با جاذب (بیومس)، گویچه ها از ۵۰٪ جاذب و ۵۰٪ سدیم آلژینات تشکیل شده اند. مطالعات در خصوص میزان سرعت جریان ورودی به راکتور انجام شد و آزمایشات با سرعت جریان های مختلف ۲ و ۴ و ۶ ml/min انجام شد. نتایج نشان داد که درصد حذف محلول مس با غلظت ۵ppm از پساب با سرعت جریان ۲ml/min بیشتر است. این مساله به این دلیل است که در دبی های کمتر، فلز مدت زمان بیشتری در تماس با بستر قرار می گیرد و به همین دلیل میزان جذب فلز در دبی های پایین بیشتر خواهد بود. با افزایش سرعت جریان میزان درصد حذف کاهش می یابد. با افزایش سرعت جریان ورودی به درون راکتور، زمان داده شده برای جذب کاهش می یابد و سیستم سریع تر اشباع می شود ولی با سرعت جریان ورودی کمتر، میزان فلز جذب شده افزایش می یابد. از سوی

گذشت زمان تغییری نمی کند. در جذب بیولوژیکی معمولاً منحنی به شکل "S" می باشد. میزان غلظت فلز مس در محلول خروجی منحنی بر اساس C_t/C_0 بر حسب t رسم شده است (شکل ۹).

با توجه به منحنی ها مشاهده می شود که به طور کلی زمان شکست ستون با افزایش دبی کمتر شده و در عین حال شیب منحنی های شکست نیز افزایش می یابند. هم چنین زمان رسیدن به نقطه اشباع بستر افزایش می یابد.

دیگر، سرعت جریان بالاتر فقط از نظریه صرفه جویی در زمان دارای اهمیت می باشد. بررسی اثر غلظت های مختلف در سیستم پیوسته نشان داد که با افزایش غلظت فلز منگنز ستون سریع تر به نقطه شکست می رسد.

نقطه شکست (breakthrough) بالاترین حد منحنی است، نقطه ای که ستون اشباع شده، دیگر قادر به جذب یون منگنز نیست، تغییرات غلظتی بسیار ناچیز است و به صفر میل می کند و ستون توانایی جذبی اش را از دست می دهد. این نقطه بر روی شکل جایی است که فرآیند جذب و دیگر با



شکل ۹- منحنی شکست برای حذف مس در بستر جاذب تثبیت شده در سرعت جریان های مختلف ($C_0=5\text{ppm}$)
 $\text{pH}=5.5$ ، ارتفاع بستر = 20cm)

Figure 9. Failure curve for copper removal adsorbent bed stabilized at different flow rates ($C_0=5\text{ppm}$, $\text{pH}=5.5$, height bed= 20cm)

۲-۶- اثر ارتفاع بستر در سیستم پیوسته در میزان جذب

فعال و گروه های یونی بیشتری از سطح بیومس در دسترس می باشد.

نتایج حاصل از بررسی ارتفاع بستر نشان می دهد که با افزایش ارتفاع به علت زیاد شدن زمان تماس بین یون های محلول و سطح جاذب درصد حذف فلز افزایش می یابد، چون سایت های

جدول ۳- نتایج حاصل از اثر ارتفاع ستون در جذب فلز مس

Table 3. Results of the effect of column height in the absorption of copper

زمان نمونه برداری (min)	گرانول قارچ مرده پنی سیلیوم کامبرتی	
	Column height (cm)	
	۱۰ cm	۳۰ cm
	Total percentage removal of copper (%)	Total percentage removal of copper (%)
۱۰	۴۰/۲	۶۵/۷۵
۲۰	۴۵/۲۶	۶۸/۰۲
۳۰	۵۹/۹۴	۷۲/۹۲

مدل های ریاضی بسیاری به منظور بررسی داده های تجربی حاصل با داده های تئوری ارایه شده است. از جمله مهم ترین و پرکاربرد ترین معادلات Thomas و Yun می باشد. مدل توماس (Thomas) بر اساس بقای جرم (توماس ۱۹۴۸) و با این فرض که تعادل جذب از مدل لانگمویر بدون پراکنش محوری پیروی می کند (بارال و همکارانش ۲۰۰۹)، توسعه یافته است. مدل ریاضی توماس به شکل معادله (۶) است:

مدل یان (Yun):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = tk_{YN} - \tau k_{YN} \quad (7)$$

در معادله Yun مقدار K_{YN} که ضریب سینتیکی یا ثابت مقدار جذب Yun (min^{-1}) بوده قابل محاسبه می باشد و τ نشان دهنده زمانی است که در آن غلظت خروجی بیان گر نصف غلظت ورودی می باشد. نمودار تجربی $\ln\left(\frac{C_e}{C_0 - C_e}\right)$ بر اساس زمان های نمونه برداری (t) رسم می شود (۱۸). نتایج حاصل از این دو مدل در جدول زیر گردآوری شده است.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{TH} q_m^M}{Q} - \frac{K_{TH} C_0 V}{Q} \quad (6)$$

در این معادله q_m بیان گر ماکزیمم غلظت جذب شده در واحد جرم مواد ستون جاذب $\left[\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right]$ ، K_{TH} ضریب سینتیکی یا ثابت میزان جذب توماس $\left[\frac{\text{L}}{\text{min mg}}\right]$ ، M مقدار جاذب g ، V حجم های خروجی از ستون (ml).

جدول ۴- نتایج پارامترهای حاصل از مدل Yun ، Thomas

Table4. Results of parameters model of Thomas, Young

ارتفاع جاذب در ستون (cm)	دبی (ml min^{-1})	غلظت ورودی (ppm)		TH. Model			Yun Model	
			q_0	K_{th}	R^2	K_{yn}	τ	R^2
۲۰	۲	۵	۰/۳۴۴	۰/۰۰۲۴	۰/۹۵	۰/۰۲۵	۴/۷۸۵	۰/۹۵
۲۰	۴	۵	۰/۲۸۰	۰/۰۰۲	۰/۸۷	۰/۰۱۹	۳/۱۱۶	۰/۸۷
۲۰	۶	۵	۰/۲۳۴	۰/۰۰۱۸	۰/۷۱	۰/۰۱۹	۲/۵۶۴	۰/۷۱

نتیجه گیری

تاکنون درباره جذب بیولوژیکی بر روی جاذب پنی سیلیوم کامبیرتی (*Penicillium camemberti*) کار تحقیقاتی صورت نگرفته است، ولی در این مطالعات جذب فلز مس توسط این جاذب (بیومس) مرده انجام شده و اثر پارامترهای مختلف در سیستم پیوسته و ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. نوع غیر زنده این نوع قارچ بهتر از نوع زنده آن می باشد. راه های زیادی برای کشتن میکروارگانیسم (جاذب غیر زنده) وجود دارد که برحسب نوع فلز و نوع میکروارگانیسم متفاوت است. یکی از بهترین راه های کشتن قارچ پنی سیلیوم کامبیرتی، جوشاندن آن در سود است که باعث افزایش جذب سطحی بیومس قارچی می شود. شرایط ساز و کار جذب از طریق جذب سطحی است. در سیستم ناپیوسته یکی از این عوامل مقدار pH بوده است که در این آزمایشات $\text{pH} = 5/5$ بهینه تشخیص داده شد. در مقادیر pH پایین تر، ازدیاد یون های هیدرونیوم در

دارد که برحسب نوع فلز و نوع میکروارگانیسم متفاوت است. یکی از بهترین راه های کشتن قارچ پنی سیلیوم کامبیرتی، جوشاندن آن در سود است که باعث افزایش جذب سطحی بیومس قارچی می شود. شرایط ساز و کار جذب از طریق جذب سطحی است. در سیستم ناپیوسته و ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. نوع غیر زنده این نوع قارچ بهتر از نوع زنده آن می باشد. راه های زیادی برای کشتن میکروارگانیسم (جاذب غیر زنده) وجود

- cadmium from aqueous solutions by silicon dioxide nano-powder, heat inactive and immobilized *Aspergillus ustus*. *Desalination*, Vol. 279, pp 291-297.
4. Ahluwalia, S.S., Goyal, D., 2007, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, Vol. 98, PP. 2243-2257.
 5. Benaïssa, H., Elouchdi, M.A., 2011, Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 194, PP. 69-78
 6. Witek-Krowiak, A., G. Szafran, R., Modelski, S., 2011, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination*, Vol. 265, PP. 126-134
 7. Yang, Y., Wang, G., Wang, B., Li, Z., Jia, X., Zhou, Q., Zhao, Y., 2011, Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium YW 01*: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling, *Bioresource Technology*, Vol.102, PP. 828-834.
 8. Oves, M., Saghir Khan, M., Zaidi, A., 2013, Biosorption of heavy metals by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil, *Saudi Journal of Biological Sciences*, Vol. 20, PP.121-129.
 9. Axtell, N.R., Sternberg, P.K.S., Claussen, K., 2003, Lead and Nickel Removal Using microspora and *Lemna minor*, *Bioresource Technology*, Vol. 89, PP. 41-48.
- محلول میزان جذب کاتیون فوق را کاهش می دهد زیرا بین کاتیون فلزی مس و یون های هیدرونیوم در اتصال به گروه های عاملی منفی رقابت به وجود آمده و جذب را کاهش می دهد. در pH های بالاتر میزان یون های H^+ کاهش یافته و جذب زیاد می شود. اما برای فلز مذکور نمی توان pH را بیشتر از ۷ افزایش داد زیرا در pH های بالاتر از ۷ فلز مس به صورت هیدروکسید در محلول ته نشین شده و از محلول خارج می گردد و جذب به دلیل کاهش غلظت فلزی در محلول کاهش می یابد. سرعت جذب در زمان های تماس مختلف نشان می دهد که در ۲۰ دقیقه اول بیش ترین جذب صورت می گیرد. نتایج حاصل از بررسی سنتیکی مشخص کرد که از درجه دوم پیروی می کند و آنالیز طیف FT-IR از قارچ نشان داد که در ساختار قارچ گروه های فعالی چون کربنات، هیدروکسیل، کربوکسیل، فسفات و آمونیوم نیترات که عامل اصلی جذب یون مس به سطح جاذب می باشد در سیستم پیوسته پارامترهای دبی و ارتفاع ستون مورد بررسی قرار گرفتند و مشخص شد با کاهش دبی و افزایش ارتفاع، میزان جذب فلز در ستون توسط جاذب تثبیت شده (گرانول) افزایش می یابد.

منابع

1. H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, 2011, Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 194, PP. 69-78.
2. Yahaya, Y.A., Mat Don, M., Bhatia, S., 2009. Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, PP.189-195.
3. Mahmoud, M.E., Yakout, A.A., Abdel-Aal, H., Osman, M.M., 2011. Enhanced biosorptive removal of

13. Marandi, R., 2011. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Dead Fungal Biomass of *Phanerochaete cryosporium*: Batch and Fixed Bed Studies. *Journal on Chemical Engineering & Technology*, Vol. 2, pp. 8-22.
14. Yalcin, E., Cavusoglu, K., Kinalioglu, K., 2010. Biosorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} by raw and autoclaved *Rocella phycopsis*. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 22, pp.367–373.
10. Kratochvil, D., Volesky, B., Demopoulos, G., 1997. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. *Water Res*, Vol.31, pp.2327-2339.
11. Muhamad, H., Doan, H., Lohi, A., 2010, Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd^{+2} and Cu^{+2} , *Chemical Engineering Journal* Vol. 158, PP.369-377.
12. Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., 1999. Removal of heavy metals the fungus *Aspergillus Niger*. *Bioresource Technology*, Vol.70, pp. 95-104