

Efficiency evaluation of *Aspergillus Terreus* in the removal of chromium (VI) from aqueous solutions: Isotherm and kinetic studies

Reza Shokoohi¹, Seyed Amir Ghiasian², Javad Faradmal³, Salah Azizi⁴, Hossain Farji⁵, Mehdi Salari^{5*}

1-Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

2-Professor, Department of Medical Parasitology and Mycology, School of Medicine, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

3- Associate Professor, Department of Biostatistics and Epidemiology, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

4-M.Sc. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan

5-Ph.D. Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan

Abstract

Background and Aims: Chromium (VI) is one of the very toxic heavy metals and is known as a carcinogenic, mutagenic and teratogenic agent. In this study, the ability of dead *Aspergillus Terreus* fungus biomass in the removal of chromium (VI) from aqueous solutions was investigated.

Materials and Methods: The suspension of *Aspergillus Terreus* was cultivated in Potato Dextrose Agar and Potato Dextrose Broth mediums. The biomass was then boiled in 0.5 N NaOH solution. The ability of obtained biomass to absorb Chromium (VI) was studied with respect to various variables including time (15 to 120 min), pH (3 to 11), chromium (VI) concentration (20 to 120 mg/L) and adsorbent dosage (0.1 to 0.8 g). Chromium concentration was determined using an atomic absorption of. All ethical issues and citations were taken into consideration in conducting the study.

Results: Results showed that the maximum removal of chromium (89%) was obtained at contact time 90 min, pH=7, chromium concentration 20 mg/L and adsorbent dosage 0.6 g. The adsorption isotherm was best fitted by Freundlich with a high correlation coefficient ($R^2=0.952$). Furthermore, the adsorption kinetics fitted well to the pseudo-first-order model with a correlation coefficient of 0.9775.

Conclusion: The results of present study indicated that the studied variables have an incredible effect on sorption efficiency, as in the optimum condition, the biomass of *Aspergillus Terreus* obtained an acceptable efficiency and adsorption capacity compared to other adsorbents. So, this compound can be introduced as a practical natural adsorbent for chromium removal and also other heavy metals from aqueous solutions.

Keywords: Aqueous solutions, *Aspergillus Terreus*, Chromium (VI), Adsorption Process

Corresponding Author: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Health, Hamadan, Iran

Email: msalari_22@yahoo.com

Received: 10 Apr 2017

Accepted: 8 Jun 2017

بررسی کارایی بیومس قارچ اسپرژیلوس ترئوس در حذف کروم (VI) از محلول‌های آبی: مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب

رضا شکوهی^۱، سید امیر غیاثیان^۲، جواد فردمال^۳، صلاح عزیزی^۴، حسین فرجی^۵، مهدی سالاری^{*۵}

- ۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۲- استاد، گروه انگل شناسی و قارچ شناسی پزشکی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۳- دانشیار، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۴- کارشناسی ارشد بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۵- دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: یکی از فلزات بسیار سمی در فاضلاب‌های صنعتی کروم شش ظرفیتی (VI) می‌باشد که بعنوان یک عامل کارسینوژن، موتاژن و تراوتوژن شناخته می‌شود. در این مطالعه توانایی بیومس مرده تولید شده از قارچ اسپرژیلوس ترئوس در حذف کروم (VI) از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: سوسپانسیون قارچ اسپرژیلوس ترئوس در محیط‌های کشت پوتیتو دکستروز آگار و پوتیتو دکستروز براث کشت داده و سپس در محلول ۰/۵ نرمال NaOH جوشانده شد. توانایی جذب بیومس حاصل برای متغیرهای زمان (۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH (۳ تا ۱۱)، غلظت کروم (VI) (۲۰ تا ۱۲۰ mg/L) و دوز جذب (۰/۱ تا ۰/۸ g) مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه جذب اتمی مدل Varian جهت سنجش کروم (VI) استفاده شد. موازین اخلاقی در انجام این پژوهش و استفاده از منابع رعایت گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که فرآیند جذب در زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH برابر با ۷، غلظت آلاینده ۲۰ mg/L و دوز جذب ۰/۶ g، دارای راندمان حذف برابر با ۸۹ درصد می‌باشد. همچنین فرآیند جذب از ایزوترم فرنلینخ با $R^2=0/952$ و سینتیک شبه درجه اول با $R^2=0/9775$ پیروی می‌نماید.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که متغیرهای مورد مطالعه اثر قابل توجهی در راندمان جذب دارند، بطوریکه در شرایط بهینه، بیومس قارچ اسپرژیلوس ترئوس دارای راندمان و ظرفیت جذب قابل قبولی در حذف کروم (VI) در مقایسه با سایر جاذب‌ها است. در نتیجه می‌توان این ترکیب را بعنوان یک جاذب طبیعی جهت حذف کروم (VI) و سایر فلزات سنگین از محیط‌های آبی معرفی کرد.

کلید واژه‌ها: محلول‌های آبی، اسپرژیلوس ترئوس، کروم (VI)، فرآیند جذب

*نویسنده مسئول: ایران، همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

مقدمه

فاضلاب‌های صنعتی از جمله فاضلاب‌های مهمی می‌باشند که دارای مقادیر بالایی از فلزات سنگین هستند. در صورتی که فلزات سنگین خروجی در تصفیه خانه‌های فاضلاب به خوبی تصفیه نشوند، بهداشت و سلامتی عموم مردم و محیط زیست به خطر می‌افتد. منابع انسان ساز بزرگی در گسترش فلزات سنگین به محیط زیست وجود دارد که می‌تواند به فعالیت‌های مانند استخراج فلز، ساخت فلز، رنگ‌ها و رنگدانه‌ها بکار گرفته شده، برای سطوح و یا به کارخانه‌های باتری‌سازی اشاره نمود [۱]. یکی از فلزات مهم و بسیار سمی در فاضلاب‌های صنعتی کروم شش ظرفیتی (VI) می‌باشد که بعنوان یک عامل کارسینوژن، موتاژن و تراتوژن در سیستم‌های بیولوژیکی شناخته می‌شود [۲]. این ترکیب توسط IARC (International Agency for Research on Cancer) بعنوان یک عامل سرطان‌ساز قوی که باعث تغییراتی در زنجیره DNA (DNA: Deoxyribonucleic acid) می‌شود، شناخته شده است [۳]. فاضلاب‌های ناشی از پردازش فلزات بطور معمول دارای مقادیر قابل توجهی از کروم (VI) می‌باشد که این فلز بطور معمول در صنایع آبکاری، چرم، نیروگاه‌های هسته‌ای، صنایع نساجی و آماده سازی کرومات بکار می‌رود. غلظت کروم (VI) در فاضلاب خروجی از صنایع ممکن است دارای غلظت‌هایی از ۱۰ تا ۱۰۰ mg/L باشد [۱]. سازمان بهداشت جهانی استاندارد غلظت کروم (VI) در آب را ۰/۱ mg/L تعیین کرده است [۴]. برای رسیدن به استانداردهای مذکور این نیاز احساس می‌شود که صنایع، غلظت کروم را در خروجی فاضلاب برای ورود به شبکه جمع‌آوری کاهش دهند. امروزه روش‌های متنوعی به منظور حذف این آلاینده از فاضلاب بکار می‌رود، از جمله ته نشینی با بکارگیری مواد معتقدکننده که بدلیل اشکال اکسیژن دار کروم (VI) مانند CrO_4^{2-} و $Cr_2O_7^{2-}$ فرآیند ته نشینی به خوبی صورت نمی‌گیرد و معمولاً فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در عمل ته‌نشینی بعنوان گسترده‌ترین تکنیک در حذف کروم (VI) به حساب می‌آید که در آن بطور معمول از سولفات فروس برای کاهش کروم (VI) به کروم (III) استفاده می‌شود [۵]. از معایب این روش می‌توان به شیرابه تولیدی در محل دفن برای ماده ته نشین شده، بازیافت سخت فلزات برای استفاده مجدد و هزینه بالای انرژی مصرفی اشاره کرد و از طرفی ته نشینی در اکسیداسیون پیشرفته تحت تاثیر نوع و ترکیبات فاضلاب قرار می‌گیرد، چراکه حضور ترکیبات آلی و غیرآلی می‌تواند راندمان حذف فلزات سنگین را کاهش دهند [۲]. سایر روش‌ها از جمله الکترودیالیز، اسمز معکوس و تعویض یونی، روش‌های مناسبی برای حذف کروم (VI) دارند، ولی در مقابل هزینه‌های بالای برق مصرفی و خوردگی در الکترودها در

روش الکترودیالیز، هزینه انرژی بالا، تصفیه مقدماتی و محدودیت در دفع ماده غلیظ جداسازی شده در روش اسمز معکوس و نیاز به احیا مجدد در رزین‌ها در فاصله‌های زمانی پایین و سایر تداخلات که فلزات دیگر بوجود می‌آورند، از معایب این روش‌ها می‌باشد [۶-۸]. بنابراین استفاده از روش‌های دارای راندمان بالا، هزینه پایین و آلاینده‌های جانبی تولید کمتر، از ضروریات استفاده از یک روش حذف مناسب می‌باشد. امروزه فرآیندهای جذب بدلیل مزایایی از جمله عدم تولید محصولات خطرناک جانبی، هزینه‌های پایین، طراحی ساده و راندمان قابل قبول، پیشرفت سریعی را در فرآیندهای تصفیه داشته‌اند [۹]. فرآیند جذب تنها به عنوان یک روش جذب نمی‌باشد؛ بلکه می‌توان با یکسری عملیات، فلزات سنگین جذب شده را از جاذب بازیافت نمود و دوباره وارد فرآیند صنعتی نمود. از طرفی مواد جذب شده، سمی و یا با ارزش می‌تواند تغلیظ یافته دفع یا بازیافت گردند [۱۰]. امروزه جاذب‌های متعددی برای فرآیند جذب بکار گرفته می‌شود که می‌توان به کربن فعال، مخلوط زغال سنگ- خاک رس، زغال سنگ و همچنین به جاذب‌های زیستی مانند بیومس لجن هوازی و بی هوازی اشاره نمود. بکاربری بیومس زنده دارای معایبی از جمله مقاومت پایین در مواجهه با ترکیبات سمی و زمان بالایی مورد نیاز برای حذف آلاینده می‌باشد؛ در حالی که در استفاده از بیومس مرده محدودیت در دفع وجود ندارد و همچنین دارای مزایایی از جمله عدم نیاز به محیط کشت، روش‌های واجذب ساده‌تر برای جداسازی آلاینده‌ها از بیومس و کاربرد مجدد بیومس برای فرآیند جذب می‌باشد [۱۱-۱۴]. در مطالعه یان و همکاران در سال ۲۰۰۳ که بر روی قارچ‌های گونه *Mucor rouxii* انجام گردید، ظرفیت جذب برای فلزات سرب، کادمیوم، نیکل و روی به ترتیب مقادیر ۱۲/۸۹، ۶/۶۳، ۵/۳۸ و ۲/۴۳ mg/g بدست آمد [۱۵]. در مطالعه یالسینکایا و همکاران که در سال ۲۰۰۲ بر روی حذف کادمیوم و جیوه از محلول‌های آبی توسط قارچ *Pleuritis sapidus* انجام شد، ظرفیت واجذب مقادیر ۱۲۷ و ۲۷۸ mg/g مشاهده گردید [۱۶]. همچنین در مطالعه سای و همکاران در سال ۲۰۰۱ که بر روی کارایی جذب بیومس قارچ *Phanerochaete chrysosporium* انجام گرفت، مشاهده شد که ظرفیت جذب بیومس مورد مطالعه برای فلزات سنگین کادمیوم، مس و سرب از محیط‌های آبی مقادیری به ترتیب ۱۳/۲۴، ۱۰/۷۲ و ۴۵/۲۵ mg/g می‌باشد [۱۷]. در این مطالعه به بررسی توانایی بیومس مرده تولید شده از قارچ آسپرژیلوس ترئوس (*Aspergillus Terreus*) بر روی حذف کروم (VI) پرداخته شد که اثرات پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت آلاینده و غلظت جاذب بر میزان جذب و در نهایت ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این پژوهش یک مطالعه بنیادی-کاربردی می‌باشد که در سال ۱۳۹۴ در آزمایشگاه شیمی دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گردید. مواد مورد نیاز در این مطالعه شامل سوش قارچ اسپرژیلوس ترئوس تهیه شده از مرکز کلکسیون قارچها و باکتریهای صنعتی ایران، محیط‌های کشت پوتیتو دکستروز آگار (Potato Dextrose Agar) و پوتیتو دکستروز برات (Dextrose Broth Potato) و مواد شیمیایی NaOH ۰/۵ نرمال، HCl و NaOH یک نرمال و پتاسیم کرومات (K_2CrO_4) با خلوص ۹۹/۹۸ درصد که از شرکت مرک خریداری شد.

ستز و خصوصیات جاذب

به منظور ستز جاذب، ابتدا سوش قارچ اسپرژیلوس ترئوس از مرکز کلکسیون قارچها و باکتریهای صنعتی ایران وابسته به پژوهشگاه بیوتکنولوژی مربوط به سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران تهیه شد. پس از دریافت کشتهای قارچی به صورت یخ خشک، به منظور فعال سازی، سوش‌های قارچ در ۱۰ میلی‌لیتر آب استریل شده و به مدت ۴۵ دقیقه قرار گرفت. در این مطالعه از روش Shake Flask به منظور کشت بیومس قارچی در محیط کشت مایع استفاده شد، بطوریکه ابتدا ۲ میلی‌لیتر از سوسپانسیون قارچی حاصل به محیط کشت PDA منتقل گشت و از اسید کلریک یک نرمال برای کاهش pH به ۵ استفاده شد. در نهایت محیط کشت در انکوباتور $25^{\circ}C$ برای مدت زمان ۱۰ روز قرار داده شد. اسپورها و میسلیوم پس از کشت ۱۰ روزه از محیط کشت PDA جداسازی گردید و در ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط رشد مایع PDB موجود در ظروف ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال و تلقیح داده شدند. در نهایت ظروف ارلن مایر به مدت ۴ روز با شیکر تنظیم شده، در دور 150rpm و دمای $25^{\circ}C$ هم زده شد. بیومس تولید شده زنده با فیلتری با پورسایز 150mm از محیط کشت جدا گردید و به مدت ۱۵ دقیقه در محلول NaOH ۰/۵ نرمال جوشانده شدند. محصول حاصل را با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد و در دمای $60^{\circ}C$ برای ۱۴ ساعت قرار گرفت، تا بطور کامل خشک و در ادامه توسط هاون مراحل پودرسازی انجام گردید و محصول حاصل را بعنوان بیومس مرده اصلاح شده در آزمایش جاذب بکار گرفته شد.

آزمایشات جاذب در ستون ناپیوسته

در این مطالعه پارامترهای زمان تماس، pH محلول، دوز جاذب و غلظت آلاینده که بعنوان متغیرهای موثر بر فرآیند جاذب در نظر گرفته می‌شوند، مورد بررسی قرار گرفتند. تمام آزمایشات در ظروف ارلن ۱۰۰ ml و در دمای آزمایشگاه $(\pm 3) 20$ انجام گرفت. از محلول

استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر دی کرومات پتاسیم برای ساخت غلظت‌های مورد نیاز استفاده گردید. ابتدا به منظور تعیین زمان بهینه در فرآیند جاذب، میزان جاذب در زمان‌های ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر pH در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ بررسی شد، تنظیم pH توسط اسید کلریدیک و هیدروکسید سدیم یک نرمال و سنجش pH با دستگاه pH-Meter ۷۶۵ صورت گرفت. در ادامه با توجه به حد بالای غلظت کروم در فاضلاب‌های صنعتی تا مقادیر 200mg/L ، از محلول‌هایی با غلظت کروم ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر به منظور تعیین تاثیر تغییرات غلظت آلاینده بر میزان جاذب استفاده گشت. در نهایت به منظور بررسی اثر تغییرات دوز جاذب بر میزان جاذب، مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷ و ۰/۸ گرم بر لیتر از بیومس قارچ اسپرژیلوس ترئوس مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور جداسازی جاذب پس از فرآیند جاذب، نمونه‌ها با دستگاه Heraeus مدل Labofuge ۲۰۰ در دور 2500rpm سانتریفوژ گشت و سپس توسط فیلتر $0/45$ میکرون بطور کامل عمل جداسازی جاذب صورت گرفت. برای سنجش باقیمانده و راندمان حذف از دستگاه جاذب اتمی مدل Varian ساخت کشور آلمان و برای هم زدن نمونه ها از شیکر IKA-werke مدل KS۲۶۰C استفاده شد.

تعیین سینتیک و ایزوترم جاذب

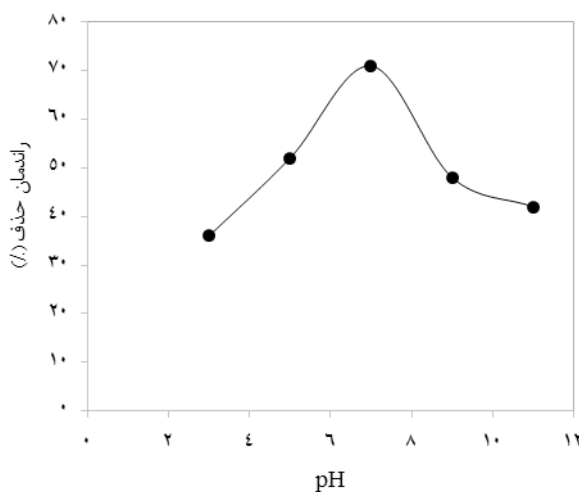
به منظور ارزیابی روند و سرعت جاذب، مطالعات و آزمایشات ایزوترم و سینتیک برای فرآیند جاذب صورت گرفت که از مدل‌های ایزوترم فروندلیخ و لانگمویر برای مطالعه نمودار و نحوه جاذب و از مدل های سینتیک شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم به منظور تعیین سرعت جاذب استفاده شد. ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد که جاذب بر روی جاذب بصورت همگن، یکنواخت و تک لایه‌ای می‌باشد که بین مولکول های جاذب هیچگونه واکنشی اتفاق نمی‌افتد [۱۸]، درحالیکه ایزوترم فروندلیخ نشان دهنده جذبی ناهمگن و هتروژن می‌باشد که عمل جاذب بصورت چند لایه‌ای است و سطح جاذب در فرآیند جاذب دارای انرژی‌های متفاوتی می‌باشند [۱۹]. مدل سینتیک درجه اول که کاربرد زیادی در محیط‌های آبی دارد، بازگو کننده خطی بودن سرعت جاذب آلاینده و تناسب جاذب آلاینده در زمان با غلظت اشباع می‌باشد. درحالیکه در سینتیک درجه دوم، سرعت جاذب آلاینده با توان ۲ در زمان تغییر می‌کند و بیشتر پیش بینی کننده رفتار کلی فرآیند جاذب می‌باشد [۲۰، ۲۱]. با مطالعات ایزوترم و سینتیک از نظر تعیین میزان ظرفیت جاذب و مقدار جاذب مورد نیاز در جهت امکان سنجی کاربرد صنعتی و طراحی سیستم‌های جاذب سطحی در تصفیه خانه بسیار ضروری می‌باشد. در جدول ۱ معادلات مربوط به ایزوترم‌ها و سینتیک‌ها مورد استفاده در این

$$(\%)E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (3)$$

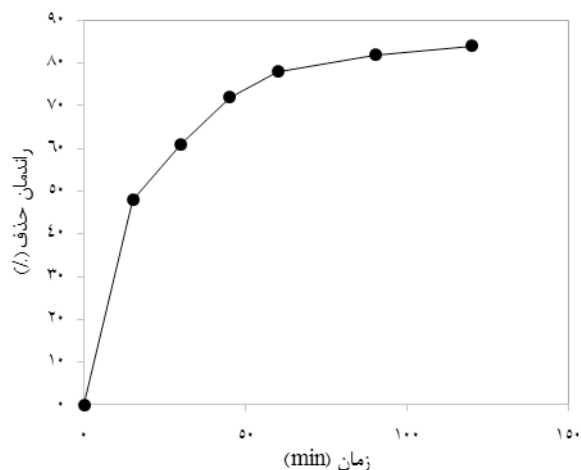
یافته ها

در بررسی اثر pH بر میزان جذب، همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود، بیشترین راندمان در pH برابر با ۷ مشاهده گردید که دارای ۷۱٪ جذب می باشد. راندمان جذب از ۳۶ درصد در pH اسیدی ۳ تا ۴۲/۵ درصد در pH بازی ۱۱ متغیر می باشد.



نمودار ۱- تاثیر pH محلول آبی بر میزان جذب کروم (VI) توسط جاذب (غلظت محلول ۲۰ mg/L، دوز جاذب ۰/۴ g/L و زمان تماس ۶۰ min)

در نمودار شماره ۲ اثر زمان تماس بر میزان جذب بررسی گردید که در زمان تماس ۶۰ دقیقه راندمان جذب به ۷۸ درصد رسید و در زمان های ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در مقدار جذب تغییرات اندکی مشاهده شد که راندمان جذب به ترتیب مقادیر ۸۲ و ۸۴ درصد بدست آمد.



نمودار ۲- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب کروم (VI) توسط جاذب (غلظت کروم ۲۰ mg/L، دوز جاذب ۰/۴ g/L و pH=۷)

مطالعه نشان داده شده است که در معادله فروندلیخ ضرایب n و K_F به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب می باشند و در معادله لانگمویر ضرایب q_m و b به ترتیب حداکثر ظرفیت جذب و مقدار انرژی جذب را نشان می دهند. K_1 و K_2 در معادلات سینتیکی بعنوان ضرایب سرعت جذب و q_e و q_t نشان دهنده ظرفیت جذب در هنگام تعادل می باشند.

جدول ۱- معادلات ایزوترمی و سینتیکی مورد استفاده

$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	سینتیک شبه درجه اول
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	سینتیک شبه درجه دوم
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \left(\frac{1}{C_e} \right)$	ایزوترم لانگمویر
$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	ایزوترم فروندلیخ

علاوه بر تعیین پیروی فرآیند جذب از مدل های ایزوترم براساس ضریب R_L ، می توان از ضریب R_L جهت تایید پیروی فرآیند جذب از مدل لانگمویر استفاده نمود. با تعیین مقدار ضریب b در مدل لانگمویر و داشتن C_e (حداکثر غلظت آلاینده) بر حسب mg/L، می توان از فرمول ۱ مقدار R_L بدست آورد. R_L یک ثابت بی بعد یا پارامتر تعادلی می باشد که مقدار آن می تواند تایید یا رد پیروی فرآیند جذب از مدل لانگمویر را نشان دهد. وضعیت ایزوترم لانگمویر با توجه به مقادیر R_L طبق جدول ۲ تفسیر می گردد [۲۲].

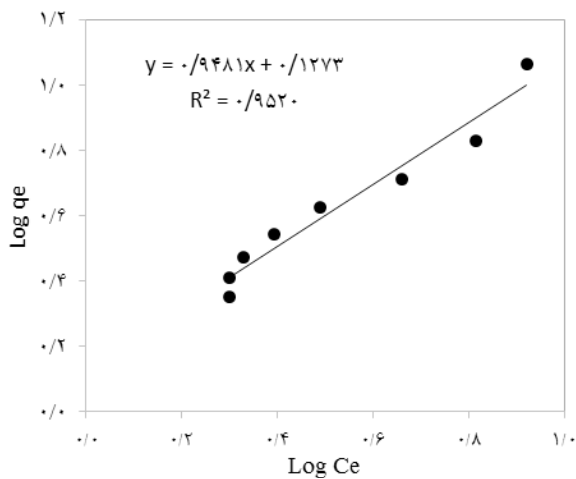
$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (1)$$

جدول ۲- تفسیر مقادیر متفاوت R_L برای ایزوترم لانگمویر

ارتباط مقدار R_L با ایزوترم لانگمویر				
$R_L = 0$	$1 > R_L > 0$	$R_L = 1$	$R_L > 1$	مقدار R_L
تغییر ناپذیر	مطلوب	خطی	نامطلوب	وضعیت ایزوترم

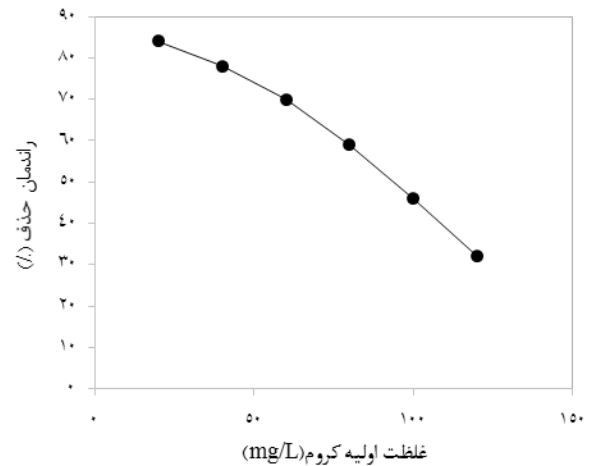
برای تعیین راندمان و ظرفیت جذب از معادلات ۲ و ۳ استفاده شد. در معادلات فوق، C_e غلظت اولیه و C_0 غلظت کروم (VI) در زمان t برحسب (mg/L) را نشان می دهد. همچنین E راندمان جذب برحسب درصد، Q_e ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، V حجم محلول برحسب لیتر و M مقدار جرم جاذب برحسب گرم می باشد.

در نمودارهای ۵، ۶، ۷ و ۸ مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی فرآیند جذب کروم (VI) توسط بیومس اسپرژیلوس ترئوس در مقادیر بهینه از متغیرهای pH، زمان تماس و غلظت آلاینده برای مدل‌های ایزوترم فروندلیخ و لانگمویر و مقادیر بهینه متغیرهای دوز جذب، غلظت آلاینده و pH برای مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم رسم گردیده است. نتایج و ضرایب بدست آمده از معادلات مدل‌های ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب در جدول ۳ آورده شده است.



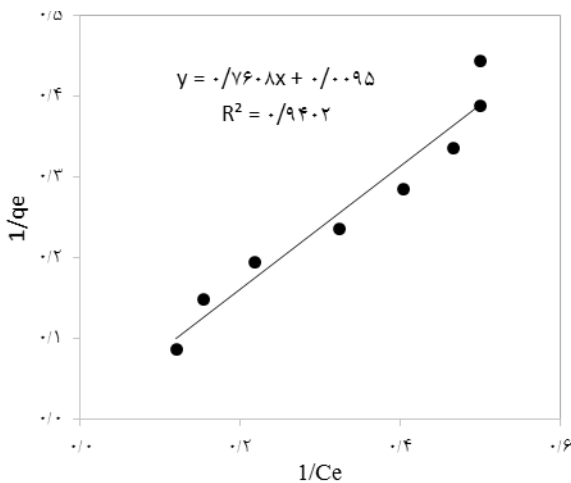
نمودار ۵- مدل ایزوترم فروندلیخ برای جذب کروم (VI) توسط بیومس اسپرژیلوس ترئوس

در بررسی که بر روی غلظت اولیه کروم (VI) در محدوده غلظت‌های ۲۰ تا ۱۲۰ mg/L صورت گرفت، بیشترین مقدار جذب در غلظت ۲۰ mg/L با راندمان ۸۴ درصد و کمترین مقدار جذب در غلظت ۱۲۰ mg/L با راندمان حذف ۳۲ درصد مشاهده گردید (نمودار ۳).

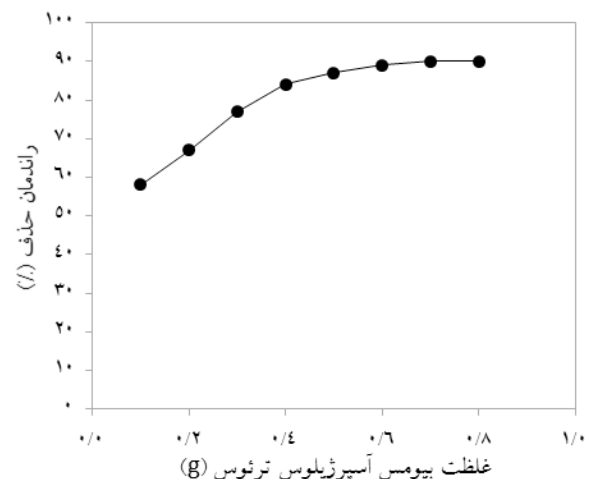


نمودار ۳- تاثیر غلظت اولیه کروم (VI) بر میزان حذف این آلاینده توسط جاذب (دوز جاذب ۰/۴ g/L و pH=۷ و زمان تماس ۹۰ min)

در نمودار ۴ تاثیر تغییرات غلظت جاذب اسپرژیلوس ترئوس بر میزان جذب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در غلظت ۰/۶ g/L از بیومس اسپرژیلوس ترئوس میزان جذب به ۸۹ درصد رسیده است و در غلظت‌های بالاتر بیومس تغییرات محسوسی در راندمان جذب مشاهده نمی‌شود. کمترین میزان جذب در غلظت ۰/۱ mg/L با راندمان ۵۸ درصد مشاهده شد.



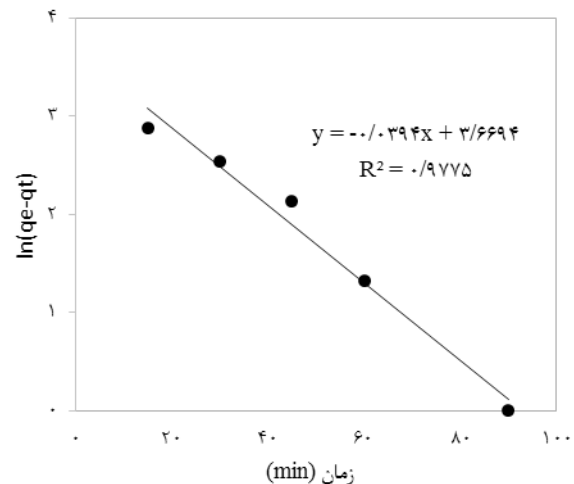
نمودار ۶- مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب کروم (VI) توسط بیومس اسپرژیلوس ترئوس



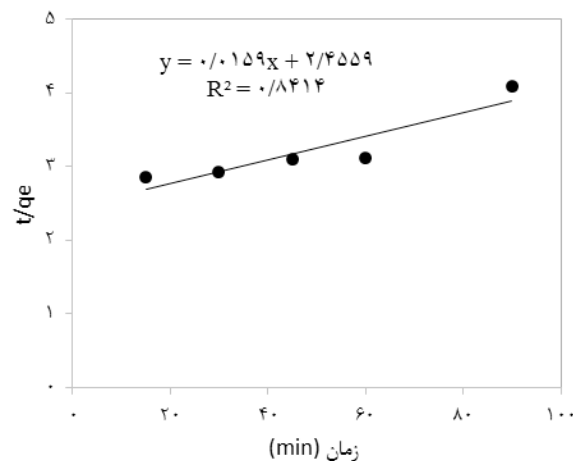
نمودار ۴- تاثیر دوز جاذب بر میزان حذف کروم (VI) (غلظت کروم ۲۰ mg/L و pH=۷ و زمان تماس ۹۰ min)

بحث

هدف از این مطالعه بررسی توانایی بیومس مرده تولید شده از قارچ اسپرژیلوس ترئوس بر میزان جذب کروم (VI) بود که اثر متغیرهای pH، زمان تماس، غلظت آلاینده و غلظت جاذب بر میزان جذب، ظرفیت و سرعت جذب توسط مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی بررسی مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد. در نتایج حاصل از اثر pH بر میزان جذب مشاهده شد که بیشترین جذب در pH نزدیک به خنثی اتفاق می‌افتد و با اسیدی و بازی کردن محلول میزان جذب کاهش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان به این گونه تفسیر کرد که کاهش pH باعث افزایش یون هیدروژن (H^+) و افزایش pH باعث افزایش یون هیدروکسید (OH^-) در محلول آبی می‌گردد و منجر به ایجاد یک فضای رقابتی با کروم (VI) جهت نشستن بر روی سطح و گروه‌های عاملی جاذب می‌گردد. در نتیجه با افزایش بیشتر یون‌های هیدروژن و هیدروکسید، فضای خالی برای جذب کروم (VI) بر روی جاذب، کاهش می‌یابد و منجر به کاهش راندمان جذب می‌گردد [۲۳]. فلز کروم دارای pK_a برابر با ۵/۹ می‌باشد. در pH برابر با pK_a ، نیمی از گروه‌های عاملی یک ماده خنثی و نیمی دیگر باردار می‌باشند و در نتیجه میزان بار ماده در کمترین مقدار خود قرار دارد. در مقادیر pHهای بالاتر از Pka ترکیب بیشتر بحالت آنیونی و در مقادیر کمتر از Pka ماده بحالت مولکولی و بار مثبت، تغییر بار می‌دهد [۲۴]. از طرفی pH_{zpc} بیومس قارچی معمولاً در محدوده pH خنثی قرار دارد، در نتیجه می‌توان یک افزایش میزان جذبی را بین pka کروم (VI) و pH_{zpc} جاذب که در محدوده pH های ۷ تا ۵/۹ از محلول قرار دارند، بدلیل غیرهم نام بدون بار مشاهده نمود [۲۵]. در مطالعه‌ای که یان و همکاران بر روی حذف فلزات سنگین توسط قارچ‌های گروه *Mucor rouxii* انجام دادند، بیشترین جذب در pH ۶ و به سمت خنثی مشاهده شد که با نتایج این مطالعه مشابهت دارد [۱۵]. در مطالعه یوسفی و همکاران $pH=6/5$ بعنوان pH بهینه جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی توسط قارچ اسپرژیلوس نیجر در نظر گرفته شد [۲۶]. نتایج نشان داد که راندمان جذب با افزایش زمان روند صعودی دارد و در زمان تماس بالاتر از ۶۰ دقیقه تغییرات محسوسی در افزایش راندمان جذب مشاهده نمی‌شود. این نتایج پرواضح می‌باشد چرا که با افزایش زمان تماس جاذب با آلاینده فرصت کافی برای جذب آلاینده بر سطح جاذب حاصل می‌گردد و احتمال برخورد بین جاذب و آلاینده در اثر اختلاط افزایش می‌یابد که در نهایت منجر به افزایش راندمان جذب می‌گردد. اما همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود، سرعت جذب با گذر زمان دارای روند کاهشی می‌باشد که عامل آن می‌تواند اشباع و گرفتگی خلل و فرج و گروه‌های عاملی سطح جاذب توسط آلاینده باشد. این روند کاهش سرعت جذب تا زمانی که تغییرات در



نمودار ۷- مدل سینتیکی شبه درجه اول برای جذب کروم (VI) توسط بیومس اسپرژیلوس ترئوس



نمودار ۸- مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای جذب کروم (VI) توسط بیومس اسپرژیلوس ترئوس

جدول ۳- ضرایب حاصل از مدل‌های ایزوترم فروندلیخ و لانگمویر و سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جذب کروم (VI) با بیومس اسپرژیلوس ترئوس

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیخ			
R_L	b	q_m	R^2	n	K_F	R^2
۱/۰۸	۰/۰۱۲	۱۰۵/۲۶	۰/۹۴۰۲	۱/۰۵	۱/۳۴	۰/۹۵۲
سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول			
K_2	q_e	R^2	q_{exp}	K_1	q_e	R^2
۰/۰۰۶۴	۷/۹۳	۰/۸۴۱۴	۲۳	۰/۰۳۹	۳۹/۲۲	۰/۹۷۷

بودن این ضریب پیروی فرآیند جذب از مدل لانگمویر و در مقادیر بالاتر از ۱، یک جذب مشترک را نشان خواهد داد. پیروی فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ نشان می‌دهد که جذب کروم (VI) بر روی بیومس اسپرژیلوس ترئوس بصورت هتروژن و غیریکنواخت بر روی گروه‌های عاملی همچون گروه کربوکسیلی و آمینی انجام می‌گیرد و عمل جذب توسط نیروهای مختلفی از نیروهای فیزیکی، شیمیایی و یونی رخ می‌دهد [۱۹]. با توجه به جدول شماره ۳ مقدار R^2 در سینتیک شبه درجه اول ۰/۹۷۷ و در سینتیک شبه درجه دوم ۰/۸۴۱۴ بدست آمد و ظرفیت جذب آزمایشگاه با مقدار 23 mg/g نزدیک به ظرفیت جذب در مدل سینتیک شبه درجه اول بود. نتایج گویا این مطلب می‌باشند که فرآیند جذب از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند و نسبت جذب کروم در زمان با غلظت اشباع متناسب و از واکنش درجه اول پیروی می‌کند [۲۱]. با بررسی ایزوترم جذب بیومس اسپرژیلوس ترئوس مشاهده شد که این جذب در حذف کروم (VI) دارای ظرفیت جذب $105/26 \text{ mg/g}$ می‌باشد که در مقایسه با مطالعه سلوی و همکاران که ظرفیت جذب کربن فعال برای کروم (VI) مقدار $3/46 \text{ mg/g}$ بدست آمد، دارای جذب بسیار بالاتری می‌باشد. در نتیجه این جذب، توانایی رقابت بالایی با سایر جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین دارد و می‌تواند بعنوان جاذب مناسبی جهت حذف فلزات سنگین در تصفیه خانه‌های صنعتی بکار گرفته شود [۳۰].

نتیجه گیری

مطالعات گسترده‌ای در ارتباط با حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی صورت گرفته است که بطور گسترده از فرآیندهای جذب به منظور حذف این آلاینده‌ها استفاده می‌شود. تاکنون جاذب‌های متنوع و زیادی از جمله اکسیدهای فلزی، جاذب‌های کربنی و بیوجاذب‌ها جهت حذف فلزات سنگین استفاده شده است. در این مطالعه، از جاذب طبیعی بیومس قارچ اسپرژیلوس ترئوس به منظور حذف کروم (VI) استفاده شد که متغیرهای عملیاتی pH، زمان تماس، غلظت آلاینده و دوز جاذب بررسی گشت. نتایج نشان داد که متغیرهای مورد مطالعه، دارای اثر قابل توجه‌ای در راندمان جذب می‌باشند که در شرایط بهینه از متغیرهای مذکور، بیومس قارچ اسپرژیلوس ترئوس دارای راندمان و ظرفیت جذب قابل قبولی در حذف کروم (VI) در مقایسه با سایر جاذب‌ها است. در نتیجه می‌توان این ترکیب، بعنوان یک جاذب طبیعی جهت حذف کروم (VI) و سایر فلزات سنگین از محیط‌های آبی معرفی گردد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله نویسندگان مقاله از دانشگاه علوم پزشکی همدان به منظور

افزایش میزان جذب به یک مقدار نزدیک به صفر برسد و سرعت جذب و واجذب برابر گردد، ادامه خواهد داشت. در مطالعه کاپور و همکاران که حذف فلزات سنگین را توسط قارچ اسپرژیلوس نیجر انجام داده بودند، زمان تعادل از ۲ ساعت برای سرب تا ۱ ساعت برای فلز نیکل متغیر بود [۲۷]. در مطالعه یوسفی و همکاران، زمان تعادلی برابر با ۲۰ دقیقه برای جذب فلزات کبالت، روی و کادمیوم توسط قارچ اسپرژیلوس نیجر مشاهده گردید که تفاوت این زمان تعادل با مطالعه حاضر، می‌تواند بدلیل انتخاب غلظت‌های پایین‌تر فلزات و حجم محلول بالاتر باشد [۲۶]. در بررسی غلظت اولیه جاذب مشاهده شد که جذب در غلظت اولیه 20 mg/L از کروم (VI)، بیشترین مقدار جذب را دارد و با افزایش غلظت اولیه راندمان جذب کاهش می‌یابد. دلیل کاهش راندمان جذب، می‌تواند بعث کاهش سطوح و گروه‌های عاملی جاذب باشد که در اثر افزایش غلظت کروم (VI) گرفته شده‌اند. همچنین ظرفیت جذب (q_e)، بدلیل افزایش غلظت آلاینده و بالا رفتن تعداد برخورد بین جاذب و آلاینده افزایش پیدا کرد. در مطالعه یو و همکاران که ۲ و ۴ دی کلروفلن را توسط بیومس قارچ کرایزوسپوریم حذف نمودند، مشاهده شد که با افزایش غلظت آلاینده راندمان جذب کاهش و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد [۲۸]. دوز جاذب یکی از متغیرهای ضروری بخصوص در تعیین ظرفیت جذب و مقدار مصرف ماده جاذب برای کاربرد صنعتی می‌باشد. در نتایج مشاهده گردید که با افزایش دوز بیومس اسپرژیلوس ترئوس، میزان حذف کروم (VI) افزایش یافت. دلیل افزایش راندمان جذب می‌تواند بعثت افزایش سطوح قابل دسترس جاذب بعثت افزایش دوز مصرفی در محلول باشد که منجر به افزایش جذب کروم (VI) می‌گردد. در دوزهای پایین از جاذب، سطح بیومس اسپرژیلوس ترئوس به سرعت توسط کروم (VI) گرفته و اشباع می‌شود و باعث کاهش راندمان جذب می‌گردد. در مقابل ظرفیت جذب با افزایش جاذب کاهش پیدا می‌کند، چرا که در دوزهای بالا از همه ظرفیت جاذب برای حذف آلاینده استفاده نمی‌شود. در مطالعه شکوهی و همکاران که بر روی حذف پتاکلروفنل توسط قارچ اسپرژیلوس نیجر صورت گرفت، مشاهده شد که افزایش دوز جاذب منجر به افزایش راندمان و کاهش ظرفیت جذب می‌گردد [۲۵]. در مدل‌های جذب ایزوترمی که بر روی فرآیند جذب کروم (VI) توسط اسپرژیلوس ترئوس انجام گرفت، مشاهده شد که فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ با R^2 برابر ۰/۹۵۲ پیروی می‌کند. ضریب n در مدل فروندلیخ در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار گرفت که نشان دهنده مناسب بودن فرآیند جذب در شرایط آزمایش می‌باشد. ضریب $1/n$ که شیب خط در مدل فروندلیخ را نشان می‌دهد، بین صفر و یک قرار گرفته است که نشان دهنده هتروژنی بودن فرآیند جذب می‌باشد [۲۹]. در صورت منفی

مساعادت در انجام پژوهش حاضر صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

References

- 1- Rengaraj S, Yeon KH, Moon SH. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 2001; 87(1):273-87.
- 2- Hu J, Chen G, Lo IM. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research* 2005; 39(18):4528-36.
- 3- Pérez-Candela M, Martín-Martínez J, Torregrosa-Maciá R. Chromium (VI) removal with activated carbons. *Water Research* 1995; 29(9):2174-80.
- 4- Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sánchez A, Querol X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 2003; 37(20):4855-62.
- 5- Aravindhana R, Madhan B, Rao JR, Nair BU, Ramasami T. Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: An approach for chrome recovery and reuse. *Environmental Science & Technology* 2004; 38(1):300-306.
- 6- Abdelwahab O, Amin N, El-Ashtouky E. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163(2):711-16.
- 7- Caetano M, Valderrama C, Farran A, Cortina JL. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009; 338(2):402-409.
- 8- Xu R, Zhou Q, Li F, Zhang B. Laccase immobilization on chitosan/poly (vinyl alcohol) composite nanofibrous membranes for 2,4-dichlorophenol removal. *Chemical Engineering Journal* 2013; 222(4):321-29.
- 9- Lazaridis N, Asouhidou D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite. *Water Research* 2003; 37(12):2875-82.
- 10- Wang YH, Lin SH, Juang RS. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 2003; 102(2):291-302.
- 11- Deng S, Ma R, Yu Q, Huang J, Yu G. Enhanced removal of pentachlorophenol and 2,4-D from aqueous solution by an aminated biosorbent. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 165(1):408-14.
- 12- Jianlong W, Yi Q, Horan N, Stentiford E. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology* 2000; 75(2):157-61.
- 13- Mathialagan T, Viraraghavan T. Biosorption of pentachlorophenol by fungal biomass from aqueous solutions: A factorial design analysis. *Environmental Technology* 2005; 26(5):571-80.
- 14- Rao J, Viraraghavan T. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology* 2002; 85(2):165-71.
- 15- Yan G, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research*

2003; 37(18):4486-96.

16- Yalçinkaya Y, Arica MY, Soysal L, Denizli A, Genç Ö, Bektaş S. Cadmium and mercury uptake by immobilized *Pleurotus sapidus*. *Turkish Journal of Chemistry* 2002; 26(3):441-52.

17- Say R, Denizli A, Arica MY. Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology* 2001; 76(1):67-70.

18- Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 1966; 5(2):212-23.

19- Raoov M, Mohamad S, Abas MR. Removal of 2, 4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: Characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 2013; 263:501-16.

20- Hameed B. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007; 307(1):45-52.

21- Shokohi R, Jafari SJ, Siboni M, Gamar N, Saidi S. Removal of Acid Blue 113 (AB113) dye from aqueous solution by adsorption onto activated red mud: A kinetic and equilibrium study. *Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences* 2011; 16(2):55-65.

22- Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* 2008; 223(1):152-61.

23- Huang C, Huang C, Morehart A. Proton competition in Cu (II) adsorption by fungal mycelia. *Water Research* 1991; 25(11):1365-75.

24- Eid M. Gamma radiation preparation of Poly (Acrylamide/Maleic Acid/Gelatin) Hydrogels for adsorption of chromium ions from wastewater. *American Journal of Polymer Science and Technology* 2015; 1(1):9-14.

25- Shokoohi R, Azizi S, Ghiasian SA, Fredmal J. Efficiency of the fungus *Aspergillus niger* biomass in Pentachlorophenol (PCP) absorption from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment* 2014; 7(2):123-32 (In Persian).

26- Yousefi J, Younesi H, Hajahmadi Z. Determination of optimal temperature for biosorption of heavy metal mixture from aqueous solution by pretreated biomass of *Aspergillus niger*. *Journal of Water and Wastewater* 2011; 22(4):37-42 (In Persian).

27- Kapoor A, Viraraghavan T, Cullimore DR. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* 1999; 70(1):95-104.

28- Wu J, Yu HQ. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 137(1):498-508.

29- Ho YS, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 1998; 70(2):115-24.

30- Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology* 2001; 80(1):87-89.