



رنگبری پساب با استفاده از جاذب‌های زیستی

سعیده خلقی^۱، خشایار بدیعی^{۲*}، سید حمید احمدی^۳

۱- کارشناس ارشد، مهندسی پلیمر- صنایع رنگ، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

۲- دانشیار، گروه رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- دانشیار، گروه شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۸۶-۱۴۳۳۵

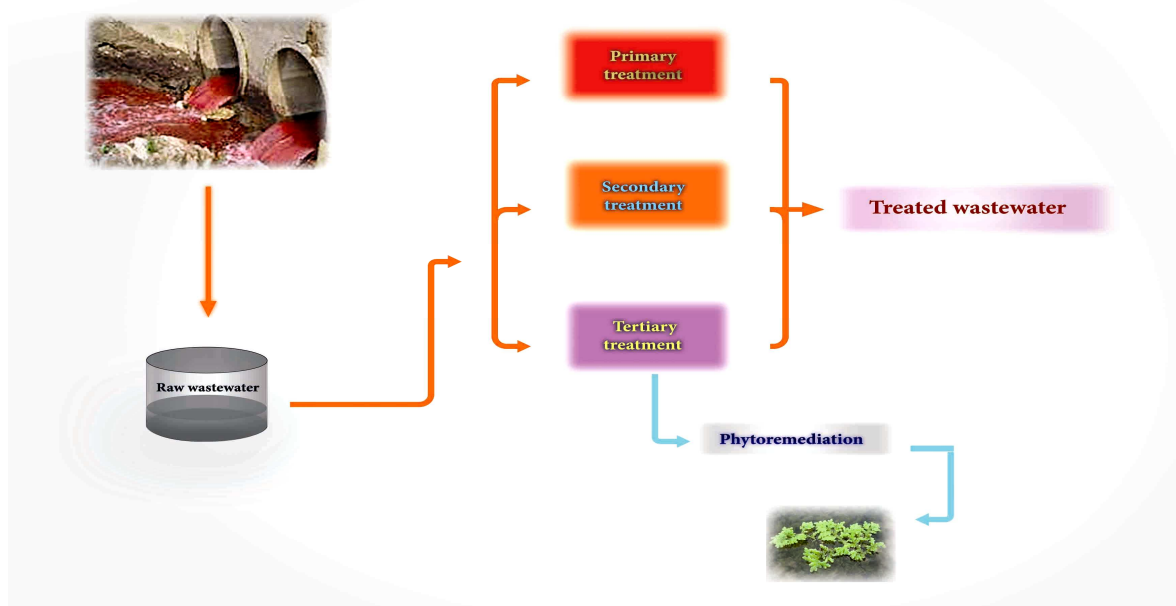
تاریخ دریافت: ۹۰/۶/۲۵ تاریخ بازبینی: ۹۰/۹/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۰/۹/۲۲

چکیده

تصفیه پساب رنگی یکی از مشکل‌ترین فرآیندهای تصفیه به‌شمار می‌رود. این نوع پساب در بسیاری از صنایع، مانند نساجی، کاغذ و پلاستیک، جایی که از رنگ‌ها برای تولید محصولات استفاده می‌شود، تولید می‌شود. همان‌طور که نتایج و آمارها نشان می‌دهد، پساب این صنایع در حال تبدیل شدن به یکی از منابع اصلی تولید و انتشار آلودگی آبهای محیط زیست می‌باشد. رنگ‌ها در پساب این صنایع به علت ترکیبات آروماتیکی پیچیده به سختی حذف می‌شود. بطور کلی به علت هزینه‌های بالای فرآیندها، روش‌های اندکی برای حذف رنگ‌ها از پساب صنایع نساجی و کاغذ، اقتصادی و صنعتی است. کربن فعال معمولاً به‌منظور حذف رنگ‌ها از فاضلاب صنایع به‌خاطر بازده بالای آن استفاده می‌شود. به هر حال قیمت تمام شده استفاده از کربن فعال نسبتاً بالاست و در مجموع برای پساب‌های صنعتی که حاوی غلظت‌های پایین رنگ‌ها می‌باشند، کاربرد نخواهد داشت. از این‌رو بسیاری از جاذب‌های ارزان قیمت به‌منظور حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی در تحقیقات مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. اخیراً بسیاری از توجهات به استفاده از زیست‌جاذب‌هایی نظیر: توده‌های زیستی قارچی یا باکتریایی و زیست‌پلیمرهای طبیعی (زغال سنگ، پوسته گندم، خاک اره چوب) و استفاده از گیاه درمانی به‌منظور حذف رنگ‌ها متمرکز شده است. در این مقاله به بررسی و کاربرد نمونه‌ای از جاذب‌های زیستی به‌نام آزولا در روش گیاه درمانی پرداخته می‌شود که نقش قابل توجهی در جذب و حذف ترکیبات آلی رنگ‌ها و فلزات سنگین در تصفیه پساب دارد.

واژه‌های کلیدی

پساب صنعتی رنگی، رنگبری، جاذب زیستی، گیاه آزولا.



۱- مقدمه

الکترودیالیز^۸، ازوناسیون^۹، اکسیداسیون الکتروشیمی^{۱۰} و روش‌های بیولوژیکی [۲] مطرح هستند که به منظور فرآوری پساب‌های رنگی قابل استفاده می‌باشند [۵]. اگرچه موارد فوق به‌طور گسترده استفاده می‌شوند [۷]، اما تمامی این روش‌ها دارای مزایا و معایب خاص خود بوده و هر یک در یکی از مراحل تصفیه پساب و بسته به غلظت و نوع آلاینده کاربرد دارند. محدودیت‌هایی ذاتی این روش‌ها به شرح زیر است [۸]:

- هزینه بالا
- ساختار خطرناک محصولات جانبی
- مصرف بالای انرژی.



شکل ۱- تصویری از پساب تزریق شده به محیط زیست [۶].

۳- تصفیه زیستی^{۱۱}

در میان روش‌های یاد شده، تصفیه زیستی روشی است که امروزه بسیاری از صنایع و تحقیقات روی آن متمرکز شده‌اند. اصطلاح تصفیه زیستی در یک مفهوم گسترده به فنون تصفیه‌ای که در آن از موجودات زنده ریز جهت حذف یک ماده از محلول مایع استفاده می‌شود، اطلاق می‌گردد. این تعریف همچنین شامل سیستم‌هایی می‌شود که جلبک و گیاهان سبز را برای صاف کردن آب به کار می‌گیرند. این سیستم‌ها معمولاً به سیستم‌های رشد گیاهان در آب‌های مغذی^{۱۲} معروف هستند. اما جذب زیستی، برداشت مؤثر آلاینده‌ها از پساب‌های محلول آبی با استفاده از توده‌های میکروبی غیر زنده^{۱۳} است، فنآوری که برای حذف رنگزا از پساب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸، ۹].

پساب^۱ یا فاضلاب، آب کثیف و آلوده، مایعی آغشته به انواع مواد آلی و معدنی و ترکیبات ریز بیماری‌زا است که از کارخانه‌های صنعتی، بیمارستان‌ها، محل‌های مسکونی یا اداری و زمین‌های کشاورزی تخلیه می‌شود و یکی از عامل‌های عمده آلودگی محیط زیست است [۱].

آلودگی که توسط پساب‌های صنعتی به وجود می‌آید از مشکلات رایج برای بسیاری از کشورهاست، به‌ویژه رنگزاهای موجود در پساب‌های صنعتی که سلامتی انسان و تعادل محیط زیست را مختل می‌کند [۲]. خارج از بسیاری از آلوده‌کننده‌های موجود در فاضلاب‌ها، مانند اسیدها، بازها و جامدات قابل حل آلی- معدنی سمی که همگی نامطلوب می‌باشند، بسیاری از آلاینده‌های سمی توسط رنگزاهای آلی پس از واکنش در طبیعت به وجود می‌آیند. رنگزاهای شامل رنگدانه‌های آلی آروماتیک مصنوعی نامطلوب محلول در آب هستند که کاربرد بالقوه‌ای در صنایع مختلف دارند. با توجه به این که رنگ‌ها به‌طور عمده ساختار آروماتیک پیچیده و مصنوعی دارند، بنابراین پایدارتر بوده و حذف زیستی آنها مشکل‌تر است. رنگ‌های مورد استفاده در صنایع نساجی ساختارهای متنوعی، مانند پایه‌های اسیدی، راکتیو، بازی، دیسپرس، آزو، دی‌آزو، آنتراکینونی و رنگزاهای کمپلکس فلزی، دارند. استفاده از رنگزاهای روز به روز به‌خاطر افزایش فوق‌العاده فرآیندهای صنعتی و اصرار بشر برای استفاده از رنگ افزایش می‌یابد. بررسی‌های کارشناسان نشان داده است که حدود ۱۰ هزار نوع ماده رنگزا و رنگدانه‌های تجاری گوناگون موجود است که میزان تولید آنها در سراسر جهان به بیش از $10^5 \times 7$ تن در سال می‌رسد. همچنین از آنجا که حدود ۱۵-۱۰٪ از این مواد رنگی که اغلب مصنوعی هستند، طی مراحل مختلف تولید و مصرف، وارد پساب می‌شوند، در صورت عدم توجه به اجرای مراحل صحیح تصفیه، این مواد همراه با پساب وارد محیط زیست می‌شوند [۳-۵]. با توجه به خطرات زیست محیطی و بهداشتی ناشی از پساب‌ها و همچنین مشکلات و محدودیت‌های موجود در زمینه تأمین آب سالم، به‌سازی سیستم‌های تصفیه پساب بسیار ضروری است و دانشمندان تاکنون توانسته‌اند با استفاده از روش‌های مختلف بار آلودگی پساب وارد شده به محیط را کاهش دهند. شکل ۱ تصویر نمونه‌ای از پساب وارد شده به طبیعت را نشان می‌دهد [۶].

۲- روش‌های متداول تصفیه پساب

فرآیندهای متنوعی، مانند تجمع ذرات^۲ [۵]، ته‌نشینی^۳، صاف کردن^۴، فرآیندهای غشائی^۵ [۷]، سیستم‌های تعویض یونی^۶، کربن فعال^۷،

¹ Wastewater (sewage) treatment

² Flocculation

³ Precipitation

⁴ Filtration

⁵ Membrane filtration

⁶ Ion Exchange

⁷ Activated Carbon

⁸ Electrocoagulation

⁹ Ozonation

¹⁰ Electrochemical oxidation

¹¹ Hydroponics

¹² Hydroponics

¹³ Biomass

۴- عوامل مؤثر در جذب زیستی

صرف نظر از هر سازوکار و فرآیندی که انجام شود، یک‌سری عوامل محیطی روی طبیعت شیمیایی مکان‌های پیوندی سطح جاذب طبیعی اثر می‌گذارند. اما از میان تمام عوامل موجود، چند عامل بسیار مؤثر و مهم می‌باشد که عبارت هستند از:

- غلظت اولیه مواد آلاینده، شامل: یون‌های فلزی، رنگ‌ها و مواد سمی دیگر،
- درجه حرارت
- pH
- مقدار جاذب مورد استفاده

البته عوامل دیگری نیز هستند که در شرایط خاص می‌توانند دارای اهمیت فراوان باشند. اما چهار عامل بالا در اکثر تحقیقات به عنوان مهم‌ترین عوامل نامبرده شده‌اند. عوامل دیگری، مانند شدت جریان پساب، غلظت‌های فلزات بی‌اثر (سدیم، کلسیم و منیزیم)، غلظت اکسیژن محلول، حضور فلزات اضافی اثر گذار روی جذب، لیگاند‌های آمیونی، کاتیونی و یا ترکیبی و آلودگی‌های آلی (مواد فعال سطحی، مواد نفتی و روغنی) نیز در جذب زیستی اثر گذارند [۱۰].

محققین چندین جاذب زیستی را برای جذب رنگ‌ها از محلول‌های آبی گزارش کرده‌اند که پاره‌ای از این موارد شامل باکتری [۱۱]، قارچ [۱۲، ۱۳] و جلبک^۱ [۱۴] می‌گردند. در این میان سرخس آزولا^۲ گونه‌ای از جاذب زیستی به‌شمار می‌رود که به‌طور وسیعی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌ها استفاده گردیده است. این گیاه قابلیت بالایی در جذب زیستی از خود نشان داده‌است [۱۵، ۱۶].

۵- سازوکار جذب زیستی جلبک

جلبک‌ها در تقسیم بندی آغازین قرار می‌گیرند ولی دارای کلرفیل می‌باشند. در هر دو آب تازه و شور قابل دسترسی است. ظرفیت جذب زیستی جلبک‌ها را می‌توان به مساحت سطح و تمایل به اتصال بالای آنها نسبت داد [۱۷، ۱۸]. خصوصیات دیواره سلولی جلبک نقش عمده‌ای را در جذب زیستی، جاذبه الکترواستاتیکی و کمپلکس‌های شناخته شده‌ای که در طول جاذبه زیستی جلبک‌ها اتفاق می‌افتد، بازی می‌کنند [۱۹]. گروه‌های عاملی، مانند: هیدروکسیل، کربوکسیل، آمینو و فسفات موجود بر روی سطح سلولی جلبک، به عنوان عاملی برای جداسازی آلاینده‌ها از پساب، پیشنهاد شده است. حذف رنگ، به‌ویژه با استفاده از جلبک‌ها، ممکن است توسط اجتماع یون‌های رنگ‌زا روی سطح پلیمر زیستی جلبک اتفاق افتد. این فرآیند به‌طور عمده به‌صورت نفوذ مولکول‌های رنگ از فاز آبی به داخل فاز جامد پلیمر زیستی صورت می‌گیرد [۲۰]. پلیمرهای تشکیل دهنده دیواره خارجی سلول، شامل گروه‌های عاملی می‌باشند که از طریق جذب مولکول‌های رنگ‌زا به روی آنها (تجمع) در طول فرآیند، حذف رنگ‌زا صورت می‌گیرد [۲۱، ۲۲]. بر طبق گزارشات،

سازوکار حذف رنگ‌زا را می‌توان با جذب زیستی، تبدیل زیستی^۳ و تجمع زیستی^۴ توضیح داد. در مطالعه‌ای که توسط اوزار و همکارانش در سال ۲۰۰۶ صورت گرفته است، سازوکار حذف رنگ‌زای اسیدی قرمز ۲۷۴، به‌وسیله جذب زیستی و تجمع زیستی گزارش شده است [۲۰].

۶- آزولا

آزولا یک جلبک آبی است که ساقه‌های آن به صورت ریزوم‌های^۵ منشعب شناور می‌باشد. برگ‌های آن کوچک بوده و به صورت متناوب بر روی هم قرار دارند. ریشه آن نیز به صورت معلق در آب قرار دارد. شکل ۲ تصویری از سرخس زنده آزولا گونه *A. filiculoides* را نشان می‌دهد [۲۳].

گیاه آزولا را می‌توان به صورت شناور در آب استخرها، آب‌های راکد، آبگیرها و کانال‌های آبیاری بدست آورد. امروزه گیاه آزولا را بیشتر به‌عنوان یک علف هرز در مزارع برنج، در شمال ایران، به‌خصوص در استان گیلان می‌شناسند که در اکثر شالیزارهای شمال و همچنین در سطح وسیعی از مرداب انزلی گسترش یافته‌است [۲۴]. شش گونه سرخس آزولا با نام‌های *A. Pinnata*، *A. Rubra*، *A. Caroliniana*، *A. Mexicana*، *A. Microphylla* و *A. Filiculoides* در دنیا شناخته شده است [۲۵] که در ایران بیشتر، این گونه اخیر یافت می‌شود.



شکل ۲- نمایی از سرخس آزولا گونه *A. filiculoides* [۲۳].

۷- حذف رنگ به روش جذب زیستی

همان‌طور که اشاره شد حذف آلاینده‌های موجود در آب و پساب با استفاده از سیستم‌های زیستی در دو دهه اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است که یکی از متداول‌ترین این روش‌ها فرآیند جذب زیستی است. جاذب‌های زیستی می‌توانند به صورت‌های غیر زنده^۶ و زنده^۷ مورد استفاده قرار گیرند. اگر سیستم جذب یک توده زیستی^۸، غیر زنده باشد، فرآیند حذف آلاینده سریع بوده و مستقل از چرخه متابولیک زیستی

³ Bioconversion

⁴ Biocoagulation

⁵ Rhizome

⁶ Non-living or dead

⁷ Living

⁸ Biomass

¹ Algae

² Azolla

انجام می‌شود که به آن سیستم غیرفعال^۱ گفته می‌شود و اگر جاذب یک موجود زنده باشد فرآیند مورد نظر به کندي انجام شده و به آن سیستم فعال^۲ اطلاق می‌گردد [۲۶]. در فرآیند غیرفعال، آلاینده‌ها به مکان‌های موجود در دیواره سلولی جاذب متصل می‌شوند، ولی در فرآیند فعال با توجه به چرخه متابولیک سلولی، آلاینده از دیواره سلول عبور کرده و وارد سلول می‌شوند [۲۷].

همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد، جاذب‌های زیستی شامل انواع میکروارگانیسم‌ها، نظیر مخمر، باکتری، قارچ و یا گونه‌هایی نظیر جلبک‌ها و سرخس‌ها [۲۸] می‌شوند. لازم به ذکر است که سرخس در مقابل جلبک در طبقه‌بندی گیاهان، کامل‌تر است، به طوری که سرخس بافت‌های توسعه یافته‌تر، مانند ریشه و برگ، دارد، لیکن جلبک فاقد این اندام‌ها می‌باشد. قابل ذکر است که اگر جاذب زیستی یک گیاه آبی زنده باشد، کاربرد واژه گیاه درمانی^۳ بر جذب زیستی ارجحیت دارد [۲۹]. کند بودن مرحله جذب به وسیله جاذب زیستی زنده که چند ساعت یا چند روز به طول می‌انجامد به واسطه رشد مداوم گیاه است. این در حالی است که اگر غلظت آلاینده و شدت سمیت آن زیاد باشد، رشد جاذب با مرگ سلول‌های آن متوقف می‌شود. از طرفی سلول‌های مرده قادر نخواهند بود همانند سلول‌هایی که از ابتدا متعلق به یک جاذب زیستی مرده هستند، به عمل جذب آلاینده ادامه دهد و این به توقف عملی فرآیند منتهی می‌شود [۲۹]. اکثر جاذب‌های زیستی را می‌توان در حجم زیاد، ارزان و به آسانی تهیه نمود. به عنوان مثال بسیاری از انواع جلبک‌ها نظیر جلبک‌های سبز و قهوه‌ای به آسانی از سطح بسیاری از آنها قابل جمع‌آوری هستند. مزیت عمده دیگر استفاده از جاذب‌زیستی بر سایر روش‌ها، امکان بازیافت جاذب و آلاینده با روش‌های ساده و ارزان است [۳۰].

۹- جذب به وسیله جاذب‌های زیستی زنده

در این حالت، جاذب زیستی زنده در محلول حاوی آلاینده شروع به رشد می‌کند. در چنین شرایطی محدود شدن میزان رشد جاذب می‌تواند به عنوان معیاری جهت ارزیابی تحمل^۷ جاذب نسبت به محیط آلوده در نظر گرفته شود. در این گونه بررسی‌ها همواره یک محیط آبی عاری از آلاینده، که فقط حاوی مواد مغذی جهت رشد جاذب زیستی است، به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته می‌شود، به طوری که جرم نهایی جاذب در نمونه کنترل با جرم نهایی آن در نمونه‌های حاوی آلاینده مقایسه می‌گردد. هر چه میزان و یا شدت آلودگی بیشتر باشد، درصد کاهش رشد جاذب در این محیط‌ها نسبت به رشد جاذب شاهد بیشتر خواهد بود [۳۱]. برای غلظت‌های کم آلاینده (در حد کمتر از ۵۰ mg/L) استفاده از جاذب‌زیستی زنده بر نوع غیر زنده آن ارجحیت دارد. در ابتدا، سازوکار جذب، همان سازوکار سریع و نفوذی، مشابه با نوع عملکرد جاذب غیرزنده است، ولی در ادامه پس از اشباع شدن موقعیت‌های موجود در سطح خارجی دیواره سلولی جاذب زیستی زنده، سازوکار ثانویه (انتقال جرم آلاینده به داخل سلول) کند می‌شود. به عبارت دیگر برای محلول‌های رقیق، تمامی فرآیند جذب به وسیله جاذب‌زیستی غیر زنده، در مرحله نخست فرآیند جذب انجام می‌شود، و در ادامه جذب ثانویه و در واقع تکمیلی بر اساس متابولیک سلول‌های زنده صورت می‌پذیرد [۳۲].

۱۰- انواع سیستم‌ها

به طور کلی سه نوع سیستم در زمینه تصفیه زیستی پساب‌ها وجود دارد که شامل سیستم‌های ناپیوسته، پیوسته و نیمه پیوسته می‌گردد. در ادامه توضیح مختصری در مورد هر کدام از سیستم‌های تصفیه زیستی پساب بیان می‌شود.

انجام می‌شود که به آن سیستم غیرفعال^۱ گفته می‌شود و اگر جاذب یک موجود زنده باشد فرآیند مورد نظر به کندي انجام شده و به آن سیستم فعال^۲ اطلاق می‌گردد [۲۶]. در فرآیند غیرفعال، آلاینده‌ها به مکان‌های موجود در دیواره سلولی جاذب متصل می‌شوند، ولی در فرآیند فعال با توجه به چرخه متابولیک سلولی، آلاینده از دیواره سلول عبور کرده و وارد سلول می‌شوند [۲۷].

همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد، جاذب‌های زیستی شامل انواع میکروارگانیسم‌ها، نظیر مخمر، باکتری، قارچ و یا گونه‌هایی نظیر جلبک‌ها و سرخس‌ها [۲۸] می‌شوند. لازم به ذکر است که سرخس در مقابل جلبک در طبقه‌بندی گیاهان، کامل‌تر است، به طوری که سرخس بافت‌های توسعه یافته‌تر، مانند ریشه و برگ، دارد، لیکن جلبک فاقد این اندام‌ها می‌باشد. قابل ذکر است که اگر جاذب زیستی یک گیاه آبی زنده باشد، کاربرد واژه گیاه درمانی^۳ بر جذب زیستی ارجحیت دارد [۲۹]. کند بودن مرحله جذب به وسیله جاذب زیستی زنده که چند ساعت یا چند روز به طول می‌انجامد به واسطه رشد مداوم گیاه است. این در حالی است که اگر غلظت آلاینده و شدت سمیت آن زیاد باشد، رشد جاذب با مرگ سلول‌های آن متوقف می‌شود. از طرفی سلول‌های مرده قادر نخواهند بود همانند سلول‌هایی که از ابتدا متعلق به یک جاذب زیستی مرده هستند، به عمل جذب آلاینده ادامه دهد و این به توقف عملی فرآیند منتهی می‌شود [۲۹]. اکثر جاذب‌های زیستی را می‌توان در حجم زیاد، ارزان و به آسانی تهیه نمود. به عنوان مثال بسیاری از انواع جلبک‌ها نظیر جلبک‌های سبز و قهوه‌ای به آسانی از سطح بسیاری از آنها قابل جمع‌آوری هستند. مزیت عمده دیگر استفاده از جاذب‌زیستی بر سایر روش‌ها، امکان بازیافت جاذب و آلاینده با روش‌های ساده و ارزان است [۳۰].

۸- جذب بیولوژیکی به وسیله جاذب‌های زیستی غیر زنده

جهت استفاده از جاذب‌های غیر زنده، ابتدا به جمع‌آوری و یا تولید انواع زنده آنها مبادرت می‌شود. به عبارت دیگر برخی از انواع جاذب‌های، نظیر گونه‌هایی از قارچ‌ها، جلبک‌ها و سرخس‌ها را می‌توان به صورت زنده از طبیعت تهیه نمود و برخی دیگر نظیر گونه‌هایی از باکتری‌ها، مخمرها و موجودات ذره‌بینی را می‌توان در شرایط آزمایشگاهی کشت داد. در ادامه، این جاذب‌های زیستی خشک و آسیاب می‌شوند و بدین صورت جاذب زیستی غیر زنده بوجود می‌آید. جاذب‌های زیستی غیرزنده بر طبق قوانین جذب فیزیکی (مانند لانگموور^۴ و فروندلیش^۵) به حذف رنگ‌ها و فلزات سنگین می‌پردازند و همان‌طور که ذکر شد فرآیند حذف آنها سریع (طی چند دقیقه) و مستقل از چرخه متابولیک سلولی بوده و به عنوان یک فرآیند نفوذ^۶ مدل‌سازی می‌شود. به عبارت دیگر آلاینده‌ها به دیواره

¹ Passive uptake

² Active uptake

³ Phytoremediation

⁴ Langmuir

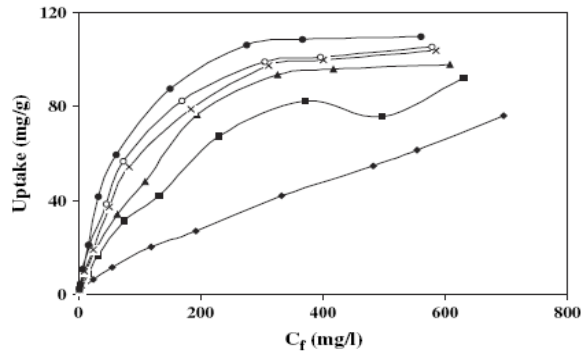
⁵ Freundlich

⁶ Diffusion

⁷ Tolerance

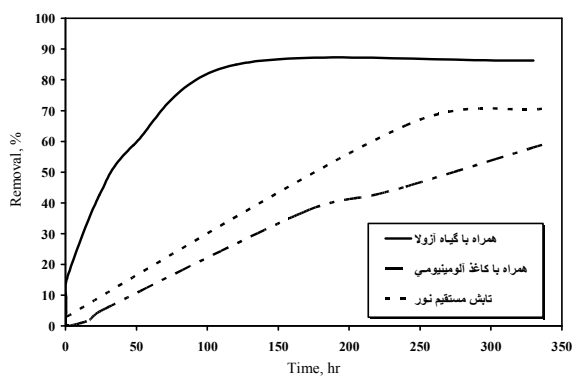
۱۰-۱- سیستم ناپیوسته^۱ جذب زیستی

سیستم ناپیوسته عموماً برای حذف آلاینده‌ها در مقیاس‌های متوسط و کم مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای هر دو نوع جاذب زیستی زنده و غیر زنده قابل استفاده است. در سیستم‌های ناپیوسته حجم معینی از آب که حاوی مقدار مشخصی از یک یا چند نوع آلاینده است، در مدت معینی (زمان تماس یا ماند) در تماس با جاذب (به صورت هم‌زدگی دائم) قرار می‌گیرد. اگر جاذب غیر زنده باشد مقدار مصرفی آن در طی فرآیند جذب ثابت خواهد بود ولی اگر زنده باشد، به‌علت رشد، مقدار مورد نظر با گذشت زمان، افزایش می‌یابد و زمان ماند یا تماس، جهت دستیابی به بازده جذب بیشینه با توجه به بررسی سینتیکی یعنی رسم نمودار تغییرات غلظت آلاینده در محلول بر حسب زمان، تعیین می‌گردد. استفاده از فرآیندهای ناپیوسته جهت بررسی‌های آزمایشگاهی و یا تحقیقاتی بسیار متداول است. بررسی اثر pH و بهینه‌سازی آن روی فرآیندهای جذب زیستی، بررسی اثر قطر ذرات جاذب غیرزنده، بررسی اثر مقدار جاذب مصرفی در حذف آلاینده‌ها، مطالعات سینتیکی (بهینه‌سازی اثر زمان تماس)، تعیین اثر سرعت هم‌زدن، تعیین اثر تداخلی چند آلاینده در حذف یک آلاینده و مطالعات مربوط به بازیافت آلاینده‌های جذب شده در جاذب در طی فرآیند واجذب^۲، مواردی هستند که به خوبی در سیستم‌های ناپیوسته تحت بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرند. در بررسی که در سال ۲۰۰۶ توسط پدمش^۴ و همکارانش انجام شد، توانایی سرخس آب شیرین *Azolla filiculoides* در جذب زیستی رنگزای اسیدی آبی ۱۵ از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت، بررسی‌ها در سیستم ناپیوسته نشان از تأثیر بالای pH اولیه محلول و غلظت رنگزا دارد. pH محلول یکی از مهم‌ترین عامل‌های محیطی می‌باشد که هم به محل‌های پیوندی رنگزا روی سطح سلول‌ها و همچنین به شیمی رنگزا در آب بستگی دارد. pHهای مورد بررسی در محدوده ۷-۴ بوده و برای هر مقدار pH، غلظت رنگزای AB15 از ۱۰ تا ۱۰۰۰ mg/L تغییر می‌کند. در تغییر غلظت اولیه AB15 از ۱۰ تا ۱۰۰۰ mg/L مقدار جذب شده از ۲/۱۸ تا ۱۰۹/۷ mg/g در pH = ۷ افزایش می‌یابد. اما درصد حذف AB15 همان‌طوری که غلظت از ۱۰ تا ۱۰۰۰ mg/L افزایش می‌یابد، از ۸۷/۳٪ تا ۴۳/۸٪ کاهش می‌یابد شکل ۳ و این پدیده به این خاطر است که در غلظت پایین‌تر، سرعت مول‌های اولیه رنگزای موجود در سطح پایین است و در غلظت‌های بالاتر مکان‌های فعال موجود در مقایسه با حضور مول‌های رنگزا کاهش می‌یابد. از این‌رو است که درصد حذف رنگزا وابسته به غلظت رنگزای اولیه می‌باشد [۳۳]. شان هو و همکارانش در سال ۲۰۰۵ حذف یک نوع رنگینه کاتیونی به نام قرمز ۱۳ بازی را به‌وسیله گیاه سرخس بررسی کردند که جذب بیشینه ۴۰۸ میلی‌گرم بر گرم آزو لا مطابق با قانون لانگمویر بدست آمد [۳۴].



شکل ۳- اثر pH روی جذب زیستی AB15 توسط *Azolla A. filiculoides* برای pH های ۴ (◆)، ۵ (■)، ۵٫۵ (×)، ۶ (○) و ۶٫۵ (●) [۳۳].

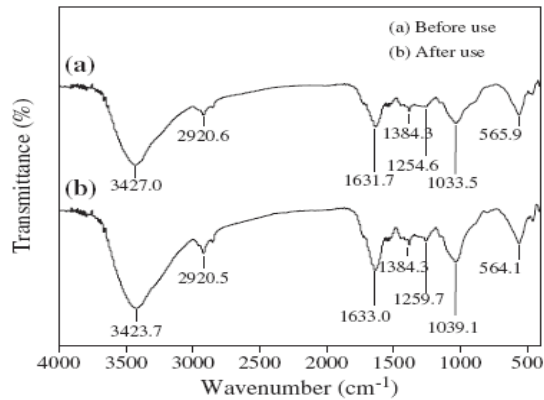
بدیعی و همکارانش در سال ۱۳۸۶، در قالب یک اختراع، تأثیر پدیده گیاه درمانی در افزایش روند کاهش آلودگی‌های رنگی در فرآیند نور-شیمیایی را با استفاده از گیاه آزو لا تیره *A. filiculoides*، جهت رنگبری از پساب حاوی رنگزای اسیدی (رنگزای آبی اسیدی ۹۲) مورد بررسی قرار دادند [۳۵]. در این تحقیق عملکرد آزو لا برای حذف این رنگزا تحت وجود نور و تاریکی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر افزودن پاره‌های نمک‌های مغذی بر این فرآیند تحقیق شد. نتایج نشان دهنده توانایی بیشتر گیاه در حضور نور نسبت به تاریکی به منظور حذف بیشتر و سریع‌تر آلاینده‌ها بود. همچنین وجود نمک‌های مغذی به طور محدود بر افزایش میزان و سرعت حذف آلاینده موثر بود که مجموعه نتایج، منجر به دستاورد ویژه‌ای در زمینه حذف مواد آلی رنگزای موجود در پساب‌های نساجی توسط گیاه آزو لا شد. شکل‌های ۵ و ۴، به ترتیب، نتایج رنگبری را در غلظت‌های ۳۰ و ۷۵ ppm، برای شرایط مختلف فرآیندی، نشان می‌دهند. دانشور و همکارانش (۲۰۰۷) رنگبری زیستی مالاکیت گرین با استفاده از میکروجلبک کاسماریوم^۵ مورد بررسی قرار دادند.



شکل ۴- نتایج رنگبری برای غلظت اولیه ۳۰ ppm [۳۵].

⁵ Cosmarium

¹ Batch
² Recovery
³ Desorption
⁴ T. V. N. Padmesh



شکل ۷- طیف FT-IR توده زیستی آزولا خشک شده (a) قبل و (b) بعد از استفاده در فرآیند رنگبری [۳۷].

بسیاری از گیاهان قادر به ذخیره فلزات سنگین هستند که به این فرآیند فوق انباشتگی^۲ گفته می‌شود. یکی از این گیاهان سرخس آبی آزولا کارولینا^۳ است. توانایی آزولا در حذف فلزات سنگین Cr(III), Cr(VI), Hg(II) از پساب شهری، توسط بنیسیلی^۴ و همکارانش در سال ۲۰۰۴ مورد استفاده قرار گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی ظرفیت سرخس آبی مذکور بود. این تحقیق نشان داد که در طول ۱۲ روز پس از آزمایش، سرخس در محلول حاوی مواد مغذی از یون‌های Hg^{+2} , Cr^{+3} و CrO_4^{-2} رشد نمود. این مواد در پساب، به ترتیب، با غلظت ۰/۱، ۰/۵، و $1/0 \text{ mg/m}^3$ به کار گرفته شدند. پس از ۱۲ روز از آزمایش، میزان یون کرم سه ظرفیتی تا ۷۴٪ و سایر یون‌ها فلزی تا ۱۰۰٪ کاهش یافتند [۳۱]. شکل ۸ روند کاهش غلظت کروم شش ظرفیتی از محلول مواد مغذی در این تحقیق را نشان می‌دهد. آکسو^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ جذب زیستی رنگزاهای رمازول راکتیو مشکی^۶ (RB)، قرمز^۷ (RR) و زرد پلاتانی^۸ (RGY) توسط جلبک سبز ولگاریس کلرلا^۹ مورد بررسی قرار دادند. این محققین روند برداشت هر یک از رنگزاهای را در ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵ درجه سانتی‌گراد، با استفاده از ظرفیت جذب (q)، در مقابل زمان و در غلظت‌های اولیه رنگزا ۸۰، ۲۰۰ و 240 mg/L برای یک دوره ۳۶۰ دقیقه جذب مورد بررسی قرار دادند. نتایج جذب نشان داد که حذف در ابتدا با زمان به صورت خطی افزایش می‌یابد، سپس به آرامی غیرخطی می‌شود و سرانجام به حد اشباع تعادل می‌رسد که وابسته به زمان، غلظت اولیه و دما است. زمان مورد نیاز برای رسیدن به اشباع به‌طور قابل ملاحظه‌ای متأثر از غلظت و دماهای مختلف است و با افزایش غلظت اولیه و دما برای هر رنگزا افزایش می‌یابد، همچنین ظرفیت برداشت جاذب برای هر رنگزا با افزایش غلظت رنگزای اولیه در مقابل دما افزایش می‌یابد. ظرفیت برداشت رنگزای RB توسط

² Hyper accumulators

³ Caroliniana

⁴ R. Bennicelli

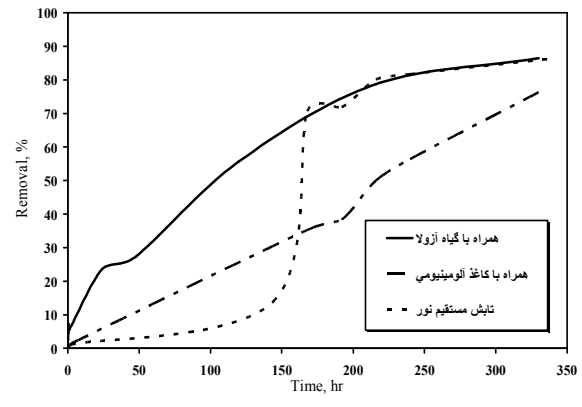
⁵ Zu mriye Aksu

⁶ Remazol Black B

⁷ Remazol Red R

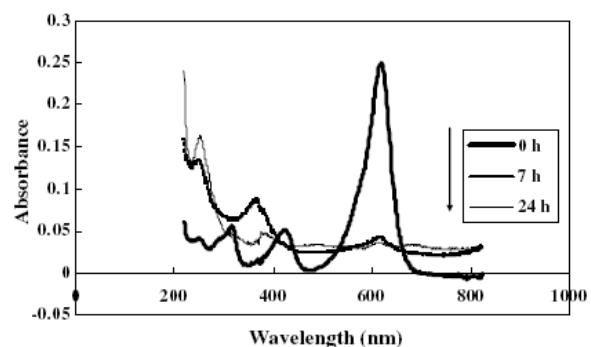
⁸ Remazol Golden yellow RN

⁹ Chlorella vulgaris



شکل ۵- نتایج رنگبری برای غلظت ۷۵ ppm [۳۵].

در این تحقیق پتانسیل گونه‌های کاسماريوم مربوط به جلبک سبز، به‌عنوان یک ماده زیستی سازگار با محیط‌زیست و بادوام برای تصفیه زیستی رنگزای تری فنیل متان و مالاکیت سبز^۱ (MG) با توجه به تأثیر کمیت‌های دما، pH، غلظت رنگزا و غلظت جلبک مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمایشات در سیستم بسته، نشان داد که افزایش pH از ۴ به ۹ منجر به سه برابر شدن نرخ رنگبری برای مالاکیت گرین می‌شود، بطوری‌که بیشترین مقدار (۹۲/۴٪) در $\text{pH} = 9$ حاصل شد [۳۶]. شکل ۶ طول موج جذب پس از گذشت زمان‌های ۰، ۷، ۲۴، ساعت از شروع آزمایش را نشان می‌دهد. تان و همکارانش در سال ۲۰۱۱، توده زیستی خشک شده آزولا (A. filiculoides) را به‌منظور حذف زیستی رنگزای بازیگ نارنجی (BO) از محلول آبی با استفاده از آزمایشات ناپیوسته مورد بررسی قرار دادند. نتایج سینتیکی آزمایشات نشان داد که این فرآیند به‌خوبی از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. بیشترین ظرفیت جذب زیستی BO، $833/33 \text{ mg/g}$ براساس معادلات لانگمویر در دمای 30.3 K ، در $\text{pH} = 7$ ، مقدار جاذب 5 mg/L و مدت زمان ۴ ساعت گزارش شده است. نتایج FT-IR نشان داد که گروه‌های عاملی آمینو، کربوکسیل و هیدروکسیل عامل جذب زیستی BO بر روی توده زیستی هستند. شکل ۷ نتایج FT-IR برای نمونه‌های این تحقیق نشان می‌دهد [۳۷].

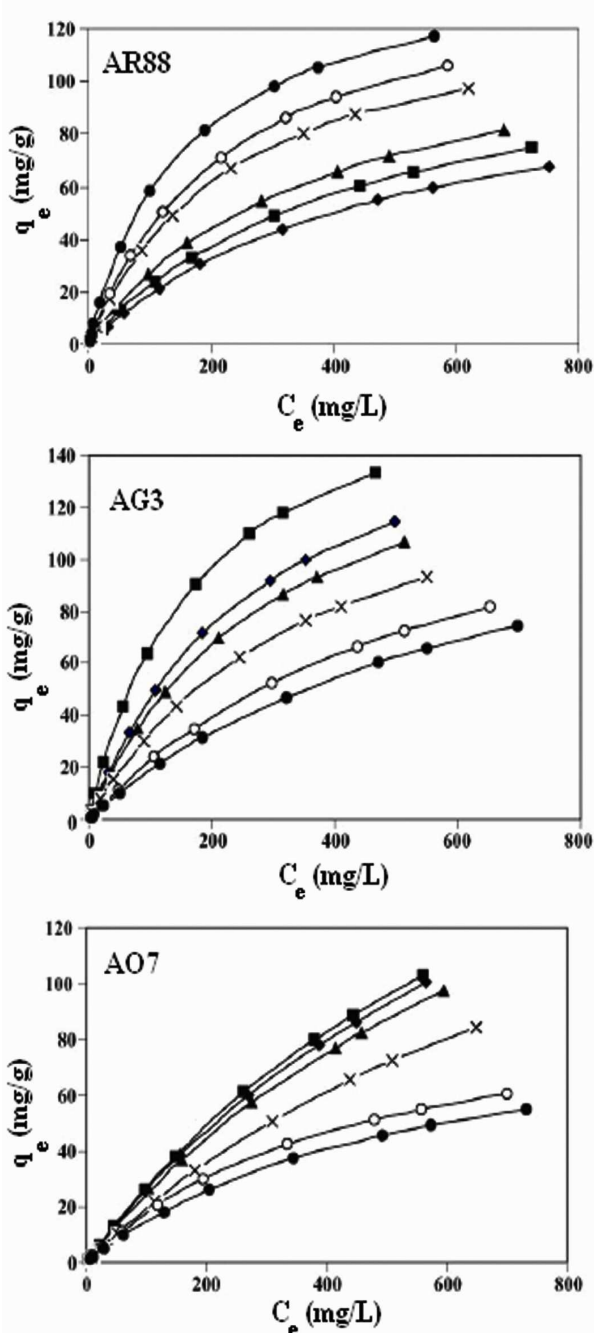


شکل ۶- طول موج جذب طی زمان‌های ۰، ۷، ۲۴، ساعت از شروع فرآیند [۳۶].

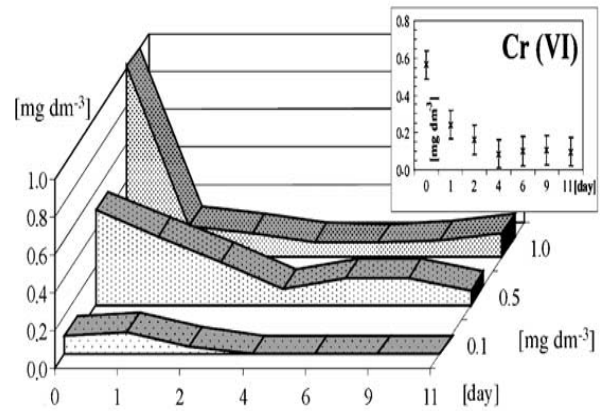
¹ Malachite green

شده می‌تواند به طور مداوم و یا در زمان‌های مختلف از تانک جمع‌آوری گردد و یا اصلاً خارج نشود. در این نوع سیستم بار آلاینده‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد و این در حالی است که مقدار توده زیستی ثابت باقی می‌ماند. در زمان‌های اولیه تماس سیستم‌های نیمه پیوسته (دارای ورودی یا خروجی) به واسطه جذب سریع فیزیکی، بیشترین سرعت جذب را دارا هستند.

جاذب با بالا رفتن دما از ۳۵ به ۲۵ درجه افزایش یافته و سپس با افزایش دمای بیشتر کاهش می‌یابد.



شکل ۹- ایزوترم جذب رنگزهای اسیدی مختلف توسط *A. filiculoides*.
 pHهای ۲ (◆)، ۳ (■)، ۴ (▲)، ۵ (×)، ۶ (○) و ۷ (●) [۳۹].



شکل ۸- کاهش غلظت کروم شش ظرفیتی از محلول مواد مغذی [۳۱].

در حالیکه رنگزهای قرمز RR و RGY با افزایش دما از ۲۵ تا ۵۵ کاهش می‌یابد. نتایج دلالت بر این دارد که رفتار جذب و ظرفیت جذب توده برای هر رنگزا از رنگزای دیگر متفاوت است. به طور کلی ولگاریس کلرلا خشک شده برای رنگزاهای RB و RR و سپس رنگزای RGY بیشترین نرخ و ظرفیت جذب را نشان می‌دهد [۳۸]. پدمش و همکارانش در سال ۲۰۰۵ جذب زیستی رنگزهای اسیدی نارنجی^۱ (AO7)، قرمز^۲ (AR88) و سبز^۳ (AG3) توسط جاذب *Azolla filiculoides* در دو سیستم بسته و پیوسته مورد بررسی قرار دادند. این محققین نشان دادند که در سیستم بسته ظرفیت جذب زیستی وابسته به pH بوده و بیشترین مقدار آن در pH=۷ برای AG3، pH=۷ برای AR88 و pH=۳ برای AG3 و pH=۳ برای AO7 به دست آمد.

آنها در مطالعات سیستم پیوسته شرایط بهینه طراحی، مانند غلظت رنگزای اولیه (۱۰۰-۵۰ mg/g)، ارتفاع بستر (۲۵-۱۵ cm) و سرعت جریان (۱۵-۵ mL/min) را به منظور جذب بهینه رنگزا بررسی نمودند. نتایج بهینه برای ارتفاع بستر ۲۵ cm، نرخ جریان ۵ mL/min ، غلظت اولیه رنگزای ۱۰۰ mg/g و جرم توده *A. filiculoides* ۲۸/۱ mg/g برای رنگزای آلی AG3 به دست آمد [۳۹]. نمودارهای ۱۰ و ۹ نتایج این تحقیق را نشان می‌دهند.

۱۰-۲- سیستم نیمه پیوسته

در راکتورهای نیمه پیوسته همانند راکتورهای پیوسته، از یک تانک یا مخزن که حاوی مقدار معین و اولیه‌ای از توده زیستی می‌باشد، استفاده می‌گردد. ویژگی سیستم‌های نیمه پیوسته این است که حجم معینی از محلول مورد نظر که حاوی غلظت اولیه و ثابتی از یک یا چند آلاینده می‌باشد، با سرعت جریان حجمی ثابت وارد مخزن می‌شود. آب تصفیه

¹ Acid orange 7

² Acid red 88

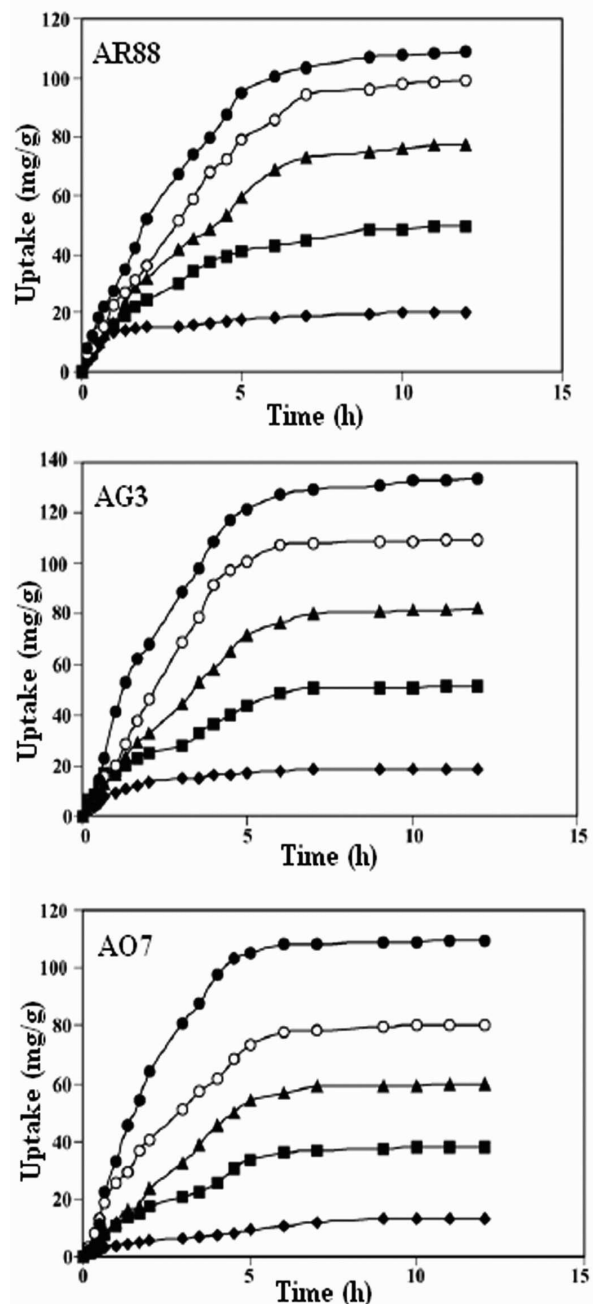
³ Acid green 3

محلول به‌وسیله توده‌زیستی کمتر از سرعت ورود آلاینده از طریق خوراک به محلول است. به‌عبارت دیگر تا قبل از این زمان سرعت جذب آلاینده به وسیله توده‌زیستی بیشتر از سرعت ورود آن به راکتور بوده است. اشباع کامل توده‌زیستی نیز زمانی فرا می‌رسد که غلظت آلاینده در خروجی با غلظت آن در ورودی برابر شود. جهت مقایسه سیستم‌های ناپیوسته و نیمه‌پیوسته که شرایط عملکرد مشابهی دارند، حجم محلول و غلظت آلاینده مورد تصفیه برای دو سیستم، یکسان در نظر گرفته می‌شود. تفاوت فرآیندها در این است که در مورد سیستم ناپیوسته، کل محلول که حاوی غلظت اولیه معین آلاینده است، در تماس با توده‌زیستی قرار می‌گیرد و حال آنکه در مورد سیستم نیمه‌پیوسته همان حجم محلول و در واقع همان مقدار آلاینده در طی همان زمان تماس، به‌تدریج (به‌طور متناوب و یا مداوم) وارد راکتور می‌شود. قوانین جذب به‌وسیله توده‌زیستی‌های غیر زنده در عملکردهای نیمه‌پیوسته، همانند قوانین مورد استفاده برای عملکردهای ناپیوسته است. اکستل و همکارانش در سال ۲۰۰۳ حذف Pb^{2+} و Ni^{2+} را به‌وسیله خرده‌هاگ^۱ گیاهان زنده عدسک آبی^۲ (یک گیاه آبی) به‌صورت سیستم‌های یک و دو فلزی (به‌ترتیب غیر هم‌زمان و رقابتی) و در راکتورهای ناپیوسته و نیمه‌پیوسته مورد بررسی و مقایسه قرار دادند. جذب جداگانه (غیر هم‌زمان) سرب در راکتور ناپیوسته به‌وسیله خرده‌هاگ برای ۷۰۰ mL محلول حاوی ۳۸/۰ میلی‌گرم سرب در لیتر در مدت ۷ شبانه روز انجام شد بررسی سینتیکی نشان داد که در ۲۴ ساعت اول حدود ۸۹٪ و در پایان دوره ۷ روزه حدود ۹۶/۸٪ سرب حذف شده است. جذب جداگانه سرب نیز در راکتور نیمه‌پیوسته به‌وسیله خرده‌هاگ برای مقدار کل ۲۶/۶ میلی‌گرم مورد مطالعه قرار گرفت. میزان سرب به‌صورت مقدارهای کم در هر روز به میزان ۳/۸ میلی‌گرم افزایش داده شد. حجم کل محلول ۴۹۰۰ میلی‌لیتر بود. آزمایش‌ها در مدت ۷ شبانه روز انجام گردید. غلظت اولیه $5/43 \text{ mg/L}$ و میزان حذف شده در پایان دوره ۹۵٪ برآورد گردید. به‌عبارتی غلظت سرب در پایان دوره در محلول برابر با $0/19 \text{ mg/L}$ اندازه‌گیری شد [۴۰].

۳-۱۰- سیستم پیوسته یا جاری^۳

سیستم‌های پیوسته جهت جذب‌زیستی فلزات سنگین، به‌طور عمده شامل راکتورهای بستر ثابت^۴ می‌باشند که اغلب در آن از بیوماس‌های مرده که داخل یک ستون انباشته شده‌اند، استفاده می‌شود. برای مدل‌سازی سیستم‌های جاری (پیوسته)، از روش‌ها و روابط مختلفی استفاده می‌شود. متداول‌ترین این روش‌ها، استفاده از مدل زمان سرویس ارتفاع بستر زمان کاری ارتفاع بستر^۵ است.

زانو و همکارانش در سال ۱۹۹۹ حذف Zn^{2+} از پساب آبکاری را به‌وسیله آزولای مرده در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته بستر ثابت بررسی و



شکل ۱۰- اثر غلظت اولیه رنگزای اسیدی بر روی پتانسیل جذب زیستی *A. filiculoides* (●) و 700 mg/L (○) / 1000 mg/L (▲) / 300 mg/L (■) / 500 mg/L (◆).

در ادامه، جذب با سرعت کمتری انجام می‌شود (تعادل تقریبی) که هر چه غلظت آلاینده ورودی بیشتر باشد، این تعادل سریع‌تر برقرار می‌گردد. نیل به تعادل کامل زمانی فرا می‌رسد که میانگین غلظت آلاینده خروجی از سیستم به یک حد ثابت و حداقل رسیده باشد به‌هنگام برقراری این تعادل از نظر میکروسکوپی جذب متوقف می‌شود، هرچند که از نظر میکروسکوپی ادامه دارد. پس از پایان دوره تعادلی، غلظت آلاینده در خروجی سیستم رو به افزایش می‌نهد. علت آن است که سرعت جذب از

¹ Microspore

² Lemna Minor

³ Continuous or steady flow reactors

⁴ Fixed-Bed

⁵ Bed depth service time (BDST)

تنها وابسته به نقش جاذب زیستی و یا بیومس در میزان برداشت رنگزا می‌باشد، بلکه به دسترسی همیشگی و آسان جاذب زیستی نیز بستگی دارد. بنابراین مزیت اصلی استفاده از جاذب زیستی فراوان بودن آن در طبیعت است و سازگاری آن با طبیعت است.

تصفیه پساب با استفاده از گیاهان، به‌ویژه سرخس آژولا، به دلیل عدم تولید محصولات جانبی سمی و خطرناک در کنار جذب آلاینده‌ها، دسترسی آسان، سازگاری با محیط زیست و قیمت تمام شده نسبتاً پایین در مقابل سایر روش‌های موجود حائز اهمیت است. در میان مزایای بیان شده از جمله محدودیت‌های این روش می‌توان به اشغال فضای زیاد به‌منظور تصفیه اشاره کرد. آژولا به‌ویژه گونه *A. filiculoides* به‌طور سریع در آب‌های تازه رشد نموده و در دسترس است. هم‌چنین روش کشت این گونه ساده بوده و منجر به هزینه پایین تولید می‌گردد. بنابراین *A. filiculoides* تمامی شرایط اصلی یک جاذب زیستی برای تصفیه پساب‌های رنگی صنعتی را دارا است. به هر حال استفاده از جاذب‌های زیستی به‌منظور حذف رنگ از پساب رنگی هنوز در مرحله تحقیقات اولیه آزمایشگاهی است. تلاش مورد نیاز برای جنبه‌های تجاری این تحقیق از طریق الف) انتخاب جاذب‌های زیستی مناسب براساس تجزیه و تحلیل اقتصادی و بازار ب) مطالعات انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی با پساب واقعی ج) سیستم‌های توسعه یافته در مقیاس صنعتی، حاصل خواهد شد. این عدم تطابق بین پیشرفت علمی در تحقیقات جذب زیستی و رکود در نوآوری فناوری زیستی در صنعت، باید از طریق انتقال علم و فناوری، به‌منظور تجاری کردن تحقیقات، اصلاح شود. مراکز تحقیقاتی و دانشگاه‌ها می‌توانند نقش فعالی در این فرآیند از طریق رویکرد رسمی به انتقال فناوری و حفاظت از مالکیت معنوی بازی کنند [۴۲].

مقایسه کردند. در بررسی عملکرد پیوسته یک ستون به قطر داخلی ۲۵ mm انتخاب شد. ۵ گرم آژولای مرطوب و غیرزنده که به‌طور یکنواخت آسیاب شده بود، تا ارتفاع ۱۲ cm در ستون انباشته شد. غلظت اولیه Zn^{+2} در محلول ورودی برابر ۱۰۰ mg/L و pH آن برابر با ۶/۲ تنظیم گردید. اثر سرعت‌های حجمی ۱۶۰، ۴۸۰ و ۸۰۰ (mL/h) روی عملکرد ستون مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های نقطه شکست^۱ نشان دادند که تصفیه کامل (نقطه شکست صفر) برای سرعت‌های جریان حجمی ذکر شده به‌ترتیب تا حجم‌های تصفیه تقریبی ۷۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ میلی‌لیتر صورت می‌گیرد و این در حالی است که تقریباً با تصفیه ۲۰۰۰ میلی‌لیتری از محلول ورودی، اشباع شدگی کامل بیوماس (نقطه شکست ۱۰۰٪) فرا می‌رسد. در مقایسه سطح زیرمنحنی‌های مورد نظر جهت مقایسه عملکرد کلی، بر طبق آنچه که از قبل قابل پیش‌بینی بود، سرعت جریان حجمی بالاتر یعنی ۸۰۰ mL/h بزرگ‌ترین سطح زیر منحنی یا کم‌ترین میزان حذف و سرعت جریان حجمی پایین‌تر یعنی ۱۶۰ mL/h کوچک‌ترین سطح زیر منحنی یا بیشترین میزان حذف Zn^{+2} را در پی داشته است [۴۱].

۱۱- نتیجه‌گیری

به‌طور کلی جاذب‌های زیستی، پتانسیل حذف طیف گسترده‌ای از رنگارهای مختلف را دارند. فرآیند جذب زیستی یک فرآیند تک‌میلی قابل دسترس و مقرون به‌صرفه ارائه می‌دهد. فناوری‌هایی از قبیل اتوکلاو، خشک‌کردن و روش‌های تصفیه شیمیایی برای بهبود ظرفیت جذب زیستی جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. البته نیاز به بهبود جاذب‌های زیستی در روشی ساده، ارزان و ظرفیت جذب بالا وجود دارد. فرآیند جذب زیستی نه

^۱ Break through

۱۲- مراجع

- محمد کاظم، رفوئی، اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، انتشارات مبتکران، تهران، ۱۳۸۱.
- Gucek, S. Sener, S. Bilgen, M. L. Mazmanci, "Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions", *J. Colloid Interf. Sci.*, 286, 53-60, 2005.
- M. Talarposhti, T. Donnelly, G. K. Anderson; "Color removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic paked bed reactor", *Water Res.*, 35, 425-432, 2001.
- E. Forgacs, T. Cserha'ti, G. Oros; "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review", *Environ. Int.*, 30, 289-309, 2004.
- V. Prigione, G. C. Varese, L. Casieri, V. F. Marchisio, "Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses", *Bioresour. Technol.*, 99, 3559-3567, 2008.
- <http://nargil.ir/plant/houseplants.aspx?pid=326>
- Z. Aksu, G. Karabayur, "Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye", *Bioresour. Technol.*, 99, 7730-7741, 2008.
- G. McKay, J. F. Porter, G. R. Prasad; "The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low cost materials", *Wat. Air Soil Poll.*, 114, 423-438, 1999.
- S. Venkatamohan, N. Chandrasekhar Rao, Y. K. Krishna Prasad, J. Karthikeyan; "Treatment of stimulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using *Spirogyra* species", *Waste Manage*, 22, 575-582, 2002.
- M. Gavrilescu, "Removal of heavy metals from the environment by biosorption", *Eng. Life. Sci.*, 4, 219-232, 2004.
- Z. Aksu; "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review", *Proc. Biochem*, 40, 997-1026, 2004.
- Z. G. Hu, J. Zhang, W. L. Chan, Y. S. Szeto, "The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles", *Polymer*, 47, 5831-5837, 2006.
- K. A. Gallagher, M. G. Healy, S. J. Allen; "Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass, in: D. L. Wise (Ed.)", *Global Environmental Biotechnology*, Elsevier, UK, 27-50, 1997.
- Y. Fu, T. Viraraghavan, "Removal of C.I. acid blue 29 from an aqueous solution by *Aspergillus niger*", *AATCC Mag*, 1, 36-40, 2001.
- Z. Aksu, S. Tezer; "Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*", *Proc. Biochem.*, 40, 1347-1361, 2005.
- Volesky; "Biosorption for the next century", *International Biohydrometallurgy Symp*, El Escorial, Spain, June, 20-23, 1999.
- G. Donmez, Z. Aksu, "Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species", *Process Biochem.*, 38, 751-762, 2002.

18. J. Tien, "Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics", *Process Biochem*, 38, 605-613, **2002**.
19. N. Satiroglu, Y. Yalcinkaya., A. Denizli, M. Y. Arica, S. Bektas, O. Genc, "Application of NaOH treated Polyporus versicolor for removal of divalent ions of group IIB elements from synthetic wastewater", *Process Biochem*, 38, 65-72, **2002**.
20. Ozer, G. Akkaya, M. Turabik, "The removal of Acid Red 274 from wastewater: combined biosorption and biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*", *Dyes Pigments*, 71, 83-89, **2006**.
21. S. V. Mohan, N. C. Rao, K. Prasad, J. Karthikeyan, "Treatment of simulated Reactive Yellow 22 (azo) dye effluents using *Spirogyra* species", *Waste Manage*, 22, 575-582, **2002**.
22. Shukla, Y. Zhang, P. Dubey, J. L. Margrave, S. S. Shukla, "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water", *J. Hazard. Mater.*, B95, 137-152, **2002**.
23. <http://www.aqua-quest.ir/ftpict-2291.html/1389/> December
24. H. W. Scharpenseel, K. Knuth; "Use and importance of *Azolla-Anabaena* in industrial countries. *Azolla* utilization (IRRI)", 153-167, **1987**.
25. L. A. Smith, B. C. Alleman; "*Biological treatment options*", Lewis Publishers, New York, **1994**.
26. Roy, D., Green law, P. N., Shane, B. S., Adsorption of Heavy Metals by Green Algae, *J. Environ. Sci. Health A.*, 28, 37-50, **1992**.
27. N. R. Axtell, P. K. S. Sternberg, K. Claussen; "Lead and Nickel Removal Using *Microspora* and *Lemna Minor*", *Bioresource Technology*, 89, 41-48, **2003**.
28. S. P. K. Sternberg, R. W. Dorn; "Cadmium Removal Using *Cladophora* in Batch, Semi-Batch and Flow Reactors", *Bioresour. Technol.*, 81, 249-255, **2002**.
29. Feng, C. Aldrich, "Adsorption of Heavy Metals by Biomaterials derived from the Marine *Ecklonia Maxima*, *Hydrometallurgy*", 73, 1-10, **2003**.
30. H. Niu, X. S. Xu, J. H. Wang, "Removal of Lead from Aqueous Solutions by *Penicilium Biomass*", *Biotechnol. Bioeng* 42, 785-787, **1993**.
31. R. Bennicelli, Z. Stezpniewska, A. Banach, K. Szajnocha, J. Ostrowski, "The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal waste water"; *Chemosphere*, 55, 141-146, **2004**.
32. J. Wang, C. Chen, "Biosorbents for heavy metals removal and their future", *Biotechnol. Adv.*, 27, 195-226, **2009**.
33. T. V. N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, "Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: Batch and column studies", *Dyes Pigm.*, 71, 77-82, **2006**.
34. Sh. Ho, Y. Chiang, "Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent", *Process Biochem*, 40, 119-124, **2005**.
۳۵. خشایار بدیعی، عمید مرندی، سارا شاکر، مهرانوش گرایش نژاد، "مجموعه مقالات کنفرانس بین المللی منابع آب"، شاهرود، ۷ ص، ۱۳۸۸.
36. N. Daneshvar, A. R. Khataee, M. H. Rasoulifard, M. Pourhassan, "Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method", *J. Hazard. Mater.*, 143, 214-219, **2007**.
37. C. Tan, M. Li, Y. Lin, X. Lu, Z. Chen, "Biosorption of Basic Orange from aqueous solution onto dried *A. filiculoides* biomass: Equilibrium", kinetic and FTIR studies, *Desalination*, 266, 56-62, **2011**.
38. Z. Aksu, S. Tezer, "Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*", *Proc. Biochem.*, 40, 1347-1361, **2005**.
39. T. V. N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, "Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water, macro alga *Azolla filiculoides*", *J. Hazard. Mater.*, 125, 121-129, **2005**.
40. N. R. Axtell, S. P. K. Sternberg, K. Claussen, "Lead and Nickel Removal Using *Microspora* and *Lemna Minor*", *Bioresour. Technol.*, 89, 41-48, **2003**.
41. M. Zhao, J. R. Duncan, R. P. Van Hille, "Removal and Recovery of Zinc from Solution and Electroplating Effluent Using *Azolla Filiculoides*", *Wat. Res*, 33, 1516-1522, **1999**.
42. Srinivasan, Th. Viraraghavan, "Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review", *J. Environ. Manage.*, 91, 1915-1929, **2010**.