در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۸، شماره ۳، (۱۳۹۷) ۴۰-۲۷

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

وزارت علوم تحقیقات و فناوری
موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

کاربرد روش‌های زیستی در رنگبری پساب‌های حاوی مواد رنگزای آزو

الهام جلیل‌نژاد[۱*]، مهران علیزاده[۲]، سالار فخرالدین فخری آذر[۲]

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، کدپستی: ۵۷۱۶۶۱۷۱۶۵.

۲-کارشناس، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، کدپستی: ۵۷۱۶۶۱۷۱۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۱۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۰۷/۰۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۷/۰۴ در دسترس به‌صورت الکترونیک:۹۷/۰۹/۰۷

چکیده

انواع مواد رنگزای مصنوعی که توسط صنایع مختلف در طول فرآیند تولید و یا مصرف در محیط آزاد می‌شوند، یک تهدید جدی برای محیط‌زیست می‌باشند. مواد رنگزای آزو به‌دلیل کاربردهای فراوانی که در صنایع نساجی، کاغذسازی، غذا، چرم، لوازم آرایشی و صنایع دارویی دارند، قسمت عمده فاضلاب‌های رنگی را تشکیل می‌دهند. این ترکیبات به‌دلیل طبیعت زنوبیوتیکی و پایداری بالا، در برابر تجزیه زیستی مقاوم می‌باشند. تحقیقات گسترده‌ای در مورد جذب و تجزیه زیستی فاضلاب‌های رنگی مقاوم انجام شده‌است. توانایی میکروارگانیسم‌ها و آنزیم‌های تجزیه‌گر برای رنگ‌زدایی پساب‌های رنگی و یا جذب آن‌ها سبب شده‌است که روش‌های زیستی به‌عنوان یک روش موثر و کارآمد و یک جایگزین مناسب برای روش‌های معمول تصفیه‌ای شناخته شوند. حذف زیستی ترکیبات مواد رنگزا از پساب‌های رنگی مزایای متمایزی را نسبت به روش‌های معمول فیزیکی و شیمیایی ارائه می‌دهد که ازجمله آن‌ها می‌توان به معدنی‌سازی و تبدیل مواد رنگزا به ترکیبات غیرمضر و غیرآلی (مثل دی‌اکسید کربن و آب) و کاهش لجن اشاره کرد. در این مقاله انواع مختلف جاذب‌های زیستی مانند قارچ‌ها، باکتری‌ها، مخمر، جلبک‌ها و گیاهان که قادر به حذف این آلاینده‌ها و تصفیه فاضلاب‌های رنگی هستند، مورد بررسی قرارگرفته‌است. قارچ‌ها و جلبک‌ها در مقایسه با سایر جاذب‌های زیستی توانایی بالایی در جذب ترکیبات مواد رنگزا از خود نشان‌دادند. هم‌چنین بحث‌های تکمیلی در مورد سازوکارهای مختلف و تأثیر عوامل موثر در رنگ‌زدایی فاضلاب‌های رنگی انجام شده‌است.

واژه‌های کلیدی

پساب رنگی، مواد رنگزای آزو، تصفیه زیستی، باکتری، قارچ، جلبک.

چکیده تصویری

*نویسنده مسئول: e.jalilnejad@uut.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 8, No. 3, (2018) 27-40

نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

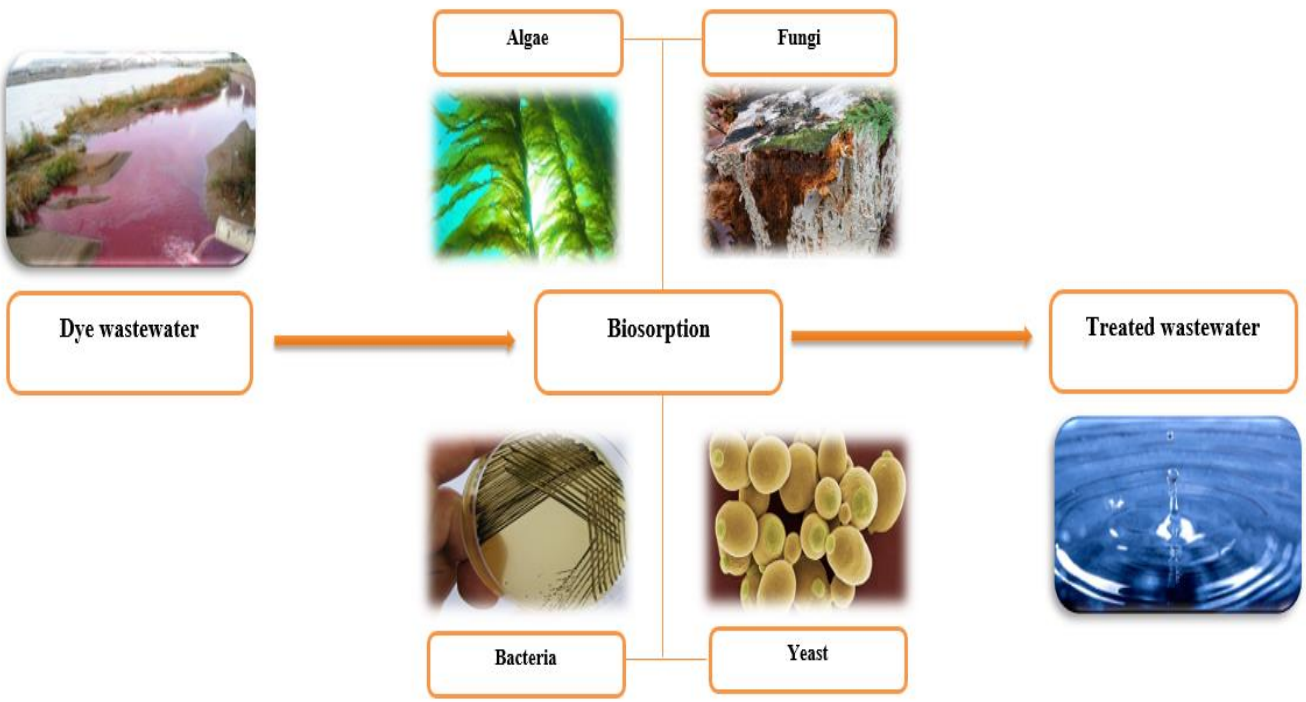
Application of Biological Methods in Decolorization of Azo Dye Containing Wastewaters

Elham Jalilnejad*, Mehran Alizadeh, Salar Fakhraddin fakhriazar
Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, P. O. Box: 5716617165, Urmia, Iran.

Abstract
A variety of synthetic dyestuffs released by different industries pose a threat to environmental safety. Azo dyes comprise huge amount of dye wastewater because of their extensive use in the textile, paper, food, leather, cosmetics and pharmaceutical industries. These compounds are generally recalcitrant to biodegradation due to their xenobiotic and stable nature. There has been exhaustive research on biosorption and biodegradation of these resistent dye wastewaters. The ability of microorganisms and their degrading enzymes to decolorize dye containing wastewater or their adsroption has led to biological methods that could be recognized as an effective and appropriate alternative to conventional purification methods. Biological removal of dyes from wastewater of textile and dyestuff manufacturing industries offers distinct advantages over the commonly used chemicals and physical methods such as mineralization and conversion of dyes to harmless inorganic compounds (like carbon dioxide and water) and also formation of less sludge. In this paper evaluation of various biosorbents such as fungi, bacteria, algae and yeast, which are capable of decolorizing dye wastewaters is conducted. Algal and fungal biomasses have shown excellent color removal capability in comparison to other biosorbents. Also, comprehensive discussions about different mechanisms involved and the effects of various factors on dye wastewater decolorization is also performed.

Keywords
Dye wastewater, Azo Dye, Biological treatment, Bacteria, Fungi, Algae.

Graphical abstract



Corresponding author: e.jalilnejad@uut.ac.ir

۱- مقدمه

آب، عنصر حیاتی زندگی، یکی از اجزا اصلی مورد استفاده در صنایع مختلف می‌باشد. با در نظر گرفتن اهمیت آب و مصرف بهینه آن، دفع اصولی، پیش‌تصفیه و تصفیه پساب‌های صنعتی به‌منظور حفظ محیط‌زیست گیاهی/جانوری و حفظ سلامت انسان لازم و ضروری است. در این‌میان برخی از صنایع با مصرف مواد رنگزای مختلف و تولید پساب‌های رنگی، علاوه‌بر آلودگی دیداری، سلامت انسان و تعادل محیط‌زیست را مختل می‌کنند. ترکیبات رنگی که به‌طور گسترده به‌عنوان مواد رنگزا شناخته می‌شوند به منظور رنگ‌دهی به طیف وسیعی از مواد به‌کار برده می‌شوند. مواد رنگزا را می‌توان به جوهرها[1] (رزانه) که در محیط کاربردی محلول هستند و رنگدانه‌ها[2]، که در محیط کابردی آنها قابل حل نیستند، تقسیم‌بندی کرد. مصرف‌کنندگان عمده مواد رنگزا، صنایع نساجی، دباغی، کاغذ و پالپ و صنایع آبکاری هستند. بیش از ده هزار مواد رنگزا سنتزی و رنگدانه تا پایان قرن نوزدهم تولید و مورد استفاده قرارگرفت که ازجمله کاربرد آن‌ها می‌توان به استفاده از آن‌ها به‌عنوان افزودنی در محصولات نفتی، صنایع غذایی، دارویی و لوازم آرایشی اشاره‌کرد [۱].

صنایع نساجی از عمده مصرف‌کنندگان مواد رنگزا هستند. بنابه تعریف ارائه‌شده توسط رای[3] و همکارانش جوهرها به‌عنوان مواد رنگی تعریف می‌شوند که با اعمال بر روی الیاف، به آن‌ها رنگ دائمی می‌بخشند و می‌توانند در برابر محوشدن در اثر قرارگرفتن در معرض رطوبت، نور، آب و بسیاری از مواد شیمیایی، ازجمله اکسیدکننده‌ها و حمله‌های میکروبی مقاومت کنند [۲]. در سال ۱۸۵۶ ویلیام هنری پرکین[4] به‌طور تصادفی اولین ماده رنگزا سنتزی را کشف کرد. پس از آن با گسترش صنعت نساجی در سراسر جهان، افزایش قابل‌توجهی در استفاده از مواد رنگزای سنتزی رخ داد که این امر افزایش آلودگی ناشی از پساب‌های آلوده به رنگدانه را به‌همراه داشت [۲، ۳]. سالانه بیش از ۷×۱۰^{۵} تن مواد رنگزا تولید می‌شود که اهمیت نیاز به تصفیه پساب‌های حاصل از مصرف این مقدار مواد رنگزا را بیش از پیش مشخص می‌کند [۴].

تصفیه پساب رنگی صنایع نساجی و رنگ‌سازی یکی از مشکل‌ترین فرآیندهای تصفیه پساب در بین پساب‌های صنعتی می‌باشد. پساب این صنایع با مشخصاتی نظیر میزان بالای pH، اکسیژن مورد نیاز زیستی[5] (BOD)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی[6] (COD) و ذرات جامد محلول شناخته می‌شود. جوهرها به دسته‌های ترکیبات آنیونی (ماده رنگزای مستقیم[7]، اسیدی و راکتیو[8])، ترکیبات کاتیونی (ماده رنگزای بازی) و ترکیبات غیرآنیونی (ماده رنگزای دیسپرس[9]) طبقه‌بندی می‌شوند.

گروه‌های کروموفور موجود در مواد رنگزای آنیونی و غیرآنیونی بیشتر شامل گروه‌های آزو می‌باشند. مواد رنگزای آزو از پرکاربردترین ترکیبات رنگی بوده و حدود ۶۰ درصد از کل ترکیبات رنگی تولیدشده را تشکیل می‌دهند. مواد رنگزای آزو، که ترکیبات آروماتیک با یک یا چند گروه -N=N- هستند، بزرگترین دسته مواد رنگزای مصنوعی مورد استفاده در کاربردهای تجاری را تشکیل می‌دهند [۵، ۶].

تخلیه نامناسب پساب‌های رنگی در اکوسیستم‌های آبی، علاوه‌بر اینکه از لحاظ زیبایی نامناسب است، سبب کاهش نفوذ نور خورشید و در نتیجه کاهش فعالیت فتوسنتزی، غلظت اکسیژن حل‌شده و کیفیت آب می‌گردد. این تغییرات که ناشی از حضور مواد رنگی در آب است، اثر سوئی بر روی پوشش گیاهی و جانوری آبزی گذاشته، باعث مسمومیت آن‌ها شده و مشکلات زیست‌محیطی بسیاری پدید می‌آورد [۷]. هم‌چنین برخی از مواد رنگزا، پیش‌ماده‌های رنگی و محصولات حاصل از تبدیل‌زیستی[10] آن‌ها، مانند آمین‌های آروماتیک، علاوه‌بر داشتن پتانسیل تجمع در زنجیره مواد غذایی، موادی سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند [۸-۱۱].

تقریبا هر ماده رنگی و ماده رنگزا از یک یا چند ترکیب بدست‌آمده از تقطیر زغال‌سنگ تشکیل شده‌است. ماده پیشرو آن‌ها اغلب بنزن (C_6H_6)، تولوئن ($C_6H_5CH_3$)، نفتالین ($C_{10}H_{30}$)، آنتراسن ($C_{14}H_{10}$)، فنل (C_6H_5OH)، کروزول (C_7H_7OH)، آکاردین ($C_{13}H_9N$) و کینولین (C_9H_7N) می‌باشد. این ترکیبات متفاوت از مواد رنگزای واقعی هستند و ابتدا باید به ترکیبات دیگری به نام ترکیبات واسطه تبدیل شوند. این واسطه‌ها هیدروکربن‌هایی هستند که در آن‌ها یک یا چند اتم هیدروژن توسط گروه‌هایی مانند گروه نیترو ($-NO_2$)، گروه آمینو ($-NH_2$)، گروه هیدروکسیل (-OH)، گروه اسیدسولفونیک ($-OSO_3H$) جایگزین می‌شوند. نمونه‌هایی از این ترکیبات نیتروبنزن ($C_6H_5 NO_2$)، آنیلین ($C_6H_5NH_2$)، β-نفتول ($C_{10}H_7OH$) و β-نفتالن سولفونیک اسید ($C_{10}H_7SO_3H$) هستند [۱۲، ۱۳].

روش‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری برای حذف مواد رنگزا از فاضلاب‌های رنگی پیشنهاد شده‌است. روش‌های انعقاد و لخته‌سازی مقدار زیادی لجن تولید می‌کنند که نیازمند دفن اصولی و ایمن است. روش‌های صاف‌کردن غشائی منجربه ایجاد جریان‌های پساب ثانویه‌ای می‌شود که نیازمند تصفیه بیشتری است. هم‌چنین روش صاف‌کردن غشائی مصرف انرژی و هزینه‌های بالایی نیز دارد [۱۴-۱۶]. این محدودیت‌ها منجربه توجه بیشتر به روش‌های زیستی به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات مواد رنگزا شده‌است. به‌طور کلی روش‌های زیستی سازگار با محیط‌زیست محسوب می‌شوند، چراکه آن‌ها می‌توانند منجر به معدنی‌شدن[11] (تخریب کامل) آلاینده‌های آلی با هزینه کم شوند. در فرآیند جذب‌سطحی که در طبقه‌بندی روش‌های جداسازی فیزیکی قرار می‌گیرد، آلودگی‌های مختلف موجود در پساب از طریق برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی با گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب، جذب می‌گردند. در این فرآیند از جاذب‌هایی

[1] Dye
[2] Pigment
[3] Rai
[4] William Henry Perkin
[5] Biological oxygen demand
[6] Chemical oxygen demand
[7] Direct
[8] Reactive
[9] Disperse
[10] Biotransformation Products
[11] Mineralization

مقاله

با تخلخل زیاد نظیر کربن فعال، رزین‌های پلیمری و غیره استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر قابلیت استفاده از پسماندهای کشاورزی مانند خاک اره چوب درختان، شلتوک برنج، تفاله نیشکر و پوست تخمه آفتابگردان به‌عنوان جاذبی مناسب، ارزان قیمت و در دسترس برای حذف آلاینده‌های مختلف از جمله ترکیبات مواد رنگزا مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷]. تصفیه‌زیستی به‌صورت کارایی میکروارگانیسم‌های مختلف در جذب‌سطحی و هم‌چنین تخریب مواد رنگزا و سایر آلودگی‌های موجود در پساب از طریق روش‌های متابولیکی تعریف می‌شود. میکروارگانیسم‌های مختلفی از جمله قارچها، باکتری‌ها، مخمرها و جلبک‌ها به‌عنوان جاذب برای رنگ‌زدایی از پساب شناخته شده‌اند و حتی برخی از آنها قادرند بسیاری از موادرنگزای آزو را تحت شرایط محیطی خاص به‌طور کامل تخریب و به مواد معدنی تبدیل کنند. ترکیبات آزو در طبیعت زنوبیوتیک[1] (ترکیب خارجی برای سیستم اکولوژیکی و بدن) هستند. تاکنون تنها یک ترکیب آزو طبیعی (۴، ۴- دی‌هیدروکسی بنزن آزو) گزارش شده‌است. منشاء سنتزی و ساختارهای پیچیده آروماتیک مواد رنگزا، باعث پایداری آن‌ها شده و تجزیه زیستی[2] آن‌ها را دشوار می‌سازد. از این رو انتظار می‌رود که آن‌ها به سختی توسط فرآیندهای زیستی تخریب شوند [۱۸]. اثربخشی تصفیه نه تنها به خواص جاذب و جذب‌شونده، بلکه به شرایط محیطی و متغیرهای مورد استفاده در فرآیند جذب بستگی دارد: pH، قدرت یونی، دما، وجود لیگاندهای[3] آلی یا غیرمعدنی رقابت‌کننده در محلول، زمان تماس و غلظت جاذب ازجمله این متغیرها هستند [۱۹].

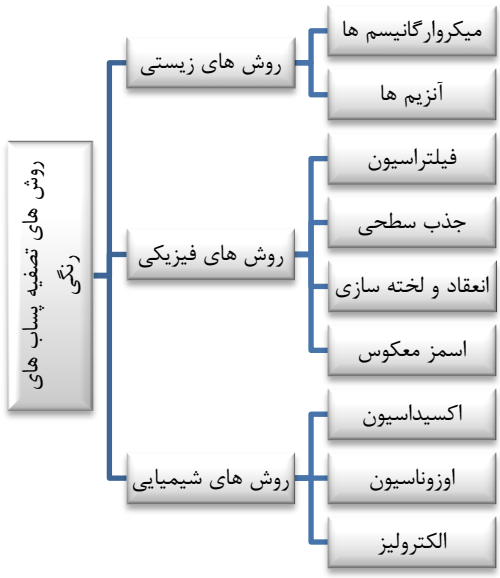
۲- مواد رنگزای آزو

مواد رنگزای آزوی قسمت عمده مواد رنگزای مورد استفاده در جهان را تشکیل می‌دهند که این موضوع آن‌ها را به بزرگ‌ترین و شایع‌ترین گروه مواد رنگزا مصنوعی موجود در محیط‌زیست تبدیل می‌کند. این مواد رنگزا دارای شکل مولکولی R'-N=N-R می‌باشند و مشخص‌ترین ویژگی آن‌ها داشتن یک یا چند گروه آزو (-N=N-) است که بین دو قسمت آلی رنگزا به‌عنوان پل عمل می‌کنند و در آن R و R' هرکدام می‌توانند آروماتیک یا آلیفاتیک باشند. گروه N=N گروه عاملی آزو یا دی‌ایمید نامیده می‌شود. مواد رنگزای آزو با توجه به ساختار شیمیایی خود نور را در طیف مرئی جذب می‌کنند [۲۰]. گروه‌های بنزنی یا نفتالینی می‌توانند در کنار گروه آزو در ساختار مواد رنگزای آزو قرار گیرند. این گروه‌های بنزنی شامل عامل‌های مختلفی نظیر کلرو (-Cl)، متیل ($-CH_3$)، نیترو ($-NO_2$)، آمینو ($-NH_2$)، هیدروکسیل (-OH) و کربوکسیل (-COOH) هستند که بدین‌ترتیب باعث تولید ترکیب‌های مختلف آزو می‌شوند [۴]. مواد رنگزای آزو به‌دلیل سهولت و مقرون به‌صرفه بودن تولید، پایداری و دارابودن گستره‌ی رنگی وسیع در مقایسه با مواد رنگزای طبیعی، طیف گسترده‌ای از مواد رنگزای صنایع نساجی را شامل می‌شوند [۲۱]. این مواد رنگزا به‌طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، غذایی، چرم، محصولات آرایشی و داروسازی استفاده می‌شوند [۲۲].

۳- روش‌های تصفیه فیزیکی و شیمیایی

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده‌است روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی نظیر جذب سطحی، اکسایش، الکترولیز[4]، ازوناسیون[5] و غیره برای تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۳].

[1] Xenobiotic
[2] Biodegradation
[3] Ligand
[4] Electrolysis
[5] Ozonation



شکل ۱- روش‌های متداول تصفیه پساب‌های رنگی [۲۳].

روش‌های فیزیکی مبتنی بر انعقاد و لخته‌سازی عموما برای حذف مواد رنگزای گوگردی[1] و دیسپرس موثر هستند اما ظرفیت انعقاد و لخته‌سازی پایینی را برای مواد رنگزای اسیدی، مستقیم راکتیو و خمی[2] نشان می‌دهند. علاوه‌بر این، بازده کم حذف مواد رنگزا و مقدار زیاد لجن تولید شده، کاربرد این روش‌ها را محدود می‌کند [۷]. روش‌های جذب سطحی به‌دلیل بازده بالا در حذف مواد رنگزا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. انتخاب جاذب براساس خصوصیاتی نظیر ظرفیت اتصال بالا برای ترکیبات هدف و امکان استفاده مکرر از جاذب انجام می‌گیرد. اگرچه کربن فعال یک جاذب بسیار موثر برای انواع مختلف مواد رنگزا است، اما به‌دلیل هزینه بالای آن اغلب کاربرد محدود داشته و توجیه اقتصادی برای اکثر فرآیندها ندارد. هم‌چنین استفاده از سایر جاذب‌ها نظیر رزین‌های پلیمری، تبادل‌گرهای یونی[3] و بنتونیت[4] محدودیت‌هایی همچون بازیابی جاذب، تولید لجن زیاد وکارایی کم به‌دلیل گستره وسیع مواد رنگزا دارد [۲۴]. روش‌های صاف‌کردن از قبیل اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس از دیگر روش‌هایی است که برای استفاده مجدد از آب و بازیافت مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صنایع مختلف، استفاده از غشا امکان جداسازی اجزا رنگی هیدرولیز شده را فراهم می‌آورد که جداسازی این مواد به‌طور هم‌زمان باعث کاهش ماده رنگزا، BOD و COD فاضلاب می‌شود. با این حال، استفاده از غشاها دارای نقایص قابل‌توجهی است که ازجمله آن‌ها می‌توان به هزینه‌های بالا، ضایعات غشایی بالقوه و تولید جریان‌های پساب ثانویه که خود این جریان‌ها نیز به مراحل تصفیه‌ای دیگری نیاز دارند، اشاره کرد [۲۵].

روش‌های اکسایش شیمیایی باعث تخریب یا تجزیه مولکول‌های مواد رنگزا می‌شوند. در چنین روش‌هایی از مواد مختلف اکسیدکننده مانند: ازن (O_3)، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و پرمنگنات (MnO_4) استفاده می‌کنند. اکسایش الکتروشیمیایی نیز در از بین بردن ترکیبات آلی و تولید محصولات با خطر کمتر بسیار موثر است، اما هزینه بالای برق موردنیاز، استفاده از این فرآیند را محدود کرده‌است [۲۶، ۲۷]. روش ازوناسیون با توجه به واکنش‌پذیری زیاد آن با بسیاری از مواد رنگزای آزو، عدم تغییر حجم واکنش به‌علت حالت گازی آن و بازده بالا در حذف مواد رنگزا به‌عنوان یک روش موثر شناخته شده‌است. با این حال طول عمر کوتاه آن، ناکارآمدی نسبت به مواد رنگزای دیسپرس و نامحلول در آب، ظرفیت کم حذف COD و هم‌چنین هزینه بالای گاز ازن، کاربرد این روش را محدود می‌کند [۲۸].

اکثر روش‌های حذف مواد رنگزا، مبتنی بر متمرکز کردن مواد رنگزا در داخل لجن و یا تخریب کامل مولکول‌های ماده رنگزا هستند. روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی برای مقابله با فاضلاب‌های رنگی که در بالا ارائه شد، نشان می‌دهد که همه آنها دارای نقایصی هستند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: به‌لحاظ اقتصادی قابلیت اجرا ندارند؛ قادر به حذف کامل مواد رنگزای آزو و متابولیت‌های آلی آن‌ها به‌دلیل پایداری و مقاومت بالای این مواد رنگزا نیستند و مقدار قابل‌توجهی لجن تولید می‌کنند که این ممکن است باعث مشکلات و آلودگی‌های ثانویه گردد [۲۸]. هدف اصلی این مقاله استفاده از روش‌های زیستی در رنگ‌زدایی از پساب می‌باشد که در ادامه به‌طور مفصل بحث خواهدشد و به روش‌های فیزیکی و شیمیایی به‌صورت خلاصه جهت آشنایی اشاره گردید.

۴- روش‌های زیستی

فاضلاب‌های رنگی معمولا شامل ۰/۸-۰/۶ گرم ماده رنگزا در هر لیتر است، اما آلودگی ناشی از آن‌ها عمدتا به‌دلیل دوام و پایداری مواد رنگزا در فاضلاب است [۲۹]. همانطور که قبلا اشاره شد روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی مانند جذب، رسوب شیمیایی[5]، فوتولیز[6]، اکسایش و کاهش شیمیایی[7]، تصفیه الکتروشیمیایی[8] و ازوناسیون روش‌های متداولی است که برای حذف ماده رنگزا از فاضلاب استفاده شده‌است [۲۳]. تصفیه زیستی یا استفاده از روش‌های میکروبی برای مقابله با آلودگی، یک موضوع مهم در پژوهش‌های زیست‌محیطی است. در چنین رویکردهایی، میکروب‌ها خود را با مواد زائد سمی تطابق می‌دهند و گونه‌های مقاوم جدیدی به‌طور طبیعی رشد می‌کنند که می‌توانند مواد شیمیایی سمی را به موادی با ضرر کمتر تبدیل کنند. سازوکار تجزیه زیستی ترکیبات پایدار رنگی در سیستم میکروبی وابسته به فعالیت آنزیم‌های تبدیل‌کننده[9] آن‌ها است [۳۰].

مواد رنگزای آزو طبیعی زنوبیوتیک دارند و در برابر تجزیه مقاوم و پایدارند. استفاده از روش‌های تصفیه میکروبی یا آنزیمی برای رنگ‌زدایی کامل و تجزیه چنین مواد رنگزا از پساب‌های رنگی و نساجی دارای مزایایی به این ترتیب می‌باشد: ۱) سازگار و دوست‌دار محیط‌زیست ۲) رقابتی بودن از نظر اقتصادی ۳) تولید لجن کمتر ۴) تولید محصولات نهایی غیرسمی و معدنی‌شده ۵) نیاز به مصرف آب کمتر نسبت‌به روش‌های فیزیکی و شیمیایی [۲، ۳۱].

کارایی رنگ‌زدایی زیستی بستگی به سازگاری و فعالیت میکروارگانیسم‌های انتخاب‌شده دارد. میکروارگانیسم‌ها (باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها، جلبک‌ها) و گیاهان بسیاری قادر به رنگ‌زدایی طیف گسترده‌ای از مواد رنگزا هستند. علاوه‌بر این، این میکروارگانیسم‌ها حتی قادر به معدنی‌سازی کامل بسیاری از مواد رنگزای آزو تحت شرایط محیطی خاص هستند [۳]. تفاوت در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب و وابستگی آن‌ها به متغیرهای فرآیند و شیمی محلول، مقایسه‌ی آن‌ها را دشوار می‌کند. در جدول ۱ ظرفیت جذب برای کربن فعال و دیگر جاذب‌های زیستی مقایسه شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود ظرفیت جذب کیتوسان[10] و مخمر به‌عنوان جاذب‌های زیستی بالاتر از کربن فعال است [۳۲].

[1] Sulphur dyes
[2] Vat
[3] Ion exchangers
[4] Bentonite
[5] Chemical Precipitation
[6] Photolysis
[7] Chemical Oxidation and Reduction
[8] Electrochemical Treatment
[9] Biotransformation Enzymes
[10] Chitosan

مقاله

جدول ۱- مقایسه ظرفیت جذب برخی از زیست جاذب‌ها با کربن فعال [۳۲].

ترکیب ماده رنگزا	زیست جاذب	ظرفیت جذب زیست جاذب (mg/g)	ظرفیت جذب کربن فعال (mg/g)
راکتیو آبی ۲	کیتوزان	۲۴۹۸	۲۱۷
راکتیو قرمز ۲	کیتوزان	۲۴۲۲	۷۱۲
مستقیم قرمز ۲۸	قارچ مرده	۱۴/۷	۱۶/۸
آستراز‌ون[1] آبی	مخمر	۷۰	۱۸/۵

۴-۱- رنگ‌زدایی مواد رنگزای آزو با قارچ‌ها

انواع مختلف قارچ‌ها قادربه رنگ‌زدایی طیف گسترده‌ای از ترکیبات مواد رنگزا هستند. در تحقیقات[1] مختلفی قارچ‌ها در حالت‌های زنده (فعال) یا غیرزنده (غیرفعال) برای رنگ‌زدایی به‌کار گرفته‌شده‌اند [۳۴، ۳۳]. توانایی قارچ‌ها در سازگارکردن سریع متابولیسم[2] خود با منابع تغذیه‌ای مختلف کربن و نیتروژن، امری مهم و ضروری برای فعالیت آن‌ها است. این فعالیت متابولیکی از طریق تولید مجموعه وسیعی از آنزیم‌های درون و برون سلولی[3] که قادر به تخریب آلاینده‌های مختلف و پیچیده آلی مانند هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک، ترکیبات آلی، پساب‌های رنگی و ترکیبات استروئیدی[4] هستند، بدست می‌آید [۳۵]. به نظر می‌رسد که سیستم‌های قارچی گزینه مناسبی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی و فلزی هستند [۳۶]. بیشتر مطالعات در مورد تجزیه زیستی مواد رنگزای آزو بر روی بسترهای قارچی از خانواده ریسه سفید، که برای توسعه فرآیندهای زیستی معدنی‌سازی مواد رنگزای آزو استفاده می‌شود، متمرکز شده‌اند. بیشترین مطالعات بر روی *Phanerochaete chrysosporium* از خانواده ریسه سفیدها انجام گرفته‌است اما برخی دیگر از قارچ‌ها نیز توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با این حال، استفاده از قارچ‌های ریسه سفید برای حذف ماده رنگزا از فاضلاب‌های رنگی و نساجی دارای برخی موانع ذاتی مانند چرخه طولانی رشد و نیاز به شرایط محدودکننده نیتروژن است. علاوه‌بر این، قارچ‌های ریسه سفید به‌طور طبیعی در فاضلاب‌ها یافت نمی‌شود و از این‌رو در صورت عدم سازگاری قارچ با ترکیبات رنگی آزو به‌عنوان بستر، تولید آنزیم ممکن است انجام نگرفته و تخریب زیستی صورت نگیرد [۳۷].

برای سلول‌های زنده، سازوکار اصلی رنگ‌زدایی تجزیه زیستی است. این سلول‌ها می‌توانند آنزیم‌های اصلاح‌کننده لیگنین[5]، لاکاز[6]، منگنز پراکسیداز (MnP) و لیگنین پراکسیداز (LiP) را تولید کنند که اولین گام در فرآیند معدنی‌سازی مواد رنگزا محسوب می‌شود. این آنزیم‌های تولیدشده فعالیت غیراختصاصی دارند [۳۸]. سهم نسبی لیگنین پراکسیداز، منگنز پراکسیداز و لاکاز در رنگ‌زدایی ممکن است برای هر قارچ متفاوت باشد. علاوه‌بر تجزیه زیستی، سازوکار جذب زیستی نیز ممکن است نقش مهمی در فرآیند رنگ‌زدایی با قارچ‌های زنده ایفا کند. برای سلول‌های مرده نیز سازوکار جذب زیستی صادق است که براساس برهم‌کنش‌های فیزیکی-شیمیایی شامل جذب سطحی، ته‌نشینی سطحی و تبادل یونی انجام می‌گیرد [۴۰ و ۳۹، ۳۳]. فو[7] و همکارانش نقش گروه‌های عاملی مثل کربوکسیل، آمینو، فسفات و لیپید موجود در توده سلولی قارچ *Aspergillus niger* را در جذب چهار ترکیب ماده رنگزا متفاوت (بازی آبی ۹، اسید آبی ۲۹، کنگو قرمز[8] و دیسپرس قرمز ۱) مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس نتایج بدست‌آمده از این تحقیق، در جذب ترکیب ماده رنگزای بازی آبی ۹ بر روی *Aspergillus niger*، کربوکسیل و گروه‌های آمینو و در جذب ماده رنگزای اسید آبی ۲۹ بر روی همان توده سلولی قارچی فقط گروه‌های آمینو به‌عنوان مکان‌های اصلی اتصال معرفی شدند [۴۱].

به‌طور کلی عوامل موثر در رنگ‌زدایی با استفاده از قارچ ها عبارتند از :

۱) اثر منابع تغذیه‌ای [۴۲]

۲) ویژگی‌ها و مشخصات پساب [۴۳]

۳) پیش‌تصفیه پساب [۴۴]

در جدول ۲ نتایج رنگ‌زدایی برای ترکیبات مواد رنگزای مختلف با استفاده از توده‌های قارچی زنده و غیرزنده آورده شده‌است. به‌عنوان مثال برای جذب ترکیب ماده رنگزا اسید آبی ۲۹ از توده قارچی *Aspergillus niger* در دو حالت زنده و غیرزنده استفاده شد. نتایج نشان‌دادند که درصد حذف ماده رنگزا از ۸۰ درصد در حالت توده سلولی زنده به ۹۹ درصد در حالت توده سلولی غیرزنده افزایش‌یافته و زمان تماس از ۳۰ ساعت به ۲۴ ساعت کاهش می‌یابد؛ چراکه در سیستم‌های جذب غیرزنده، آلاینده‌ها به مکان‌های موجود در دیواره سلولی جاذب متصل می‌شوند و فرآیند حذف آلاینده مستقل از چرخه متابولیکی زیستی می‌باشد. ولی در فرآیندهای زنده با توجه به چرخه متابولیک سلولی، آلاینده‌ها از دیواره سلولی عبور کرده و وارد سلول می‌شوند [۴۵].

۴-۲- رنگ‌زدایی مواد رنگزای آزو با مخمرها

مطالعات بسیار کمی برای کشف توانایی مخمرها به‌عنوان میکروارگانیسم‌های قادر به رنگ‌زدایی پساب‌های رنگی انجام شده‌است و اکثر این مطالعات هم فرآیند جذب و یا تخریب زیستی را برای مخمرها مورد بررسی قرار داده‌اند. برخی از گونه‌های مخمر *ascomycetes* مانند *Candida tropicalis*، *Debaryomyces polymorphus*، *Candida*

[1] Astrazone
[2] Metabolism
[3] Extracellular Enzymes
[4] Steroid compounds
[5] Lignin
[6] Laccase
[7] Fu
[8] Congo Red

zeylanoides و *Issatchenkia occidentalis* برای انجام تخریب زیستی آنزیمی و رنگ‌زدایی مواد رنگزای مختلف آزو مورد استفاده قرارگرفته و نتایج موفقی را به دست آورده‌اند [۵۳، ۵۲]. مطالعات نشان می‌دهند که برخی از گونه‌های مخمرها به‌عنوان یک جاذب ماده رنگزای امید بخش عمل می‌کنند و قادر به جذب غلظت‌های بیشتری از ماده رنگزا هستند [۵۴]. نتایج گزارش‌شده در مقالات برای رنگ‌زدایی مواد رنگزای آزو با مخمرهای مختلف، در جدول ۳ آورده شده‌است. این جدول که به‌منظور معرفی مخمرهای قادر به تخریب یا جذب مواد رنگزای آزو ارائه شده‌است، نشان می‌هد که به‌طور مثال مخمر *Candida tropicalis* برای تخریب زیستی ماده رنگزای راکتیو سیاه ۵ توسط آنزیم منگنز پراکسیداز بازدهی بالای ۹۹٪ داشته و تقریبا قادر به حذف و تخریب کامل این ماده رنگزا است که فعالیت بسیار قابل‌توجهی در این زمینه می‌باشد.

جدول ۲- نتایج رنگ‌زدایی با استفاده از قارچ زنده و مرده.

بستر	نوع توده زیستی	ترکیب ماده رنگزا	درصد حذف	شرایط آزمایشگاهی	سازوکار	زمان تماس	مراجع
Pencillium oxalicum	قارچ زنده	راکتیو آبی ۱۹	۹۱	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۱۰۰mg/l pH = ۲ مقدار جاذب زیستی: ۰/۲۵ g / ۱۰۰ ml	جذب زیستی	۸۰ دقیقه	[۴۶]
Aspergillus niger	قارچ زنده	اسید آبی ۲۹	۸۰	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۵۰ mg/l pH = ۷/۶ مقدار جاذب زیستی: ۰/۲ g /۷۵ ml	جذب زیستی	۳۰ ساعت	[۳۴]
Aspergillus niger	قارچ مرده	اسید آبی ۲۹	۹۹	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۵۰ mg/l pH =۷/۶ مقدار جاذب زیستی: ۰/۲ g /۷۵ ml	جذب زیستی	۲۴ ساعت	[۴۷]
P. chrysosporium	قارچ زنده	راکتیو قرمز ۲۲	۹۲-۱۰۰	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۱۲۰ - ۱۴۰ mg/l	سیستم تجزیه لیگنین	۳۰ ساعت	[۴۸]
P. chrysosporium	قارچ مرده	سیباکرون[1] قرمز	۵۱	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۵۰ mg/l مقدار جاذب زیستی: ۰/۲ g / ۵۰ ml	جذب سطحی	۲ ساعت	[۴۹]
Funalia trogii	قارچ زنده	راکتیو آبی ۱۹ اسید بنفش ۴۳ راکتیو سیاه ۵	۹۹<	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۱۰۰ mg/l pH = ۴/۵	آنزیم لاکاز و منگنز پراکسیداز	۱۰ روز	[۵۰]
Funalia trogii	قارچ مرده	آسترازون آبی سیباکرون قرمز	۴۸ ۳۸	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۵۰ mg/l مقدار جاذب زیستی: ۰/۲ g / ۵۰ ml	جذب سطحی	۲ ساعت	[۴۹]
Aspergillus sp.	قارچ زنده	راکتیو آبی راکتیو سیاه	۹۹ ۷۵	غلظت اولیه ماده رنگزا: ۱۰۰ mg/l pH = ۳	تجزیه زیستی	۲۴ ساعت	[۵۱]

[1] Cibacron Red

مقاله

جدول ۳- نتایج رنگ‌زدایی با استفاده از مخمرها.

مخمر	ترکیب ماده رنگزا	غلظت اولیه ماده رنگزا	درصد حذف	سازوکار	زمان تماس	مرجع
Debaryomyces polymorphus	راکتیو سیاه ۵	۲۰۰ mg/l	۹۰ <	آنزیم پروکسیداز	۲۴ ساعت	[۵۵]
Kluyveromyces marxianus IBM3	ریمازول سیاه بی[1]	۲۰۰ mg/l	۹۸	جذب فیزیکی	۲۴ ساعت	[۵۶]
Rhodotorula rubra	بلور بنفش[2]	۱۰ ppm	۹۹ <	آنزیم	۴ روز	[۵۷]
C. guilliermondii	ریمازول آبی	۲۰۰ mg/l	۴۱	جذب سطحی	۱۵ دقیقه	[۵۱]
Candida tropicalis	راکتیو سیاه ۵	۱۰۰ mg/l	۹۹ <	آنزیم منگنز پراکسیداز	۴۸ ساعت	[۵۸]
S. cerevisiae	راکتیو سبز	۵۰ mg/l	۸۳	جذب سطحی	۱ ساعت	[۵۹]

۴-۳- رنگ‌زدایی مواد رنگزای آزو با جلبک‌ها

جلبک‌ها باتوجه به اینکه در هر دو نوع آب شور و شیرین به مقدار زیادی یافت می‌شوند، به‌عنوان یک جاذب زیستی مناسب برای حذف ترکیبات مواد رنگزا به شمار می‌آیند [۶۰]. تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که جلبک‌ها اغلب قادر به تخریب مواد رنگزا آزو از طریق القای آنزیم آزورداکتاز[3] هستند [۶۱]. حذف ماده رنگزا توسط جلبک‌ها بر اساس سه سازوکار ذاتی مختلف زیر صورت می‌گیرد: الف) مصرف کروموفورها برای تولید بیومس جلبک CO_2 و H_2O، تبدیل مولکول‌های ماده رنگزا به مولکول‌های غیررنگی و ج) جذب کروموفورها بر روی بیومس جلبک [۲۳]. گزارش شده‌است که بیش از ۳۰ ترکیب مختلف آزو را می‌توان با استفاده از جلبک‌های *Chlorella pyrenoidosa*، *Chlorella vulgaris* و *Oscillateria tenuis* به ترکیبات ساده‌تر آروماتیک آمین تجزیه و تخریب کرد [۶۲]. بنابراین نتایج فوق می‌تواند به این معنی باشد که جلبک‌ها می‌توانند نقش مهمی در حذف مواد رنگزای آزو و آروماتیک آمین‌ها در حوضچه‌های تثبیت[4] داشته باشند. علاوه‌بر این، فرآیند جذب زیستی توسط جلبک‌ها می‌تواند به‌عنوان یک رویکرد مقرون به‌صرفه و کارآمد برای رنگ‌زدایی پساب‌ها به کار رود و می‌تواند یک جایگزین مناسب برای روش‌ها و مواد پرهزینه باشد [۶۳]. ظرفیت جذب زیستی جلبک‌ها به مساحت سطح[5] و تمایل بالای اتصال آن‌ها نسبت داده می‌شود [۶۴]. خواص دیواره سلولی جلبک‌ها نقش مهمی در جذب زیستی ایفا می‌کند. جاذبه الکترواستاتیک و پیچیدگی‌های زیادی در طول فرآیند جذب زیستی جلبک اتفاق می‌افتد [۶۵]. گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیلات، آمینو و فسفات موجود در سطح سلول جلبک به‌عنوان عامل جداسازی و جذب آلودگی‌ها از فاضلاب شناخته می‌شوند [۶۶]. مطالعات نشان می‌دهد که سازوکار حذف ماده رنگزا توسط جلبک‌ها را می‌توان با جذب زیستی، تبدیل زیستی[6] و انعقاد زیستی[7] بیان کرد.

به‌عنوان مثال اوزر[8] و همکارانش حذف ترکیب ماده رنگزای اسید قرمز ۲۷۴ با استفاده از توده جلبکی غیرفعال‌شده *Spirogyra rhizopus* را مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که سازوکار حذف ماده رنگزا با دو فرآیند جذب و انعقاد زیستی قابل توجیه است. پلیمرهای برون سلولی شامل گروه‌های عاملی سطحی هستند که باعث افزایش جذب مولکول‌های ترکیب ماده رنگزا بر روی سطح زیست‌پلیمر در طی فرآیند حذف ماده رنگزا می‌شوند [۶۵، ۶۷]. حذف ماده رنگزا، به‌ویژه با استفاده از جلبک، ممکن است به تجمع یون‌های ماده رنگزا در سطح زیست‌پلیمر جلبک و هم‌چنین به نفوذ مولکول‌های ماده رنگزا از فاز آبی بر روی فاز جامد زیست‌پلیمر نسبت داده شود [۶۸]. در جدول ۴ برخی نتایج رنگ‌زدایی با استفاده از جلبک‌ها آورده شده‌است.

۴-۴- رنگ‌زدایی مواد رنگزای آزو با استفاده از گیاهان

گیاه‌پالایی[9] یک فناوری نوین، مقرون به‌صرفه و مبتنی بر گیاهان است که در این روش از گیاهان مقاوم برای حذف یا کاهش غلظت آلاینده‌های آلی (مانند ترکیبات ماده رنگزا، هیدروکربن‌های نفتی و آفت‌کش‌ها)، معدنی (فلزات سنگین) و ترکیبات خطرناک برای محیط‌زیست استفاده می‌شود. در فرآیند گیاه‌پالایی، آب‌های آلوده ورودی به تالاب‌های طبیعی یا مصنوعی، از طریق فعالیت‌های متابولیکی و زیستی ریشه گیاهان پالایش می‌شوند. این فناوری نوید روشی موثر و ارزان برای اصلاح خاک و آب‌های زیرزمینی آلوده به فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی را می‌دهد [۷۴]. مزایای اصلی گیاه‌پالایی این است که این روش یک سیستم خودتغذیه‌ای[10] با حجم زیاد توده سلولی است که نیاز به مقدار کمی مواد مغذی ورودی دارد، مدیریت آن آسان است و به‌طور کلی به دلیل جذابیت و زیبایی ظاهری و پایداری محیطی، عمومیت یافته‌است.

[1] Remazol Black-B
[2] Crystal violet
[3] Induced form of an azoreductase
[4] Stabilization Ponds
[5] Surface Area
[6] Bioconversion
[7] Biocoagulation
[8] Ozer
[9] Phytoremediation
[10] Autotrophic System

جدول ۴- نتایج رنگ‌زدایی با استفاده از جلبک‌ها

محیط کشت	ترکیب ماده رنگزا	غلظت اولیه ماده رنگزا	درصد حذف	سازوکار	زمان تماس	مرجع
Chlorella vulgaris	ریمازول سیاه بی	۸۰۰ mg/l	۵۲/۴	جذب فیزیکی	۲۴ ساعت	[۶۹]
Enteromorpha prolifera	اسید قرمز ۲۷۴	۲۵۰ mg/l	۹۶/۴	جذب سطحی و نفوذ درون ذره‌ای	۱۲۰ دقیقه	[۷۰]
Azolla filiculoides	اسید قرمز ۸۸ اسید سبز ۳ اسید نارنجی ۷	۱۰۰۰ mg/l	۹۳/۶ ۵۳/۴ ۴۳/۸	-	۵-۶ ساعت	[۷۱]
Caulerpa scalpelliformis	زرد بازی	۱۵۰mg/l	۹۰	جذب فیزیکی	۴ ساعت	[۶۲]
Cosmarium sp.	مالاشیت سبز[1]	۱۰ ppm	۷۴	تجزیه زیستی	۲۱۰ دقیقه	[۷۲]
Azolla rongpong	اسید سبز ۳	۱۰۰۰ mg/l	۳۰/۷	جذب زیستی	۱۲ ساعت	[۷۳]

علاوه‌بر این، هزینه این روش در مقایسه با سایر روش‌های سنتی کمتر بوده و گیاهان استفاده‌شده را می‌توان به‌راحتی مورد بررسی قرار داد [۷۶، ۷۵]. در تحقیق انجام‌گرفته توسط گوداک[2] و همکارانش سه نوع گیاهی حاصل از نتایج مختلف آزمایشات زراعی (*Brassica juncea, Sorghum vulgare and Phaseolus mungo*) برای رنگ‌زدایی پساب نساجی (با درجه سختی ۲۰۰، pH برابر ۱۰ و COD ۵۵۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) حاوی گروه‌های راکتیو آزو بکار گرفته شدند. بر اساس نتایج بدست‌آمده *B. juncea*، *S. vulgare* و *P. mungo* توانستند به ترتیب ۷۹ ، ۵۷ و ۵۳ درصد از آلودگی پساب نساجی را حذف کنند [۷۵]. با این حال، استفاده گسترده و در مقیاس بزرگ از گیاه‌پالایی در حال حاضر با یک‌سری موانع مواجه است. وابستگی به شرایط محیطی و اقلیمی، میزان آلاینده‌های قابل‌تحمل توسط گیاه، جز زیستی دردسترس آلاینده‌ها و فراتراوش تبخیری[3] آلاینده‌های آلی فرار، رشد کند و نیاز به زمان مانند بالا و هم‌چنین نیاز به مناطق وسیع برای اجرایی‌کردن این روش از جمله محدودیت‌های گیاه‌پالایی می‌باشد [۳].

۴-۵- رنگ‌زدایی و تجزیه مواد رنگزای آزو با باکتری‌ها

شکسته‌شدن پیوند N=N مربوط به ترکیبات ماده رنگزای آزو اولین گام در تجزیه زیستی باکتریایی این ترکیبات است. عموما رنگ‌زدایی مواد رنگزای آزو توسط گروه‌های مختلف باکتریایی در شرایط بی‌هوازی معمولی[4]، غیرهوازی[5] و هوازی[6] انجام می‌شود [۷۷]. بیشتر تحقیقات انجام‌یافته بر روی مطالعه پتانسیل تخریب زیستی و رنگ‌زدایی باکتری‌ها تمرکز کرده‌اند و توجه کمتری بر استفاده از توده سلولی باکتریایی مرده برای جذب زیستی صورت گرفته‌است [۲۰]. سازوکار تخریب میکروبی مواد رنگزای آزو شامل شکست کاهشی[7] واکنشی پیوندهای آزو (-N=N-) با کمک آنزیم‌های آزورداکتاز تحت شرایط بی‌هوازی است که منجربه تشکیل محلول بی‌رنگ اما حاوی آروماتیک آمین‌های[8] مضر می‌باشد [۷۹، ۷۸]. این ترکیبات حدواسط حاصل‌شده (به‌عنوان مثال آروماتیک آمین‌ها) نیز نهایتا بصورت هوازی یا بی‌هوازی تخریب می‌شوند [۸۰]. مطالعات گسترده‌ای برای تعیین نقش گروه‌های مختلف باکتریایی برای رنگ‌زدایی مواد رنگزای آزو از پساب انجام شده‌است. رنگ‌زدایی و تخریب باکتریایی مواد رنگزا اهمیت و توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌است، زیرا می‌تواند درجه بالایی از تخریب و تجزیه زیستی و معدنی‌سازی را به‌دست آورد، برای طیف گسترده‌ای از مواد رنگزای آزو کاربرد دارد، مقرون به‌صرفه و دوست‌دار محیط‌زیست است و لجن کمتری تولید می‌کند [۳]. در جدول ۵ نتایج ارائه‌شده در مقالات برای رنگ‌زدایی با استفاده از گروه‌های مختلف باکتریایی آورده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود گروه‌های مختلف باکتریایی توانسته‌اند ترکیبات ماده رنگزا را با درصد حذف ماده رنگزای بالایی جذب و یا تخریب کنند. به‌عنوان مثال باکتری *pseudomonas luteola* با سازوکار تجزیه آنزیمی توانسته در مدت زمان ۲ روز ۹۳/۲ درصد از ترکیب ماده رنگزای راکتیو سیاه بی را حذف کند که این بازده حذف بالا توانایی باکتری‌ها در رنگ‌زدایی و تخریب زیستی ترکیبات ماده رنگزا را به‌خوبی نشان می‌دهد.

۴-۵-۱- عوامل موثر در تجزیه باکتریایی

در فرآیندهای تصفیه زیستی، مشخصه‌های عملیاتی مختلف فیزیکی و شیمیایی مانند میزان اختلاط، اکسیژن، دما، pH، ساختار ماده رنگزا، غلظت ماده رنگزا و تامین منابع مختلف کربن و نیتروژن به‌طور مستقیم عملکرد رنگ‌زدایی باکتریایی مواد رنگزای آزو را تحت تاثیر قرار می‌دهند [۲۳].

[1] Malachite Green
[2] Ghodake
[3] Evapotranspiration
[4] Anaerobic
[5] Anoxic
[6] Aerobic
[7] Reductive Cleavage
[8] Aromatic Amines

مقاله

جدول ۵- نتایج رنگ‌زدایی با استفاده از باکتری‌ها.

محیط کشت	ترکیب ماده رنگزا	غلظت اولیه مواد رنگزا	درصد حذف	سازوکار	زمان تماس	مرجع
Streptomyces rimosus	متیلن آبی	۵۰ mg/l	۸۶	جذب زیستی	۵ دقیقه	[۸۱]
Pseudomonas cepacia 13NA (immobilized)	پی آمینو آزو بنزن[1]	۱۰ mg/l	۶۰ - ۸۰	آنزیم آزورداکتاز	۱۰ ساعت	[۶۰]
Corynebacterium glutamicum	راکتیو سیاه ۵	۵۰۰ mg/l	۹۴	جذب زیستی	۱۲ ساعت	[۸۲]
Bacillus subtilis IFO 3002	پی آمینو آزو بنزن	۳۰ mg/l	۸۰ - ۹۰	آنزیم آزورداکتاز	۳۰ ساعت	[۸۳]
Streptomyces BW130	آزو راکتیو قرمز ۱۴۷ آزو مس قرمز[2] ۱۷۱	۱۵۰ mg/l ۱۸۰ mg/l	۲۹ ۷۳	جذب سطحی	۱۴ روز	[۸۴]
Pseudomonas luteola	قرمز جی[3] راکتیو سیاه بی	۱۰۰ mg/l	۳۷/۴ ۹۳/۲	آنزیم آزورداکتاز	۲ روز	[۸۵]

مهم‌ترین عاملی که در تجزیه باکتریایی و هوازی ماده رنگزا باید درنظر گرفته شود تاثیر اکسیژن بر رشد سلولی و کاهش ماده رنگزا است. به‌طور کلی مشاهده شده‌است که کارایی حذف ماده رنگزا توسط سلول‌های باکتریایی زنده با افزایش غلظت اکسیژن کاهش می‌یابد. چون افزایش غلظت اکسیژن می‌تواند باعث مهار مستقیم فعالیت آنزیم آزورداکتاز یا کاهش اکسیژن نسبت به مشتقات آزو (کاهش ترجیحی[4]) شود که نهایتا کاهش بازدهی فرآیند تخریب زیستی را به‌همراه دارد [۸۶]. به‌همین دلیل در اکثر مطالعات پیشنهاد شده‌است که برای افزایش بازدهی حذف ماده رنگزا از هوادهی و اختلاط تا حد ممکن خودداری شود؛ چراکه این دو عامل باعث افزایش غلظت اکسیژن محلول می‌شوند. با این حال، اکسیژن برای تخریب کامل ترکیبات حدواسط آروماتیک آمینی مورد نیاز است. بنابراین، برقراری تعادل بین مراحل بی‌هوازی و هوازی در این سیستم تصفیه باید به‌دقت کنترل شود [۷۷].

هو[5] اثر pH را برای حذف چند ماده رنگزای راکتیو (به‌عنوان مثال راکتیو آبی ۵، راکتیو قرمز ۲۲، راکتیو بنفش ۲، راکتیو آبی ۲) بوسیله سه باکتری *P. luteola*، *E. coli* و *Aeromonas sp* بررسی کرده و مشاهده کرد که ظرفیت جذب با کاهش pH برای همه موارد به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد [۸۷]. مشاهده شد که در pH اسیدی، مواد رنگزای آنیونی توسط نیروهای الکترواستاتیکی به عامل‌های سطحی با بار مثبت سلول باکتریایی[6] متصل می‌شوند. به‌عنوان مثال جذب زیستی مطلوبی برای ماده رنگزای راکتیو سیاه ۵ توسط *Corynebacterium glutamicum* در مقدار pH برابر با ۱ مشاهده شده‌است. در مورد سلول‌های باکتریایی زنده، pH مطلوب برای حذف ماده رنگزا اغلب pH خنثی یا pH های با قلیائیت پایین است؛ چون بیشترین فعالیت سلول‌های باکتریایی در این بازه از pH صورت می‌گیرد [۸۶].

در اکثر مطالعات دمای مورد نیاز سلول‌های باکتریایی زنده برای رسیدن به حداکثر میزان حذف ماده رنگزا، با دمای بهینه رشد سلولی یعنی ۳۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد مطابقت دارد [۸۸]. آیچا[7] و همکارانش در بررسی سینتیک جذب متیلن آبی به‌وسیله باکتری غیرزنده *streptomyces rimosus* مشاهده کردند که بیشترین ظرفیت جذب برای متیلن آبی در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. هم‌چنین ظرفیت جذب با افزایش دما از ۲۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش‌یافته و از ۸۶ درصد به ۵۴ درصد می‌رسد. نتایج نشان‌داد که فرآیند جذب سطحی ماده رنگزا توسط زیست توده، یک فرآیند گرماده ذاتی است [۸۱]. با این حال یون[8] و همکارانش مشاهده‌کردند که عملکرد جذب با افزایش درجه حرارت به دماهای بالاتر از ۳۵ درجه سانتی‌گراد برای جذب ماده رنگزای راکتیو سیاه ۵ توسط *Corynebacterium glutamicum* افزایش یافته‌است [۸۶].

دسترسی به منابع کربن و نیتروژن موجود در ساختار مواد رنگزای آزو دارای پیچیدگی‌های فراوان است و از طرفی تخریب زیستی این مواد رنگزا بدون استفاده از این منابع بسیار دشوار است [۱۱]. مشاهده شده‌است که افزودن منابع آلی نیتروژن مانند پپتون[9]، عصاره گوشت گاو[10]، اوره[11]، عصاره مخمر و غیره، می‌تواند باعث القای آنزیم *NADH*[12] و افزایش کارایی فرآیند رنگ‌زدایی شود. زیرا این آنزیم به‌عنوان یک الکترون‌دهنده برای کاهش مواد رنگزای آزو توسط میکروارگانیسم‌ها عمل می‌کند. برای بهینه‌کردن فرآیند به لحاظ اقتصادی، برخی محققان از پسماندهای کشاورزی لیگنوسلولزی[13] (تفاله نیشکر، پوشال درختان، پوسته برنج، شلتوک برنج) به‌عنوان منابع مکمل در

[1] p-Aminoazobenzene
[2] Azo-copper Red 171
[3] Red G
[4] Preferential Reduction
[5] Hu
[6] Positively Charged

[7] Aicha
[8] Yun
[9] Peptone
[10] Beef extract
[11] Urea
[12] Nicotinamide adenine dinucleotide Hydrogen
[13] Lignocellulosic agricultural waste

فرآیند رنگ‌زدایی استفاده کرده‌اند. نتایج نشان داده‌است که منابع لیگنوسلولزی باعث افزایش بازدهی فرآیند حذف ماده رنگزا از طریق تولید آنزیم‌های لیگنولیتی[1] می‌شوند [۲۳].

ساختار مولکولی مواد رنگزا تاثیر به‌سزایی بر روی مقدار ماده رنگزای حذف شده دارد. اسپادارو[2] و همکارانش دریافته‌اند که در حذف ماده رنگزا، حلقه‌های آروماتیک با گروه‌های جانشین شامل هیدروکسیل، آمینو، استامید[3] و یا نیترو بیش‌تر از حلقه‌های جایگزین نشده توسط *p. chrysosporium* تجزیه شده‌اند [۸۹]. مواد رنگزای آزو ساختارهای مختلفی دارند و تغییر در ساختار شیمیایی این مواد رنگزا (به‌عنوان مثال ایزومرها یا حضور گروه‌های عاملی مختلف) باعث تغییر بازده حذف و کاهش زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها می‌گردد. تحقیقات انجام‌گرفته نشان دادند که حذف مواد رنگزا با ساختار ساده و جرم مولکولی کم‌تر بازده بالایی دارد؛ این در حالی است که میزان حذف مواد رنگزا با جرم مولکولی بالاتر و ساختار پیچیده و حاوی گروه‌های گیرنده الکترون نظیر $-SO_3H$ و $-SO_2\ NH_2$ در موقعیت پارا حلقه فنیل، کم بوده‌است [۹۰ و ۸۸، ۱۱]. هم‌چنین سرعت حذف مواد رنگزای آزو بیشتر از مواد رنگزای دی‌آزو[4] و تری‌آزو[5] بوده‌است. به‌علاوه نشان داده شده‌است که میزان تولید آنزیم آزورداکتاز به‌طور خاص به ساختار ماده رنگزا مرتبط است [۹۱].

ترکیبات آزو با گروه‌های هیدروکسیل و آمینو بیش‌تر و آسان‌تر از ترکیبات مواد حاوی گروه‌های متیل، متوکسی، سولفو[6] یا نیترو تخریب می‌شوند. کاهش مواد رنگزای آزو در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول، تحت واکنش انتقال سریع، یک الکترون به رادیکال آنیونی تبدیل می‌شود. سپس، در مرحله دوم با انتقال آرام الکترون، دی‌آنیون[7] پایدار تشکیل می‌گردد. لذا، وجود گروه‌های عاملی با چگالی الکترونی بالا در ساختار مواد رنگزای آزو برای انتقال الکترون مرحله دوم مناسب نبوده و باعث کاهش بازدهی حذف می‌شود [۸۸]. علاوه بر این، چگالی الکترون پیوند هیدروژنی در مجاورت پیوند آزو تاثیر زیادی بر روی کاهش حذف ماده رنگزا دارد [۹۲].

بازدهی حذف ماده رنگزا به غلظت ماده رنگزا بستگی دارد. به‌عنوان مثال بازدهی حذف ماده رنگزا توسط *Coriolus versicolor* با افزایش از مقدار ۵۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۲۰۰-۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از ۱۰۰٪ به ۸۰ ٪ رسیده‌است. نتایج تحقیقات انجام‌گرفته نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ماده رنگزا، مکان‌های فعال آزورداکتاز اشباع‌شده و بازده حذف کاهش یافته‌است. هم‌چنین، نشان داده شده‌است که حضور مواد رنگزای آزو حاوی گروه‌های اسید سولفونیک (SO_3H) بر روی حلقه‌های آروماتیک، مانع از رشد میکروارگانیسم‌ها در غلظت‌های بالا می‌شود و به‌عنوان بازدارنده رشد میکروبی عمل می‌کند [۲۳].

۵- نتیجه‌گیری

تخلیه و انباشت پساب‌های رنگی در طبیعت باعث آلودگی محیط‌زیست شده و یک تهدید جدی برای جانداران و اکوسیستم محسوب می‌شود. با توجه به اینکه مواد رنگزای آزو متنوع‌ترین نوع مواد رنگزای مورد استفاده در صنعت است، تصفیه پساب حاوی این مواد رنگزا همواره به‌عنوان یک چالش فنی پیش روی محققان بوده است. از طرفی با سخت‌گیرانه‌تر شدن قوانین و مقررات زیست‌محیطی نیاز فوری به روش‌های فنی قابل اجرا و مقرون به‌صرفه برای حذف مواد رنگزا از پساب وجود دارد. در این مقاله برخی جاذب‌های زیستی قادر به حذف مواد رنگزا مورد مطالعه قرار گرفت. حضور انواع گروه‌های عاملی در جاذب‌های زیستی باعث انتخاب‌پذیری و افزایش توانایی آن‌ها در جذب و تجزیه زیستی مواد رنگزا از پساب‌های رنگی می‌شود. زیست جاذب‌های جلبک و قارچ توانایی بالایی در جذب مواد رنگزا از خود نشان داده‌اند. هم‌چنین فرآیندهای آنزیمی برای تخریب و تجزیه زیستی مواد رنگزای مصنوعی آزو بسیار امیدبخش ظاهر شدند. آزورداکتازها اصلی‌ترین گروه آنزیمی برای تجزیه باکتریایی مواد رنگزای آزو هستند. تحقیقات گسترده در مورد جاذب‌های زیستی مختلف نشان می‌دهد که آن‌ها می‌توانند به‌عنوان یک سیستم موثر و درحال ظهور، جایگزین مناسبی برای سیستم‌های تصفیه متعارف کنونی باشند. با این حال استفاده از این سیستم‌ها در مرحله تحقیقاتی و آزمایشگاهی است و بکارگیری آن‌ها در مقیاس صنعتی نیازمند تجزیه و تحلیل اقتصادی برای انتخاب جاذب مناسب، مطالعات مربوط به تبدیل مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس واقعی و همکاری و تعامل مناسب و مستمر بین صنعت، دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی است.

[1] Lignolytic enzymes
[2] Spadaro
[3] Acetamido
[4] Diazo
[5] Triazo
[6] Sulpho
[7] Dianion

۶- مراجع

1. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, "Remediation of dyes in textile Effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", Bioresour. Technol. 77, 247-255, **2001**.
2. H. Rai, M. Bhattacharya, J. Singh, T. K. Bansal, P. Vats, U. C. Banerjee, "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment", Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 35, 219-238, **2005**.
3. A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes", Int. Biodeter. Biodegrad. 59, 73-84, **2007.**
4. H. Zollinger, "*Color chemistry: properties and applications of organic dyes and pigments*", VCH, New York, 92, **1987**.
5. R. L. M. Allen, "*The chemistry of azo dyes. Color chemistry*", appleton-century- crofts, NY, USA, 21, **1971**.
۶. ر. ناطقی، ع. اسدی، غ. بنیادی نژاد، س. صفا، "بررسی کارایی فرایند انعقاد در

حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از فاضلاب صنایع نساجی"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۵، ۲۴۲-۲۳۵، **۱۳۹۰**.

7. P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies", Chem. Technol. Biotechnol. 72, 289-302, **1998**.
8. W. Azmi, U. Banerjee, "Biodegradation of triphenylmethane dyes", enzyme microb technol. 22, 185-191, **1998**.
9. K. T. Chung, C. E. Cerniglia, "Mutagenicity of azo dyes: Structure activity relationships", Mutat. Res. 277, 201-220, **1992**.
10. N. D. Lourenco, J. M. Novais, H. M. Pinheiro, "Reactive textile dye color removal in a sequencing batch reactor", Water Sci. Technol. 42, 321-328, **2000**.
11. R. Sani, U. Banerjee, "Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp", Enzyme Microbiol. Technol. 24, 433-437, **1999**.
12. G. T. Austin, "*Shreve's Chemical Process Industries*", 5th ed, McGraw-Hill, New York, 784, **1984**.
13. SBP Board of Consultants and Engineers, "*Handbook of Exported Oriented Dyes and Intermediate Industries*", SBP Consultants and Engineers Pvt. Ltd, 6, **1994**.
14. I. A. Alaton, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, "Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O3, H_2O_2/ UV-C and TiO_2/UV-A process", Water Research. 36, 1143–1154, **2002**.
15. A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C. T. Guan, "Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes: a Review", Global Nest J. 6, 221–229, **2004**.
16. T. Poursaberi, " Magnetic removal of acid dyes from wastewater with ionic liquid linked-nanoparticles", Prog. Color Colorants Coat. 7, 27-38, **2014**.

۱۷. س. لک عیان، ع. بهارلویی، ا. جلیل نژاد، "کاربرد پسماندهای کشاورزی به‌عنوان جاذب طبیعی در حذف مواد رنگزای صنعتی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در نیای رنگ، ۶، ۲۷-۴۳، **۱۳۹۵**.

18. C. A. Fewson, "Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance", Trends Biotechnol. 6, 148-153, **1998**.
19. M. Gill, R.J. Strauch, "Constituents of agaricus xanthodermus genevier: the first naturally endogenous azo compound and toxic phenolic metabolites", Z. Naturforsch. C Bio. Sci. 39c, 1027–1029, **1984**.
20. J. S. Chang, T. S. Kuo, Y. P. Chao, J. Y. Ho, P. J. Lin, "Azo dye decolorization with a mutant escherichia coli strain", Biotechnol. Lett. 22, 807-812, **2000**.
21. J. S. Chang, B. Y. Chen, Y. S. Lin, "Stimulation of bacterial decolorization of an Azo dye by extracellular metabolites from Escherichia coli strain NO_3", Bioresour. Technol. 91, 243-248, **2004**.
22. A. Telke, D. Kalyani, J. Jadhav, S. Govindwar, "Kinetics and mechanism of reactive red 141 degradation by a bacterial isolate rhizobium radiobacter MTCC 8161", Acta Chim. Slov. 55, 320-329, **2008**.
23. R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S. P. Govindwar, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review", J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42, 138–157, **2011**.
24. S. Subramaniam, S. Sivasubramanian, K. Swaminathan, F. H. Lin, "Metabolically inactive trichoderma harzianum mediated adsorption of synthetic dyes: equilibrium and kinetic studies", Taiwan Inst. Chem. Engrs. 40, 394-402, **2009**.
25. A. B. dos Santos, F. J. Cervantes, J. B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology", Bioresour. Technol. 98, 2369-2385, **2007**.
26. E. Metcalf, "*Wastewater engineering: treatment and reuse*", 4th ed, McGraw-Hill, New York, USA, **2003**.
27. B. Morawski, S. Quan, F. H. Arnold, "Functional expression and stabilization of horseradish peroxidase by directed evolution in Saccharomyces cerevisiae", Biotechnol. Bioeng. 76, 99-107, **2000.**
28. Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, S. S. D. Raj, "Decolourization of industrial effluents-available methods and emerging technologies: a review", Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 4, 245-273, **2005**.
28. J. P. Jadhav, G. K. Parshetti, S. D. Kalme, S. P. Govindwar, "Decolourization of azo dye methyl red by saccharomyces cerevisiae MTCC463", Chemosphere, 68, 394-400, **2007**.
30. G. D. Saratale, S. K. Bhosale, S. D. Kalme, S. P. Govindwar, "Biodegradation of kerosene in aspergillus ochraceus (NCIM 1146)", Basic Microbiol. 47, 400-405, **2007**.
31. I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, and R. Marchant, "Microbial decolorization of textiledye-containting effluents: a review", Bioresour. Technol. 58, 217-227, **1996**.
32. A. Srinivasan, T. Viraraghavan, "Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review", J. Environ. Manage. 91, 1915-1929, **2010**.
33. Y. Fu, T. Viraraghavan, "Fungal decolorization of dye wastewaters: a review", Bioresour. Technol. 79, 251-262, 2001.
34. Y. Fu, T. Viraraghavan, "Removal of acid blue 29 from an aqueous solution by Aspergillus niger", Am.Assoc. Text. Chem. Color. Rev. 1, 36-40, **2001**.
35. G. M. Gadd, "*Fungi in Bioremediation Published for the British Mycological Society*", Cambridge University Press the Edinburgh Building, Cambridge, UK, **2001**.
36. O. U. Ezeronye, P. O. Okerentugba, "Performance and efficiency of a yeast biofilter for the treatment of a nigerian fertilizer plant effluent", World J. Microbiol. Biotechnol. 15, 515-516, **1999**.
37. K. M. G. Machado, L. C. A. Compart, R. O. Morais, L. H. Rosa, M. H. Santos, "Biodegradation of reactive textile dyes by basidiomycetous fungi from brazilian ecosystems", Braz. J. Microbiol. 37, 481-487, **2006**.
38. C. Raghukumar, D. Chandramohan, F. C. Michel Jr, C. A. Reddy, "Degradation of lignin and decolorization of paper mill bleach plant effluent (BPE) by marinefungi", Biotechnol. Lett. 18, 105-106, **1996**.
39. H. Singh, "*Mycoremediation: fungal bioremediation*", John Wiley and Sons Inc. NJ, USA, **2006**.
40. P. Kaushik, A. Malik, "Fungal dye decolorization: Recent advances and future potential", Environ. Int. 35, 127-141, 2009.
41. Y. Fu, T. Viraraghavan, "Dye biosorption sites in Aspergillus niger" Bioresour. Technol. 82, 139-145, **2002**.
42. F. M. Zhang, J. S. Kanpp, K. N. Tapley, "Development of bioreactor systems for decolorization of Orange II using white

rot fungus", Enzyme Microb. Technol. 24, 48-53, **1999**.

43. Y. Wong, J. Yu, "Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes", Water Res. 33 (16), 3512-3520, **1999**.
44. Y. Fu, T. Viraraghavan, "Removal of a dye from an aqueous solution by fungus Aspergillus niger", Water Qual. Res. J. Canada 35 (1), 95-111, **2000**.
45. N. R. Axtell, P. K. S. Sternberg, K. Claussen, "Lead and Nickel removal using microspora and lemna Minor", Bioresource Technology. 89, 41-48, **2003**.
46. S. J. Zhang, M. Yang, Q. X. Yang, Y. Zhang, B. P. Xin, F. Pan, "Biosorption of reactive dyes by the mycelium pellets of a new isolate of Penicillium oxalicum", Biotechnol. Lett. 25, 1479-1482, **2003**.
47. F. Wu, H. Ozaki, Y. Terashima, T. Imada, Y. Ohkouchi, "Activities of ligninolytic enzymes of the white rot fungus, Phanerochaete chrysosporium and its recalcitrant substance degradability", Water Sci. Technol. 34, 69-78, **1996**.
48. D. Asma, S. Kahraman, S. Cing, O. Yesilada, "Adsorptive removal of textile dyes from aqeous solutions by dead biomass", Basic. Microbiol. 46, 3-9, **2006**.
49. C. Park, M. Lee, B. Lee, S. W. Kimc, H. A. Chase, J. Lee, S. Kima, "Biodegradation and biosorption for decolorization of synthetic dyes by Funalia trogii", Biochem. Eng. 36, 59-65, **2007**.
50. R. Mohandass, A. Bhaskar, S. Kalavathy, S. Devilaksmi, "Biodecolorization and biodegradation of Reactive Blue by Aspergillus sp", African J. Biotechnol. 6, 1441-1445, **2007**.
51. Q. M. Yang, K. Yang, A. Pritsch, A. Yediler, M. Hagn, A. Schloter, and S. Kettrup, "Decolorization of Synthetic Dyes and Production of Manganese-Dependent Peroxidase by New Fungal Isolates", Biotechnol. Lett. 25, 709-713, **2003**.
52. P. A. Ramalho, M. H. Cardoso, A. Cavaco-Paulo, and M. T. Ramalho, "Characterization of Azo Reduction Activity in a Novel Ascomycete Yeast Strain", Appl. Environ. Microbiol. 70, 2279-2288, **2004**.
53. M. Sˇafarˇı´kova´, L. Pta´cˇkova´, I. Kibrikova´, and I. Sˇafarˇı´k, "Biosorption of Water-Soluble Dyes on Magnetically Modified Saccharomyces cerevisiae Sub sp. uvarum Cells", Chemosphere. 59, 831-835, **200**5.
54. Q. Yang, A. Yediler, M. Yang, A. Kettrup, "Decolorization of an azo dye, Reactive Black 5 and MnP production by yeast isolate: Debaryomyces polymorphus", Biochem. Eng. 24, 249-253, **2005**.
55. C. Meehan, I. M. Banat, G. McMullan, P. Nigam, F. Smyth, R. Marchant, "Decolorization of remazol black-B using a thermotolerant yeast, Kluyveromyces marxianum IMB3", Environ. Int. 26, 75-79, **2000**.
56. K. Kwasniewska, "Biodegradation of crystal violet (hexamethyl-p-rosaniline chloride) by oxidation of red yeasts", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34, 323-330, **1985**.
57. M. A. M. Martins, M. H. Cardoso, M. J. Queiroz, M. T. Ramalho, A. M. O. Campos, "Biodegradation of azo dyes by the yeast Candida zaylanoides in batch aerated cultures", Chemosphere. 38, 2455-2460, **1999**.
58. K. Kumari, E. Abraham, "Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast", Bioresour. Technol. 98, 1704-1710, **2007**.
59. G. Donmez, Z. Aksu, "Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by Dunaliella species", Process Biochem. 38, 751-762, **2002**.
60. K. Vijayaraghavan, Y. S. Yun, "Utilization of Fermentation Waste (Corynebacterium glutamicum) for Biosorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution", Hazard. Mater. 141, 45-52, **2008**.
61. H. Yan, G. Pan, "Increase in biodegradation of dimethyl phthalate by closterium lunula using inorganic carbon", Chemosphere. 55, 1281-1285, **2004**.
62. N. Daneshwar, M. Ayazloo, A. R. Khataee, M. Pourhassan, "Biological decolorization of dye solution containing malachite green by microalgae cosmarium sp", Bioresour. Technol. 98, 1176-1182, **2007**.
63. C. Tien, "Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics", Process Biochem. 38, 605-613, **2002**.
64. N. Satiroglu, Y. Yalcınkaya, A. Denizli, M. Y. Arıca, 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**.
65. A. Ozer, G. Akkaya, M. Turabik, "The removal of Acid Red 274 from wastewater: combined biosorption and biocoagulation with Spirogyra rhizopus", Dyes Pigm. 71, 83-89, **2006**.
66. 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**.
67. A. Shukla, Y. Zhang, P. Dubey, J. L. Margrave, S. S. Shukla, "The role of sawdust in the removal of unwanted materials fromwater", Hazard. Mater. B95, 137-152, **2002**.
68. Z. Aksu, S. Tezer, "Biosorption of reactive dyes on the green alga Chlorella vulgaris", Process Biochem. 40, 1347-1361, **2005**.
69. A. Ozer, G. Akkaya, M. Turabik, "Biosorption of Acid Red 274 on Enteromorpha prolifera in a batch system", Hazard. Mater. B126, 119-127, **2005**.
70. 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", Hazard. Mater. 125, 121-129, **2005**.
71. R. Aravindhan, J. Raghava Roa, B. Unni Nair, "Removal of basic dye from aqueous solution by sorption on green alga Caulerpa scalpelliformis", Hazard. Mater. 142, 68-76, **2007**.
72. T. V. N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, "Application of Azolla rongpong on biosorption of Acid Red 88, Acid Green 3, Acid Orange 7 and Acid Blue 15 from synthetic solutions", Chem. Eng. J. 122, 55-63, **2006**.
73. P. Patil, N. Desai, S. Govindwar, J. P. Jadhav, V. Bapat, "Degradation Analysis of Reactive Red 198 by Hairy Roots of Tagetes Patula L. (Marigold)", Planta, 230, 725-735, **2009**.
74. G. S. Ghodake, A. A. Telke, J. P. Jadhav, S. P. Govindwar, "Potential of Brssica juncea in Order to Treat Textile Effluent Contaminated Sites", Int. J. Phytoreme. 11, 297-312, **2009**.
75. A. N. Kagalkar, U. B. Jagtap, J. P. Jadhav, V. A. Bapat, S. P. Govindwar, "Biotechnological Strategies for Phytoremediation of the Sulfonated Azo Dye Direct Red 5B Using Blumea malcolmii hook", Bioresour. Technol. 100, 4104-4110, **2009**.
76. G. Ghodake, S. Jadhav, V. Dawkar, S. Govindwar, "Biodegradation of Diazo Dye Direct Brown MR by

Acinetobacter calcoaceticus NCIM 2890", Int. Biodeter. Biodegr. 63, 433-439, **2009**.

77. E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review", Environ. Int. 30, 953-971, 2004.
78. F. P. Van der Zee, and S. Villaverde, "Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: a short review of bioreactor studies", Water Res. 39, 1425-1440, **2005**.
79. T. Joshi, L. Iyengar, K. Singh, S. Garg, "Isolation, identification and application of novel bacterial consortium TJ-1 for the decolourization of structurally different azo dyes", Bioresour. Technol. 99, 7115-7121, **2008.**
80. Y. Nacera, B. Aicha, "Equilibrium and kinetc modeling of Methylene Blue biosorption by pretreated dead Streptomyces rimosus: effect of temperature", Chem. Eng. J. 119, 121-125, **2006**.
81. T. Ogawa, C. Yatome, "Biodegradation of azo dyes in multistage rotating biological contactor immobilized by assimilating bacteria", Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44, 561-566, **1990**.
82. H. Horitsu, M. Takada, E. Ikada, M. Tomoyeda, T. Ogawa, "Degradation of paminoazobenzene by Bacillus subtilis", Appl. Microbiol. Biotechnol. 4, 217-224, **1977**.
83. W. Zhou, W. Zimmermann, "Decolorization of industrial effluents containing reactive dyes by actinomycetes", FEMS Microbiol. Lett. 107, 157-162, **1993**.
84. T. L. Hu, "Decolorization of reactive azo dyes by transformation with Pseudomonas luteola", Bioresour. Technol. 49, 47-51, **1994**.
85. R. Semde, D. Pierre, G. Geuskens, M. Devleeschouwer, A. J. Moes, "Study of some important factors involved in azo derivative reduction by Clostridium perfringens", Int. J. Pharm. 161, 45-54, **1998**.
86. K. Vijayaraghavan, Y. S. Yun, "Chemical modification and immobilization of Corynebacterium glutamicum for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution", Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2), 608-617, **2007.**
87. T. L. Hu, "Removal of reactive dyes from aqueous solution by different becterial genera", Water Sci. Technol. 34, 89-85, **1996**.
88 .C. I. Pearce, J. R. Lloyd, J. T. Guthrie, "The removal of color from textile wastewater using whole becterial cells: a review", Dyes Pigments. 58, 179-196, 2003.
89. J. T. Spadaro, M. H. Gold, V. Renganathan, "Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus Phanerochaete chrysosporium", Appl. Environ. Microbiol. 58, 2397-2401, **1992**.
90. C. C. Hsueh, B. Y. Chen, C. Y. Yen, "Understanding effects of chemical structure on azo dye decolorization characteristics by aeromonas hydrophila", J. Hazard. Mater, 167, 995, 2009.
91. T. L. Hu, "Kinetics of azoreductase and assessment of toxicity of metabolic products from azo dyes by pseudomonas luteola", Water Sci. Technol. 43, 261, **2001**.
92. M. I. Beydilli, S. G. Pavlostathis, W. C. Tincher, "Biological decolorization of the azo dye reactive red 2 under various oxidation-reduction conditions", Water Environ. Res. 72, 698, **2000**.