

تعیین دمای بهینه در جذب زیستی فلزات سنگین از محلول آبی توسط بیومس آماده‌سازی شده قارچ *آسپرژیلوس نیجر*

جواد یوسفی^۱ حیب‌الله یونس^۲ زهرا حاج‌احمدی^۱

(دریافت ۸۹/۱/۳۱ پذیرش ۹۰/۱/۱۴)

چکیده

جذب زیستی، تکنولوژی نوینی است که بیومس مرده و غیرفعال و یا زنده را برای حذف فلزات سنگین از محلول آبی به کار می‌گیرد. عواملی مانند دما، مدت زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه فلزات سنگین، میزان جاذب استفاده شده و نیز سرعت مخلوط کردن جاذب و محلول حاوی فلزات می‌تواند بر میزان جذب فلزات توسط جاذب تأثیرگذار باشد. هدف از مطالعه حاضر بررسی اثر تیمارهای مختلف دما (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس) بر جذب زیستی مخلوط فلزات توسط جاذب به منظور تعیین دمای مناسب برای حذف بیشتر فلزات سنگین از محلول آبی بود. در تحقیق حاضر از قارچ مرده *آسپرژیلوس نیجر* آماده‌سازی شده توسط سود ۰/۵ نرمال برای حذف مخلوط فلزات سنگین روی (II)، کبالت (II) و کادمیم (II) استفاده گردید. در هر چهار تیمار، دما اعمال شد و مشاهده گردید که در مورد تمامی فلزات سنگین بیشترین میزان جذب فلزات و کاهش غلظت در همان ۵ دقیقه نخست اتفاق افتاد و در دقیقه ۲۰ به تعادل رسید. درصد جذب فلزات با افزایش دما روند افزایشی نشان داد. از میان ۴ تیمار مورد آزمایش، تیمار ۵۵ درجه سلسیوس بیشترین میزان جذب فلزات و تیمار ۲۵ درجه سلسیوس کمترین میزان جذب فلزات را نشان داد. جذب فلز کروم از ۲۸/۵ درصد در تیمار ۲۵ به ۴۴/۷ درصد در تیمار ۵۵ افزایش یافت. همچنین جذب فلز کادمیم از ۴۰ تا ۵۸ درصد و جذب فلزی روی از ۳۷/۷ تا ۶۵/۶ درصد افزایش نشان داد. حدود ۶۰ درصد افزایش جذب توسط قارچ *آسپرژیلوس نیجر* به دلیل افزایش در میزان دما بوده است. بنابراین می‌توان بدون افزودن حجم بیومس و تنها با افزایش دما میزان جذب فلزات را افزایش داد.

واژه‌های کلیدی: جذب زیستی، دما، *آسپرژیلوس نیجر*، روی، کبالت، کادمیم

Determination of Optimal Temperature for Biosorption of Heavy Metal Mixture from Aqueous Solution by Pretreated Biomass of *Aspergillus niger*

Javad Yousefi¹ Habibollah Younesi² Zahra Haj Ahmadi¹

(Received Apr. 20, 2010 Accepted Apr. 3, 2011)

Abstract

Biosorption is a novel technology that uses dead and inactive biomass for removal of heavy metals from aqueous solution. Some parameters such as temperature, contact time, solution pH, initial metal concentration, biosorbent dose and also agitating speed of solution and biosorbent mixing can affect the amount of metal sorption by biosorbent. The aim of this study was to investigate the effects of different treatments of temperatures (25, 35, 45 and 55°C) on biosorption of metals mixture in order to determine optimal temperature for more metals removal from aqueous solution. This study uses dead and pretreated biomass of *Aspergillus niger* with 0.5N NaOH for removal of Zn(II), Co(II) and Cd(II). In all temperature treatments and in the case of all of heavy metals, maximum amount of metal sorption and concentration decrease was occurred in first 5 minutes and achieved to equilibrium after 20 minute. The percent of metals sorption show growth trend with temperature increase. Between 4 experimental treatments, 55°C treatment was shown maximum sorption and 25°C was shown minimum sorption amount. The percent of Cr(II) sorption was increase from 28.5% in 25°C to 44.7% in 55°C. Also, this increase was from 40% to 58% for Cd(II) and from 37.7% to 65.6% for Zn(II). About 60% of increase in sorption by *A. niger* was due to increase in temperature. Therefore the amount of metals sorption can be increase, only with temperature increase and without any biomass addition.

Keywords: Biosorption, Temperature, *Aspergillus niger*, Zn, Co, Cd.

1- Former Grad. Student of Environmental, Dept. of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor
2- Assist. Prof. of Environmental, Dept. of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor (Corresponding Author) (+98 122) 62530101 hunesi@modares.ac.ir

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور
(نویسنده مسئول) ۶۲۵۳۰۱۰۱ (۱۲۲) hunesi@modares.ac.ir

صنایع مورد استفاده قرار گیرد و کاربرد آن از نظر تکنولوژیکی نیز به علت سادگی و در دسترس بودن، بسیار مطلوب است [۱۶]. عواملی مانند مدت زمان تماس، pH، غلظت اولیه فلزات سنگین، میزان جاذب استفاده شده و نیز سرعت مخلوط کردن جاذب و محلول حاوی فلزات، می تواند بر میزان جذب تأثیرگذار باشد [۱۷]. بر اساس تحقیقات ایفتیخار و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۹ دما نیز اثر قابل توجهی بر جذب زیستی فلزات سنگین می گذارد. افزایش دما ممکن است سبب افزایش برخورد میان جاذب و فلز سنگین شده و میزان جذب را بالا ببرد و یا سبب غیرفعال شدن جایگاههای فعال جذب روی سطح جاذب شده و میزان جذب را کاهش دهد [۱۸]. همچنین افزایش دما می تواند سبب کوتاه شدن زمان برقراری تعادل در فرایند جذب زیستی فلزات سنگین گردد [۱۹]. به همین دلیل هدف از مطالعه حاضر بررسی اثر تیمارهای مختلف دما (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس) بر جذب زیستی فلزات توسط بیومس آماده سازی شده قارچ *آسپرژیلوس نیجر* جهت تعیین دمای مناسب به منظور حذف بیشتر فلزات سنگین از محلول آبی بود.

۲- مواد و روشها

در تحقیق حاضر از بیومس مرده قارچ *آسپرژیلوس نیجر* آماده سازی شده با سود ۰/۵٪ نرمال برای حذف مخلوط فلزات سنگین روی (II)، کبالت (II) و کادمیم (II) استفاده گردید. فرایند حذف زیستی به صورت ناپیوسته^۳ در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری، با حجم ۱۵۰ میلی لیتر و با هدف استفاده از سلول های غیر زنده قارچ برای جذب زیستی فلزات سنگین صورت گرفت.

۲-۱- آماده سازی قارچ

به ازای هر گرم قارچ، ۲۵ سی سی سود ۰/۵٪ نرمال در داخل یک بشر ریخته شد و بر روی هیتر دارای صفحه مغناطیسی همزن مدل هیدلف^۴ محصول کشور آلمان قرار داده شد. پس از به جوش آمدن سود، بیومس در داخل آن ریخته شد و ۱۵ دقیقه باقی ماند [۲۰]. سپس مخلوط حاصل در لوله های آزمایش کوچک توزیع شد و به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه سانتریفیوژ مدل سلکتا^۵ محصول کشور اسپانیا با سرعت ۳۵۰۰ rpm مورد سانتریفیوژ قرار گرفت. پس از دور ریختن محلول سود موجود در بالای لوله، بیومس سه بار توسط آب دیونیزه مورد سانتریفیوژ و شستشو قرار گرفت. سپس بیومس موجود بر روی فویل، به هاون منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد [۱۹].

فلزات سنگین به عناصری اطلاق می شود که جرم اتمی آنها از جرم اتمی آهن (۵۵/۸ گرم بر مول) زیادتر باشد و یا دانسیته ای بیشتر از ۵ گرم بر سانتی متر مکعب داشته باشند [۱]. فلزات سنگین عناصری با پایداری بالا، غیر قابل تجزیه در بدن و دارای توانایی تجمع زیستی در زنجیره غذایی بوده و قابلیت انتقال به انسان را دارا هستند [۲]. میزان فلزات سنگین به دلیل فعالیتهای صنعتی و توسعه تکنولوژی به طور مداوم در حال افزایش بوده و این امر برای محیط زیست و سلامت عمومی بسیار خطرناک است [۳]. آلودگی محیط زیست آبی یک مسئله روز جهانی است که به واسطه فعالیتهایی مانند بهره برداری از معادن، صنعتی شدن و شهرنشینی در زیست کره، پیوسته در حال افزایش است [۴، ۵ و ۶]. فاضلاب ناشی از صنایعی مانند باتری سازی، سرامیک سازی، چرم سازی، آبکاری، نساجی، دباغی، رنگرزی، معدن کاوی، پالایش، ذوب و استخراج فلزات و دیگر فرایندهای فلزی در مقیاس کوچک و بزرگ حاوی مقادیر قابل توجهی از یون های فلزی سمی هستند [۳ و ۷]. حذف این فلزات سنگین از پسابها برای حفظ محیط زیست و سلامت بشری ضروری است [۸].

روشهای متنوع فیلتراسیون، اسمز معکوس، اکسیداسیون شیمیایی، کربن فعال، تصفیه الکتروشیمیایی و روشهای دیگر برای حذف فلزات سنگین از خروجی پساب صنایع استفاده می گردد [۹ و ۱]. اما این روشها زمانی که غلظت فلزات کم باشد، ناکارآمد و گران قیمت هستند و ممکن است پسماند ثانویه ای تولید کنند که تصفیه آن مشکل باشد، بنابراین یافتن تکنولوژی های نوین و یا مواد جدیدی برای حذف فلزات سنگین از پسابها ضروری است [۸]. جذب زیستی تکنولوژی نوینی است که بیومس مرده و غیرفعال را برای حذف فلزات سنگین از محلول آبی به کار می گیرد [۱ و ۱۰]. میکروارگانیسم هایی که برای بازیافت فلزات سنگین و جذب مؤثر آنها قابل استفاده اند شامل جلبک، مخمر، قارچ و باکتری می باشند [۱۱].

جذب فلزات سنگین توسط میکروارگانیسم های قارچی یک روش جدید در بازیافت فلزات از پسماند به شمار می آید [۱۲]. قارچ *آسپرژیلوس نیجر*^۱ در تولید صنعتی اسیدسیتریک و آنزیم استفاده می گردد و یکی از جاذبهای نسبتاً ارزان و مناسب برای بازیافت فلزات محسوب می شود [۱۳ و ۱۴]. این قارچ به دلیل داشتن سطح تماس بالا و تخلخل زیاد می تواند به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب به کار رود [۱۵]. بیومس آماده سازی شده قارچ می تواند در جذب فلزات از پساب

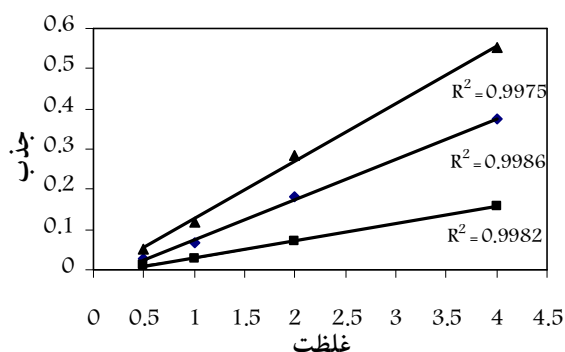
² Iftikhar et al.

³ Batch

⁴ Heidolph, Germany

⁵ J. P. Selecta

¹ *Aspergillus niger*

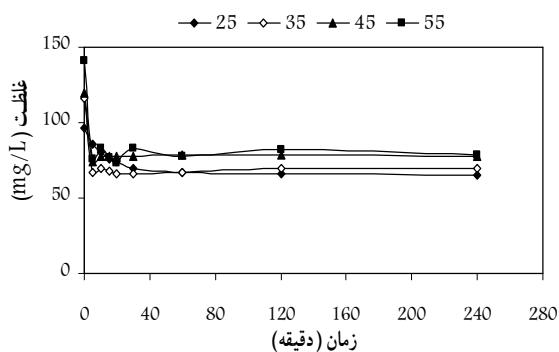


شکل ۱- خطوط کالیبره دستگاه جذب اتمی برای فلزات کبالت، کادمیم و روی

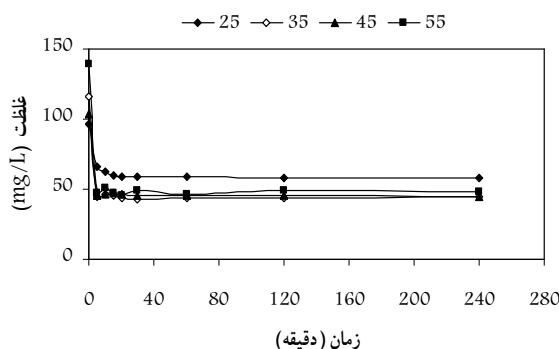
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر زمان تماس بر میزان جذب

زمان تماس یک فاکتور بسیار مهم برای کسب موفقیت در کاربرد عملی یک جاذب و بیانگر سرعت جذب فلزات است [۲۶]. شکل ۲ اثر زمان تماس بر تغییرات غلظت فلز روی، شکل ۳ اثر زمان تماس بر تغییرات غلظت فلز کبالت و شکل ۴ اثر زمان تماس بر تغییرات غلظت فلز کادمیم را طی زمان نمونه برداری در محلول آبی تا رسیدن به زمان تعادل نشان می‌دهد.



شکل ۲- تغییرات غلظت روی طی زمان



شکل ۳- تغییرات غلظت کبالت طی زمان

بیومس پس از خشک شدن، آسیاب شده و از الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد و پودر کاملاً همگنی تهیه گردید که آماده استفاده برای جذب فلزات سنگین بود.

سود استفاده شده در مرحله آماده‌سازی قارچ، با حذف لیپیداها و پروتئین‌ها یا به صورت کلی ناخالصی‌هایی که مکان اتصال را پوشانده‌اند، سبب افزایش میل ترکیبی یون‌های فلزی با دیواره سلولی می‌گردد، بنابراین آماده‌سازی سبب افزایش بازدهی جذب زیستی می‌شود که این امر در مطالعات مختلف نیز ثابت گردیده است [۲۱].

۲-۲- آزمایش‌های جذب زیستی

برای انجام آزمایش‌ها در سیستم ناپوسته، سه متغیر pH، غلظت اولیه مخلوط فلزات و دز بیومس در حدود بهینه تعیین شده، ثابت نگهداری شد [۲۲]. سپس آزمایش با در نظر گرفتن دما به عنوان متغیر مستقل و جذب زیستی به عنوان متغیر وابسته انجام گردید. برای رسیدن به زمان تعادل در حذف فلزات، مدت زمان ۲۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. ۱۵۰ سی سی محلول ۱۰۰ ppm کبالت، کادمیم و روی تهیه و در داخل ارلن ریخته شد و در انکوباتور همزن دار^۱ با سرعت ۲۰۰ rpm قرار داده شد. میزان pH محلول حدود ۶/۵ تنظیم شد و به محلول ۰/۳ گرم بیومس اضافه گردید و دمای شیکر^۲ روی ۲۵ درجه سلسیوس به عنوان اولین تیمار تنظیم گردید.

نمونه‌گیری در زمان‌های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه با سرنگ انجام شد. نمونه زمان صفر در واقع به عنوان نمونه شاهد تلقی می‌گردد. سپس توسط فیلتر سرنگی، ۰/۴۵ میکرومتر محلول حاوی فلز و فاقد بیوماس جدا گردید و یک میلی‌لیتر از آن در بالن ژوژه ۲۵ سی سی، توسط آب دیونیزه به حجم رسانده شد و میزان سه فلز در این محلول توسط دستگاه جذب اتمی مدل فیلیپس^۳ پس از رسم خطوط کالیبره دستگاه برای هر کدام از عناصر مطابق شکل ۱ اندازه‌گیری شد [۱۹]. این عمل برای تیمارهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس نیز تکرار گردید و نمونه‌های به دست آمده از نظر میزان فلزات سنگین مورد سنجش قرار گرفت. در دمای پایین‌تر و بالاتر از دماهای ذکر شده به دلیل تخریب و یا غیرفعال شدن جایگاههای فعال، جذب زیستی به میزان بسیار زیادی کاهش می‌یابد به طوری که تقریباً در کلیه مطالعات انجام شده، دماهای بین ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس مورد آزمایش قرار گرفته است [۱۹، ۲۳، ۲۴ و ۲۵].

¹ Incubator Shaker

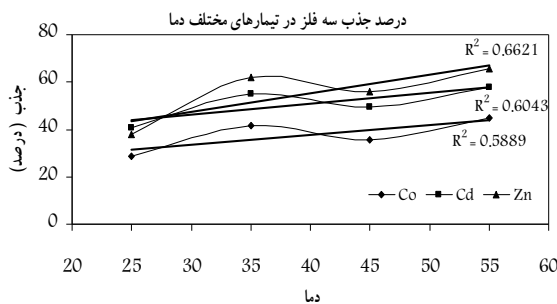
² Shaker

³ Philips

باید به این نکته تأکید نمود که تیمارهای دمایی در مطالعه حاضر بر زمان تماس تأثیری نداشتند و بیشترین میزان جذب در کلیه تیمارها در همان ۵ دقیقه نخست اتفاق افتاد، همچنین کلیه تیمارها پس از ۲۰ دقیقه به تعادل رسیدند.

۳-۲- اثر دما بر جذب زیستی

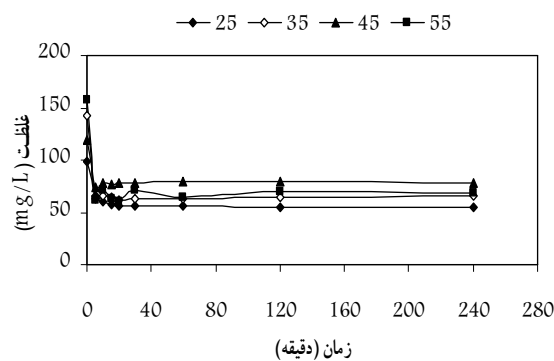
شکل ۵ اثر دما را بر میزان جذب زیستی فلزات سنگین کبالت، کادمیم و روی نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشهود است درصد جذب فلزات با افزایش دما روند افزایشی نشان می‌دهد. در دمای ۴۵ درجه سلسیوس کاهش اندکی در میزان جذب مشاهده گردید. در ابتدا به نظر آمد این کاهش به دلیل خطای آزمایش بوده است، اما پس از تکرار آزمایش، بار دیگر نتایج مشابهی به دست آمد. بنابراین با افزایش دما از ۳۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس، درصد جذب کاهش و با افزایش دما تا ۵۵ درجه سلسیوس بار دیگر این درصد افزایش یافت. همان‌گونه که در شکل نمایش داده شده است، ضریب همبستگی بین دما و درصد جذب در مورد تمامی فلزات حدود ۶۰ درصد است. این امر نشان می‌دهد افزایش میزان جذب فلزات سنگین به میزان ۶۰ درصد به افزایش دما بستگی دارد. از میان ۴ تیمار مورد آزمایش، تیمار ۵۵ درجه سلسیوس بیشترین میزان جذب فلزات و تیمار ۲۵ درجه سلسیوس کمترین میزان جذب فلزات را نشان داد.



شکل ۵- اثر دما بر میزان جذب زیستی فلزات کبالت، کادمیم و روی

درصد جذب فلز کروم از ۲۸/۵ در تیمار ۲۵ به ۴۴/۷ در تیمار ۵۵ افزایش یافت. همچنین از ۴۰ تا ۵۸ درصد در مورد کادمیم و از ۳۷/۷ تا ۶۵/۶ درصد در مورد فلز روی در تیمارهای مذکور افزایش جذب مشاهده گردید. خامیهاتی و همکاران^۶ در سال ۲۰۰۹ گزارش نموده‌اند که افزایش دما تا میزان ۵۰ درجه سلسیوس سبب افزایش میزان جذب فلز کروم توسط *آسپرژیلوس نیجر*

⁶ Khambhaty et al.



شکل ۴- تغییرات غلظت کادمیم طی زمان

همان‌طور که مشخص است در هر چهار تیمار دمایی و در مورد تمامی فلزات سنگین، بیشترین میزان جذب فلزات و کاهش غلظت در همان ۵ دقیقه نخست اتفاق افتاده است. این کاهش غلظت تا دقیقه ۲۰ نیز ادامه یافته و از این زمان به بعد به تعادل می‌رسد. بنابراین جذب زیستی فلزات شامل دو مرحله است. یک مرحله سریع اولیه که بخش زیادی از جذب فلزات را به خود اختصاص می‌دهد، مرحله دوم، مرحله کند ثانویه که در جذب قسمت تقریباً کوچکی مشارکت می‌کند و مشارکت آن در کل جذب زیستی فلزات معنی‌دار نیست.

این کاهش سریع اولیه در میزان غلظت فلزات می‌تواند ناشی از فعل و انفعالات با گروههای کارکردی که بر سطح سلول مستقر هستند، باشد. در مرحله ثانویه روند کند کاهش ناشی از تجمع درون سلولی است [۲۷]. داده‌های حاصل از تماس یون‌های فلزات توسط جاذبه‌های مختلف در محدوده وسیعی از جذب زمانی نمایش داده شده است. لیو و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۶ جذب تعادلی برای حذف یون‌های Cd(II) و Zn(II) توسط بیومس زنده *آسپرژیلوس نیجر* را ۲۴ ساعت تخمین زده‌اند [۲۷]. یان^۲ و ویرارقوان^۳ در سال ۲۰۰۳ زمان تعادل در جذب Cd(II) و Zn(II) را بر روی بیومس آماده‌سازی شده موکور روکسی^۴ به ترتیب در زمان ۶ و ۷ ساعت به دست آورده‌اند [۲۸]. با این حال جذب زیستی Cr(VI) بر روی باکتری مرده *باسیلوس تورنجنسیس*^۵ خیلی سریع بوده و در ۱۵ دقیقه به تعادل رسیده است [۲۹]. البته زنده یا غیر زنده بودن بیومس نقش مهمی در زمان تعادل ایفا می‌کند به این دلیل که با استفاده از بیومس مرده در زمان بسیار کوتاه‌تری تعادل محلول برقرار می‌گردد [۲۷].

¹ Liu et al

² Yan

³ Viararghavan

⁴ Mucor rouxii

⁵ *Bacillus thuringiensis*

میزان جذب در همان ۵ دقیقه نخست اتفاق می‌افتد و پس از ۲۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. بنابراین به‌منظور جذب فلزات سنگین توسط بیومس آماده‌سازی شده قارچ *آسپرژیلوس نیجر*، لازم نیست بیش از ۲۰ دقیقه زمان صرف کرد. افزایش دما سبب افزایش میزان جذب فلزات کبالت، کادمیم و روی از محلول آبی می‌گردد. اگرچه کاهش ناچیزی در تیمار ۴۵ درجه مشاهده شد اما به‌طور کلی روند میزان جذب با دما افزایشی بوده و بیشترین میزان جذب در تیمار ۵۵ درجه سلسیوس مشاهده گردید. میزان افزایش جذب در مورد فلزات کبالت، کادمیم و روی به ترتیب ۱۶، ۱۸ و ۲۷ درصد بود. بنابراین می‌توان بدون استفاده از حجم بیومس بیشتر و تنها با افزایش دما کارایی بیومس در جذب فلزات سنگین را افزایش داد. این مسئله هنگامی که تأمین قارچ مشکل باشد می‌تواند بسیار به‌کار آید.

۵- پیشنهاد

باید توجه داشت که تحقیق حاضر تنها به مطالعه بیومس مرده قارچ *آسپرژیلوس نیجر* پرداخته و افزایش دما در موارد دیگر ممکن است نتیجه معکوس در پی داشته باشد، بنابراین مطالعه اثر دما بر جذب زیستی توسط سایر مواد زنده و غیر زنده می‌تواند در تکمیل نتایج این مطالعه مؤثر باشد.

می‌گردد که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت دارد [۱۹]. دورسان^۱ در سال ۲۰۰۶ نیز افزایش میزان جذب یون‌های مس و سرب توسط *آسپرژیلوس نیجر* را با افزایش دما تا ۳۵ درجه سلسیوس گزارش نموده است. افزایش جذب فلز در دماهای بالاتر احتمالاً به دلیل میل ترکیبی بالای جایگاههای جذب برای فلزات است [۱۳]. افزایش دما سبب بالا رفتن انرژی جنبشی و نیز افزایش تعداد برخوردها بین قارچ و فلز می‌گردد و در نتیجه پیوستن یون‌های فلزی را به جایگاههای جذب تسهیل می‌کند [۱۹].

بعضی از محققان نیز کاهش میزان جذب را با افزایش دما بیان نموده‌اند. به‌عنوان نمونه ساری و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۸ کاهش میزان جذب یون‌های Cd(II) و Cr(III) توسط هیلوکومیم *اسپلندنس*^۳ را با افزایش دما گزارش نموده‌اند [۲۵]. این کاهش به دلیل تخریب یا تغییر ماهیت طبیعی جایگاههای فعال جذب و یا به دلیل افزایش تمایل باز پس دادن یون‌های جذب شده به محلول است [۱۹ و ۲۵].

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به‌دست آمده از تحقیق حاضر می‌توان نتیجه گرفت که دما بر زمان تماس و زمان تعادل تأثیری ندارد. در هر دما حداکثر

¹ Dursun

² Sari et al

³ *Hylocomium splendens*

۶- مراجع

- 1- Rana, S.V.S. (2006). *Environmental pollution: Health and toxicology*, Alpha Science International Ltd., Oxford, UK.
- 2- Peter, B. (2001). "Environmental protection, health and safety." *Foundry Technology*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford.
- 3- Fouladi-Fard, R., Azimi, A., and Nabi-Bidhendi, G. (1387). "Cadmium biosorption in a batch reactor using excess municipal sludge powder." *J. of Water and Wastewater*, 67, 2-8. (In Persian)
- 4- Paul, S., Bera, D., Chattopadhyay, P., and Ray, L. (2006). "Biosorption of Pb(II) by *Bacillus cereus* M¹¹⁶ immobilized in calcium alginate gel." *J. for Hazardous Substance Research*, 5(2) 1-13.
- 5- Rostami, K., and Joodaki, M.R., (2002) "Some studies of cadmium adsorption using *Aspergillus niger*, *Penicillium austurianum*, employing an airlift fermenter." *J. of Chemical Engineering*, 89(1-3) 239-252.
- 6- Saeedi, M., Jamshidi, A., Abessi, O., and Bayat, J. (2009). "Removal of dissolved cadmium by adsorption onto walnut and almond shell charcoal: Comparison with granular activated carbon (GAC)." *J. of Water and Wastewater*, 70(2) 16-22. (In persian)
- 7- Iqbal, M., and Edyvean, R.G.J. (2004). "Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*." *Minerals Engineering*, 17(2), 217-223.
- 8- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., and Zhu, X. (2007). "Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*." *J. of Hazardous Materials*, 143(1-2) 220-225.
- 9- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., and Ismadji, S. (2009). "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies." *J. of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616-645.

- 10- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., and Muñoz, J.A., (2007). "Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae." *Bioresource Technology*, 98(17), 3344-3353.
- 11- Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L., and Mansouri, Y. (2004). "Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass." *Hydrometallurgy*, 75(1-4), 11-24.
- 12- Barros Júnior, L.M., Macedo, G.R., Duarte, M.M.L., Silva, E.P., and Lobato, A.K.C.L. (2003). "Biosorption of cadmium using the fungus *Aspergillus niger*." *Brazilian J. of Chemical Engineering*, 20, 229-239.
- 13- Dursun, A.Y., Uslu, G., Cuci, Y., and Aksu, Z. (2003). "Bioaccumulation of copper(II), lead(II) and chromium(VI) by growing *Aspergillus niger*." *Process Biochemistry*, 38(12), 1647-1651.
- 14- Lo, W., Chua, H., and Lam, K.-H. (1999). "A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass." *Chemosphere*, 39(15), 2723-2736.
- 15- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., Lorestani, A.A.Z., Ghorbani, F., Daneshi, A., and Sharifzadeh, M. (2008). "Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*." *J. of Hazardous Materials*, 154(1-3), 694-702.
- 16- Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T., and Jin, Y.-C. (2007). "Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3), 214-223.
- 17- Nuhoglu, Y., and Malkoc, E. (2009). "Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory." *Bioresource Technology*, 100(8), 2375-2380.
- 18- Iftikhar, A.R., Bhatti, H.N., Hanif, M.A., and Nadeem, R. (2009). "Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass." *J. of Hazardous Materials*, 161(2-3), 941-947.
- 19- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., and Jha, B. (2009). "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*." *J. of Chemical Engineering*, 145(3), 489-495.
- 20- Kapoor, A., Viraraghavan, T., and Cullimore, D.R. (1999). "Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*." *Bioresource Technology*, 70(1) 95-104.
- 21- Yan, G., and Viraraghavan, T. (2000). "Effect of pretreatment on the biosorption of heavy metals on *Mucor rouxii*." *Water S.A.*, 26(1) 119-123.
- 22- Amini, M., and Younesi, H. (2009). "Biosorption of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters." *CLEAN – Soil, Air, Water*, 37(10) 776-786.
- 23- Baysal, Z., Cinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., and Dogru, M. (2009). "Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto *Candida albicans* biomass." *J. of Hazardous Materials*, 161(1) 62-67.
- 24- Chen, L., and Gao, X. (2009). "Thermodynamic study of Th(IV) sorption on attapulgite." *Applied Radiation and Isotopes*, 67(1), 1-6.
- 25- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., and Soylak, M. (2008). "Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies." *Chemical Engineering*, 144(1), 1-9.
- 26- Sari, A., and Tuzen, M., (2009) "Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass." *J. of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1004-1011.
- 27- Liu, Y.-g., Fan, T., Zeng, G.-m., Li, X., Tong, Q., Ye, F., Zhou, M., Xu, W.-h., and Huang, Y.-e. (2006). "Removal of Cadmium and Zinc ions from aqueous solution by living *Aspergillus niger*." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16(3), 681-686.
- 28- Yan, G., and Viraraghavan, T. (2003). "Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*." *Water Research*, 37(18), 4486-4496.
- 29- Sahin, Y., and Oztürk, A. (2005). "Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*." *Process Biochemistry*, 40(5), 1895-1901.