



## Evaluation of biosorption ability of *Aspergillus niger*'s modified cells to remove copper from industrial wastewater

Mahin Moradi <sup>1</sup>, Soroor Sadeghi <sup>2\*</sup>, Sara Sharifi <sup>3</sup>

1 Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

2 Department of Chemistry, Basic Sciences Faculty, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

3 Department of Biology, Basic Sciences Faculty, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

Corresponding Author: [soroor.sadeghi@iau.ac.ir](mailto:soroor.sadeghi@iau.ac.ir)

© The Author(s) 2024

Received: 01 Feb 2024

Accepted: 11 Jun 2024

Published: 14 Jul 2024

### Abstract

The removal of heavy metal pollution existing in industrial wastewater is one of the major challenges in preserving water resources. Copper is one of the metals that is present in the effluent of many industries, especially metal plating industries with high concentrations, and the absorption of this metal by renewable and available bio-sorbents has received much attention. The present study was conducted to investigate the biosorption ability of *Aspergillus niger* fungus cells in removing copper ions from industrial wastewater and determining the parameters affecting it. *Aspergillus niger* fungus cells were pre-treated with sodium hydroxide before the biosorption process to reach the maximum biological absorption capacity. A certain weight of dry biomass was placed in contact with 25 ml of copper solution at 25°C, and after a specific contact time, the biomass was filtered by centrifugation, and copper concentration was measured using the spectroscopy method at a wavelength of 324 nm. According to the results, the best efficiency of active biosorption in optimal conditions using 0.1 g of active fungus cells was 81.15% at a pH of 7 in a copper metal solution with a concentration of 200 mg.L<sup>-1</sup>, after 5 minutes of contact time at 25°C. Optimum conditions were applied to real wastewater samples from the electroplating industry and after 60 minutes of contact time, the removal efficiency was 99.94%. The biological absorption process follows the Langmuir isotherm model and kinetic studies showed that the biological absorption processes follow the pseudo-second-order kinetic equation, which shows the involvement of the chemical absorption process in determining the rate of copper biosorption by *Aspergillus niger* fungus cells. Also, bio-sorbent regeneration and copper recycling have been investigated. This study showed that *Aspergillus niger* can be used as a renewable, effective, low-cost, and environmentally friendly bio-sorbent for the removal and recovery of copper from metal plating industry wastewater.

**Keywords:** Biosorption, Chemical cell modification, Copper, Industrial wastewater treatment, *Aspergillus niger*, Metal plating industry



## ارزیابی توانایی جذب زیستی سلول‌های اصلاح شده قارچ اسپرژیلوس نایجر جهت حذف مس از پساب‌های صنعتی

مهین مرادی<sup>۱</sup>، سرور صادقی<sup>۲\*</sup>، سارا شریفی<sup>۳</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.
۲. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.
۳. گروه زیست شناسی، دانشکده علوم پایه، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

نویسنده مسئول: [soroor.sadeghi@iau.ac.ir](mailto:soroor.sadeghi@iau.ac.ir)

© The Author(s) 2024

چاپ: ۱۴۰۳/۰۴/۲۴

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۲

دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۲

### چکیده

حذف آلودگی فلزات سنگین موجود در پساب‌های صنعتی از عمده‌ترین چالش‌های حفظ منابع آبی است. مس از جمله فلزاتی است که در پساب بسیاری از صنایع بخصوص صنایع آبکاری فلزات با غلظت بالا وجود دارد و جذب این فلز توسط جاذب‌های زیستی تجدیدپذیر و در دسترس بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مطالعه حاضر با هدف بررسی توانایی جذب زیستی سلول‌های قارچ اسپرژیلوس نایجر *Aspergillus niger* در حذف یون مس از پساب‌های صنعتی و تعیین پارامترهای موثر بر آن انجام شده است. سلول‌های قارچ اسپرژیلوس نایجر قبل از فرایند جذب به کمک هیدروکسید سدیم پیش تصفیه شده تا به حداکثر ظرفیت جذب بیولوژیکی نزدیک شدند. وزن معینی از زیست توده خشک در مجاورت ۲۵ میلی‌لیتر محلول مس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و پس از طی زمان تماس مشخص، زیست توده با سانتریفیوژ فیلتر شده و اندازه-گیری غلظت مس به کمک روش طیف سنجی در طول موج ۳۲۴ نانومتر انجام شد. با توجه به نتایج، بهترین راندمان جذب زیستی فعال در شرایط بهینه با استفاده از ۰/۱ گرم سلول‌های فعال قارچ ۸۱/۱۵ درصد بوده که در pH برابر با ۷ در محلول فلز مس با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، پس از ۵ دقیقه زمان تماس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. شرایط بهینه برای نمونه‌های پساب حقیقی صنعت آبکاری اعمال شد و پس از ۶۰ دقیقه زمان تماس، راندمان حذف ۹۹/۹۴ درصد نتیجه شد. فرایند جذب زیستی مطابق با مدل ایزوترم لانگمویر بوده و مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیندهای جذب زیستی از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند که دخالت فرایند جذب شیمیایی در تعیین سرعت جذب زیستی مس بوسیله سلول‌های قارچ اسپرژیلوس نایجر را نشان می‌دهد. همچنین بازسازی جاذب زیستی و بازیافت مس مورد بررسی قرار گرفته است. این مطالعه نشان داد که اسپرژیلوس نایجر می‌تواند به عنوان یک جاذب زیستی تجدیدپذیر، موثر، کم‌هزینه و سازگار با محیط زیست برای حذف و بازیابی مس از پساب‌های صنعت آبکاری فلزات استفاده شود.

**واژه‌های کلیدی:** جذب زیستی، اصلاح شیمیایی سلول، مس، تصفیه پساب صنعتی، اسپرژیلوس نایجر، صنایع آبکاری فلزات

## ۱- مقدمه

پساب‌های شیمیایی حاوی فلزات سنگین یکی از خطرناک‌ترین منابع اصلی آلودگی محیط زیست بشمار می‌آیند، زیرا یون‌های فلزی تجزیه‌ناپذیر و پایدار هستند. جهت حذف آلاینده‌های فلزی از پساب صنایع مختلف روش‌هایی شامل رسوب دهی، انعقاد، استخراج با حلال، فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس و تبادل یونی استفاده می‌شود (Rafiq et al., 2014). با این حال، این فناوری‌های مرسوم به دلیل استفاده از مواد غیر قابل احیا، هزینه بالا، نیاز به معرف و انرژی بالا و تولید لجن سمی گران هستند یا در حذف کامل فلزات دارای معایب خاصی هستند. مس در آبکاری فلزات، صنایع معدنی، برق و الکترونیک، تولید آهن و فولاد، صنعت فلزات غیر آهنی، صنایع چاپ و صنایع عکاسی، فرآیندهای فلزکاری کاربرد دارد. با افزایش مصرف مس در فرآیندهای صنعتی، میزان پسماند و پساب‌های حاوی مس که موجب آلودگی آب‌های طبیعی و خاک‌های کشاورزی می‌شود افزایش یافته است (Bertram et al., 2002; Wang et al., 2016; Wang & Cui, 2017). اثرات سمی و سرطان‌زایی مس به خوبی ثابت شده است و این اثرات در نتیجه ماهیت توان تجمعی مس و سایر فلزات در سلول‌های گیاهی و جانوری موجب آلودگی زنجیره غذایی می‌شود (Malamis et al., 2011). اثرات ورود مس به زنجیره غذایی انسان منجر به مسمومیت‌های عصبی، سرگیجه، اسهال و آسیب کبدی، آسیب تنفسی و غیره می‌شود (Ismail et al., 2005; Malamis et al., 2011; Papandreou et al., 2007). روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی بسیاری مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، انعقاد الکتریکی، شناورسازی و جذب سطحی برای تصفیه مس از پساب‌های مرتبط با صنایع شیمیایی مختلف استفاده شده‌اند که برخی کارآمدتر و ساده‌تر از سایر روش‌ها هستند (Abdullahi & Ibrahim, 2018; Fu & Wang, 2011; Rengaraj et al., 2004; Virolainen et al., 2019). در بین تمامی این روش‌ها، جذب زیستی یکی از اجزای اصلی فناوری زیست محیطی و منابع زیستی است. استفاده از میکروارگانیسم‌ها به عنوان جاذب زیستی برای حذف فلزات سنگین به دلیل نسبت سطح به حجم بالا مورد توجه فرایندهای قرار گرفته است. در دسترس بودن زیاد، سیستیک سریع جذب، دفع و هزینه کم از مزایای این روش‌ها است. جذب زیستی عبارت است از حذف مواد توسط زیست توده غیرفعال به دلیل فعل و انفعالات فیزیکوشیمیایی بین یون‌های فلزی و ترکیبات سلولی گونه‌های بیولوژیکی و شامل مکانیسم‌های مختلفی مانند جذب، جذب سطحی، تبادل یونی، کمپلکس شدن، تشکیل لیگانند، رسوب‌دهی و گیر افتادن در داخل سلول می‌باشند (Lawrence et al., 2010; Roşca et al., 2023). مزایای بالقوه فرآیند جذب زیستی شامل استفاده از مواد زیستی تجدیدپذیر، تصفیه حجم زیادی از پساب، بازیافت فلزات خاص، نیاز کمتر به معرف‌های گران قیمت، عملکرد در طیف وسیعی از شرایط فیزیکوشیمیایی از جمله دما، pH و هزینه عملیاتی کم است. استفاده از سلول‌های میکروبی مرده در جذب بیولوژیکی برای تصفیه آب سودمندتر است، زیرا تحت تأثیر مواد زائد سمی قرار نمی‌گیرند و نیازی به تامین مداوم مواد مغذی ندارند و می‌توانند برای بسیاری از چرخه‌ها بازسازی و دوباره استفاده شوند (Roşca et al., 2023).

جذب زیستی مس با استفاده از زیست توده‌های *Pseudomonas sp.*، *Bacillus sp.* و *Staphylococcus sp.* بررسی شده است (Mukhopadhyay et al., 2007; Mukhopadhyay et al., 2008). زیست توده‌های قارچی توسط بسیاری از محققین برای جذب بیولوژیکی یون مس انتخاب شدند. از آنجایی که سطح دیواره سلولی قارچ حاوی گروه‌های عاملی بسیاری از کربوکسیل، هیدروکسیل، سولفیدریل، گروه‌های آمینه و گروه فسفات لیپیدها، پروتئین‌ها و پلی ساکاریدها است که توانایی اتصال یون‌های فلزی را دارند. قارچ‌های رشته‌ای مانند آسپرژیلوس با قطر هیف‌های قارچی بین ۲ تا ۱۰ میکرومتر یکی از مقرون‌به‌صرفه‌ترین جاذب‌های زیستی هستند (Shah et al., 2020). همچنین زیست توده‌های قارچی را می‌توان به راحتی با استفاده از محیط‌های رشد

ارزان تولید کرد. علاوه بر این، زیست توده‌های قارچی با عملکرد قابل توجه زیست توده به راحتی در مقیاس عظیم رشد می‌کنند و در مقایسه با سایر میکروارگانیسم‌ها مانند باکتری‌ها دارای مزایای فراوانی هستند (Cárdenas González et al., 2019; Shah et al., 2020).

جذب بیولوژیکی فلزات توسط *Aspergillus Niger* به دلیل پتانسیل بالای سلول‌های آن برای حذف یون‌های فلزی و همچنین به دلیل سهولت و در دسترس بودن این میکروارگانیسم از فرآیندهای تخمیر صنعتی مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Kapoor & Viraraghavan, 1997; Kapoor & Viraraghavan, 1998; Kapoor et al., 1999; Tsekova et al., 2010; Zhen et al., 2021). گروه‌های عاملی مختلف در دیواره سلولی آسپرژیلوس مسئول جذب زیستی یون‌های فلزی هستند و پیش تصفیه سلولی ظرفیت جذب زیستی زیست توده را برای همه فلزات افزایش می‌دهد، اما میزان افزایش به نوع و روش پیش تصفیه بستگی دارد (Mukhopadhyay et al., 2007; Mukhopadhyay et al., 2008). مشخص شده است که پیش تیمار با مواد شیمیایی قلیایی مانند هیدروکسید سدیم، ظرفیت جذب زیستی را در مقایسه با زیست توده زنده بهبود می‌بخشد، اما از دست دادن زیست توده پس از پیش تصفیه باید هنگام ارزیابی عملکرد جذب زیستی در نظر گرفته شود. سلول‌های آسپرژیلوس به صورت پلت‌هایی با محدوده سطح پایین‌تر رشد می‌کنند و به صورت توده معلق رشد نمی‌کنند، بنابراین کاهش ظرفیت جذب زیستی در این مورد با پیش تصفیه قلیایی قابل جبران است (Harboul et al., 2022).

هدف اصلی این مطالعه بررسی امکان سنجی یک مدل سینتیکی برای جذب زیستی مس توسط زیست توده *Aspergillus Niger* پیش تصفیه شده با مواد قلیایی در شرایط عملیاتی مختلف مانند غلظت اولیه زیست توده، غلظت اولیه یون فلز و زمان تماس است. همچنین امکان احیای جاذب زیستی و بازیابی مس مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

سولفات مس ( $\text{CuSO}_4$ )، کلرید هیدروژن، هیدروکسید سدیم و فسفات پتاسیم (Merck).

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- آماده سازی سلول‌های آسپرژیلوس نایجر و اصلاح سطح سلول

در این مطالعه آسپرژیلوس نایجر (۵۰۱۲) از PTCC (Persian type culture collection) تهیه شد که به صورت خشک انجمادی عرضه شد. محیط کشت دکستروز آگار سیب زمینی تهیه شده از ۳۰۰ گرم سیب زمینی، ۲۰ گرم گلوکز، ۱۵ گرم آگار در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه و در pH برابر با ۷ استفاده شد. محیط کشت با اتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه استریل شد. برای اهداف آزمایشی، سویه قارچ در فاز مایع با استفاده از دستگاه انکوباتور کشت شدند. برای کشت سویه، اسپورهای *A. Niger* به ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری پر شده با ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت منتقل شدند و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با تکان دادن ۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۹۶ ساعت (IKA KS130) انکوبه شدند. در طول دوره کشت، مقدار کمی از کشت برای اندازه‌گیری رشد سلولی با روش کدورت‌سنجی در طول موج ۶۰۰ نانومتر جمع‌آوری شد، با برداشت سلول‌ها در فاز لگاریتمی میانی ( $\text{OD}_{600\text{nm}}=1$ ) با سانتی‌فیوژ در ۴۰۰۰ گرم به مدت ۳۰ دقیقه (Froilabo SW14) و دو بار شستشو با بافر فسفات پتاسیم ۰/۱ مولار و pH برابر با ۷ آماده شدند. پس از شستشو، زیست توده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت

خشک و پودر شد تا در آزمایشات جذب بیولوژیکی استفاده شود. گروه‌های عملکردی سطحی در *A.niger* توسط FTIR بررسی شده‌اند. برای تهیه زیست توده *A.niger* پیش تصفیه شده با موادقلیایی، سلول‌های قارچ پس از ۳ روز رشد با فیلتر کردن محیط رشد برداشت و با مقادیر زیادی آب دیونیزه شسته شدند. زیست توده زنده (۵۰ گرم جرم مرطوب) سپس با هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه پیش تصفیه شدند. زیست توده پس از پیش تصفیه با مقادیر زیادی آب یونیزه شسته شد تا pH در محدوده خنثی ۶/۸ تا ۷/۲ قرار گیرد و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آن خشک شد (Harboul et al., 2022). فرآیند جذب زیستی پیچیده و شامل جذب مس به گروه‌های فعال مانند هیدروکسیل (OH<sup>-</sup>)، کربوکسیل (COOH<sup>-</sup>)، آمینو (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) و سولفیدریل (SH<sup>-</sup>) روی دیواره‌های سلولی قارچ و غشاها است (Noormohamadi et al., 2019).

### ۲-۲-۲- جذب مس توسط توده زیستی سلول‌های آسپرژیلوس نایجر پیش تصفیه شده

برای بررسی قابلیت جذب بیولوژیکی مس توسط جاذب زیستی، آزمایش‌ها با قرار دادن وزن معینی از زیست توده خشک در ۲۵ میلی‌لیتر محلول مس تهیه شده از سولفات مس (CuSO<sub>4</sub>) با pH برابر با ۷ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در یک زمان تماس مشخص، زیست توده با سانتریفیوژ جدا و فیلتر شد و محلول حاصل جهت تعیین غلظت مس آنالیز شد. اثرات غلظت اولیه فلز، زمان تماس و دوز جاذب زیستی بر فرآیند جذب زیستی بررسی شده است. غلظت مس فیلترشده با استفاده از طیف-سنج جذب اتمی شعله (FAAS) Perkin Elmer مجهز به شعله استیلن-هوا آنالیز شد. برای اندازه‌گیری غلظت یون مس طول موج ۳۲۴ نانومتر استفاده شد. مقدار جذب یون مس با رابطه (۱) محاسبه شد:

$$qt = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

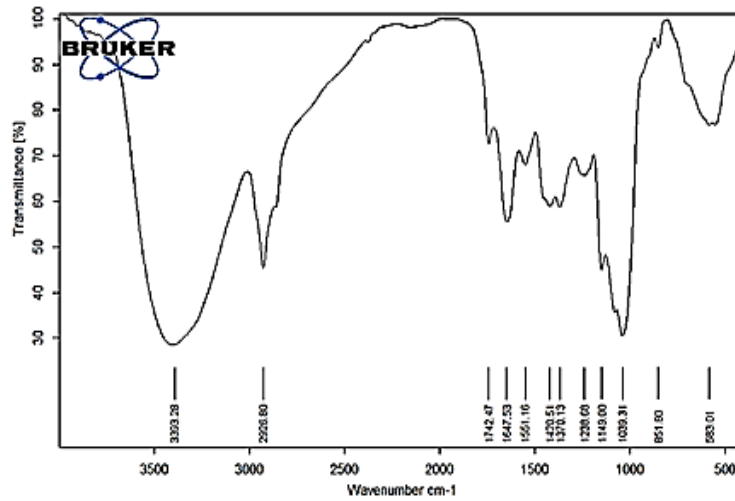
که m جرم جاذب بر حسب گرم است، V حجم محلول‌های یون فلز بر حسب L و C<sub>0</sub> و C<sub>e</sub> به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر هستند. منحنی استاندارد با استفاده از محلول‌های استاندارد مس ترسیم شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی مورفولوژی و گروه‌های عاملی سطح جاذب زیستی

گروه‌های عاملی سطحی سلول‌های *A. niger* با استفاده از طیف‌سنجی FTIR تایید شدند. شکل (۱) طیف FTIR سلول‌های قارچ را نشان می‌دهد، همانطور که انتظار می‌رود نوار ۳۳۹۳/۸ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به حالت کشش OH و NH از آمید II و پروتئین‌ها نسبت داد. نوار ۲۹۲۶/۸ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به حالت کشش C-H نسبت داد. باندهای ۱۷۴۲/۴۷ cm<sup>-1</sup> و ۱۶۴۷/۵۳ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به حالت کشش C=O در گروه‌های کربوکسیلات غیر یونیزه و کونژوگه با NH از آمید I نسبت داد. حالت خمشی برای NH در آمید II در ۱۵۵۱/۱۶ cm<sup>-1</sup> ظاهر می‌شود. نوار ۱۴۲۰/۵۱ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به حالت خمشی نامتقارن CH<sub>3</sub> از گروه‌های استیل اختصاص داد و ظهور پیک ۱۳۷۰/۱۳ cm<sup>-1</sup> به دلیل حالت خمشی C-OH از پروتئین‌ها است. نوار در ۱۲۳۸/۶۸ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به حالت کشش گروه‌های فسفات نسبت داد. نوارهای ۱۱۴۹ و ۱۰۳۹/۳۱ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به حالت کشش گروه‌های CN در کیتین‌ها (پلی ساکاریدها) و پروتئین‌ها نسبت داد.

شکل ۱- طیف FTIR سلول‌های اسپرژیلوس نایجر فعال

Fig 1. FTIR spectrum of *Aspergillus niger*'s active cells

## ۲-۳- مطالعات جذب مس توسط جاذب زیستی

مطالعات جذب مس بوسیله بیوجاذب در شرایط مختلف بررسی شد. به منظور ارزیابی اثر غلظت اولیه مس، آزمایش‌هایی در غلظت‌های اولیه متفاوت از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. از جدول (۱)، مشخص است که مقدار فلز جذب شده در هر گرم جاذب زیستی ( $q_t$ ) با افزایش غلظت فلز افزایش می‌یابد.

جدول ۱- اثر غلظت اولیه مس بر جذب، در زمان تماس ۵ دقیقه، مقدار جاذب زیستی ۰/۱ گرم، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد،  $pH=7$

Table 1. The effect of initial copper concentration on biosorption, at contact time=5 min, biosorbent dosage=0.1 g,  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $pH=7$ 

| غلظت اولیه<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | دوز جاذب<br>(g) | غلظت باقیمانده<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ظرفیت جذب<br>$q_e(\text{mg.g}^{-1})$ | راندمان<br>(%) $\pm$ RSD |
|--------------------------------------|-----------------|--|--------------------------------------|--------------------------|
| ۵۰                                   | ۰/۱             | ۳۵/۱۶                                    | ۳/۷۱                                 | ۲۹/۶۸ $\pm$ ۰/۳۲         |
| ۱۰۰                                  | ۰/۱             | ۴۸/۵۵                                    | ۱۲/۸۶                                | ۵۱/۴۵ $\pm$ ۰/۵۱         |
| ۱۵۰                                  | ۰/۱             | ۵۱/۱۳                                    | ۲۴/۷۱                                | ۶۵/۹۱ $\pm$ ۰/۱          |
| ۲۰۰                                  | ۰/۱             | ۳۶/۰۰                                    | ۴۱/۰۰                                | ۸۲/۰۰ $\pm$ ۰/۶۹         |

دوز جاذب زیستی پارامتر مهمی است که بر جذب زیستی یون‌های فلزی تأثیر می‌گذارد. مقادیر مختلفی از جاذب‌های زیستی (۰/۱ تا ۰/۵ گرم) در حجم یکسانی از محلول یون فلزی در  $pH$ ، زمان تماس و دمای ثابت در نظر گرفته شدند تا دوز بهینه بیوجاذب به دست آید (جدول ۲).

جدول ۲- اثر میزان جاذب زیستی بر جذب زیستی مس، غلظت اولیه فلز  $200 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ ، زمان تماس ۵ دقیقه، دما  $25^\circ \text{C}$  درجه سانتی‌گراد و  $\text{pH}=7$   
 Table 2. The effect of bio-sorbent dosage on biosorption, at initial copper concentration= $200 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ , contact time= $5 \text{ min}$ ,  $T=25^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH}=7$

| راندمان          | ظرفیت جذب                        | غلظت باقیمانده              | غلظت اولیه                  | دوز جاذب |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| (%) $\pm$ RSD    | $q_t \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ | $\text{(mg.L}^{-1}\text{)}$ | $\text{(mg.L}^{-1}\text{)}$ | (g)      |
| $82/00 \pm 0/69$ | ۴۱                               | $36/00$                     | ۲۰۰                         | ۰/۱      |
| $81/79 \pm 0/95$ | $20/447$                         | $36/42$                     | ۲۰۰                         | ۰/۲      |
| $81/63 \pm 0/24$ | $13/605$                         | $36/74$                     | ۲۰۰                         | ۰/۳      |
| $81/52 \pm 0/18$ | $10/19$                          | $36/95$                     | ۲۰۰                         | ۰/۴      |
| $81/15 \pm 0/22$ | $8/115$                          | $37/69$                     | ۲۰۰                         | ۰/۵      |

جذب بیولوژیکی Cu (II) با افزایش دوز جاذب زیستی به دلیل افزایش تعداد محل جذب افزایش می‌یابد، اما مقدار  $q_e$  با افزایش دوز جاذب کاهش می‌یابد. هنگامی که دوز جاذب زیستی افزایش می‌یابد، جذب زیستی بسیار سریع بر روی سطح جاذب انجام می‌شود که منجر به غلظت کمتر جاذب زیستی در محلول می‌شود. هنگامی که غلظت جاذب زیستی در محلول کمتر باشد، مکان‌های جذب غیراشباع باقی می‌مانند، بنابراین با افزایش دوز جاذب زیستی، مقدار مس جذب شده در واحد وزن کاهش می‌یابد (Hu et al., 2010).

برای مطالعه ایزوترم‌های جذب زیستی، مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند تا نتایج به دست آمده برای شبیه‌سازی و درک مکانیسم جذب زیستی انجام شود. ایزوترم لانگمویر پوشش تک لایه‌ای از یون‌های فلزی روی جاذب زیستی با تعداد محدود مکان‌های جذب انرژی‌های یکنواخت بدون انتقال یون‌های مس به صفحه سطح زیست جاذب را فرض می‌کند. شکل خطی ایزوترم لانگمویر (معادله ۲) به صورت زیر است:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{b \cdot q_{max}} \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (2)$$

$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$  غلظت باقیمانده یون مس پس از جذب بیولوژیکی.

$q_{max} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$  حداکثر ظرفیت جذب زیستی.

$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$  مقدار یون‌های فلزی جذب شده روی بیوجاذب در شرایط تعادل.

$b \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$  ثابت لانگمویر است که از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی محاسبه می‌شود.

ایزوترم فروندلیچ یک معادله تجربی است که بر اساس جذب زیستی بر روی یک سطح یا سطح ناهمگن حاوی مکان‌های فعال مختلف است. فرض بر این است که ابتدا محل اتصال قوی‌تر اشغال می‌شود و با افزایش اشغال محل، قدرت اتصال کاهش می‌یابد. مدل ایزوترم فروندلیچ در شکل خطی آن (معادله ۳) عبارت است از:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

که  $n$  و  $K_f$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ثابت‌های فروندلیچ هستند که از نمودار بین  $\log q_e$  و  $\log C_e$  محاسبه می‌شوند. ثابت فروندلیچ  $K_f$  ضریب نفوذ جذب است و مقدار مس جذب شده روی سطح جاذب زیستی را در واحد غلظت تعادل نشان می‌دهد، ثابت دیگر فروندلیچ  $n$  نشان‌دهنده شدت جذب یا ناهمگنی سطح است. پارامترهای ایزوترم در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول ۳- پارامترهای ایزوترم جذب زیستی مس توسط جاذب زیستی

Table 3. Isotherm parameters of copper biosorption by bio-sorbent

| دوز جاذب<br>(g) | غلظت باقیمانده<br>( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | ظرفیت جذب<br>$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) | $\log q_e$ | $\log C_e$ | $1/q_e$<br>( $\text{g.mg}^{-1}$ ) | $1/C_e$<br>( $\text{L.mg}^{-1}$ ) |
|-----------------|--|---|------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| ۰/۱             | ۳۶/۰۰                                    | ۴۱  | ۱/۶۱       | ۱/۵۵۷      | ۰/۰۲۴                             | ۰/۰۲۷۷                            |
| ۰/۲             | ۳۶/۴۲                                    | ۲۰/۴۴۷                                    | ۱/۳۱       | ۱/۵۶۱      | ۰/۰۴۹                             | ۰/۰۲۷۴                            |
| ۰/۳             | ۳۶/۷۴                                    | ۱۳/۶۰۵                                    | ۱/۱۳       | ۱/۵۶۵      | ۰/۰۷۳                             | ۰/۰۲۷۲                            |
| ۰/۴             | ۳۶/۹۵                                    | ۱۰/۱۹                                     | ۱/۰۰       | ۱/۵۶۷      | ۰/۰۹۸                             | ۰/۰۲۷۰                            |
| ۰/۵             | ۳۷/۶۹                                    | ۸/۱۱۵                                     | ۰/۹۰       | ۱/۵۷۶      | ۰/۱۲۳                             | ۰/۰۲۶۵                            |

شکل (۲) ایزوترم‌های جذب زیستی ساخته شده با توجه به مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ با مقادیر جذب اندازه‌گیری شده برای جذب زیستی یون‌های مس و همچنین ضریب همبستگی  $R^2$  برای منحنی‌های تنظیم شده را نشان می‌دهد. داده‌ها با توجه به ضریب همبستگی بهتر ( $R^2=0/967$ ) به خوبی در مدل ایزوترم لانگمویر قرار گرفتند.

شکل ۲- (a) مدل ایزوترم لانگمویر و (b) مدل ایزوترم فروندلیچ برای جذب مس توسط جاذب زیستی

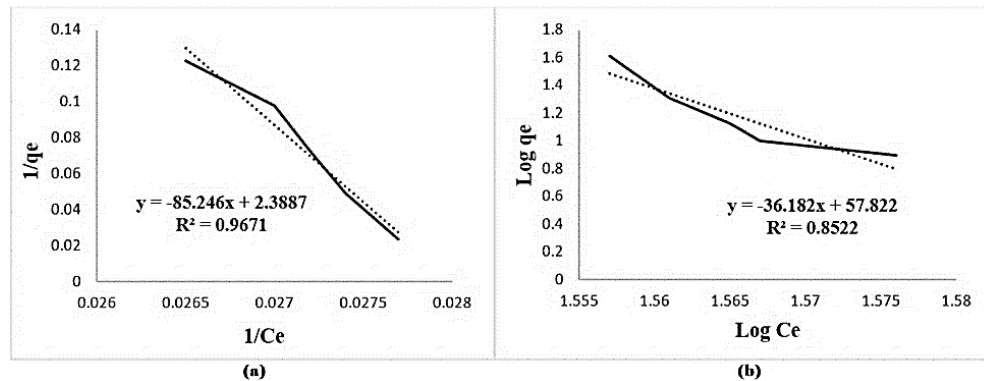


Fig 2. (a) Langmuir isotherm model, and (b) Freundlich isotherm model for biosorption of copper by bio-sorbent

تغییر در جذب زیستی یون‌های مس به عنوان تابعی از زمان تماس در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور ۰/۱ گرم از جاذب زیستی در تماس با ۲۵ میلی‌لیتر محلول یون مس برای زمان‌های مختلف تماس (۵ تا ۶۰ دقیقه) به منظور دستیابی به تعادل و رسیدن به زمان تماس بهینه قرار گرفت. جدول (۴) روند جذب بیولوژیک مس (II) روی جاذب زیستی را برای زمان‌های تماس مختلف نشان می‌دهد و مشاهده شد که تعادل در ۶۰ دقیقه به دست آمد اما جذب اولیه سریع بود. مقدار  $q_e$  برابر  $8/115 \text{ mg.g}^{-1}$  در ۵ دقیقه اول مشاهده شد که به آرامی به  $8/418$  میلی‌گرم به ازاء گرم جاذب زیستی افزایش یافت.



جدول ۴- اثر زمان تماس بر جذب زیستی مس توسط جاذب زیستی. ۰/۵ گرم جاذب زیستی در غلظت اولیه مس برابر با ۲۰۰ (mg.L<sup>-1</sup>), دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH=7

Table 4. Effect of initial concentration on copper biosorption by 0.5 g of bio-sorbent at an initial copper concentration of 200 (mg.L<sup>-1</sup>), T= 20 °C, and pH=7.

| زمان تماس<br>(min) | غلظت اولیه<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | غلظت باقیمانده<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | ظرفیت جذب<br>q <sub>t</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) | راندمان<br>(%) ± RSD |
|--------------------|-------------------------------------|---|---|----------------------|
| ۵                  | ۲۰۰                                 | ۳۷/۶۹                                   | ۸/۱۱۵   | ۸۱/۱۵±۰/۲۲           |
| ۱۵                 | ۲۰۰                                 | ۳۶/۹۶                                   | ۸/۱۵۲   | ۸۱/۵۲±۰/۳۸           |
| ۳۰                 | ۲۰۰                                 | ۳۴/۷۹                                   | ۸/۲۶۰   | ۸۲/۶۱±۰/۱۶           |
| ۴۵                 | ۲۰۰                                 | ۳۱/۹۵                                   | ۸/۴۰۲   | ۸۴/۰۳±۰/۱۲           |
| ۶۰                 | ۲۰۰                                 | ۳۱/۶۳                                   | ۸/۴۱۸   | ۸۴/۱۹±۰/۱۳           |

این روند را می‌توان به جذب سریع یونها در سطح وسیعی از سلول‌های *A.niger* نسبت داد که با افزایش زمان تماس اشغال می‌شود و با نزدیک شدن به تعادل، سرعت حذف فلز آهسته‌تر می‌شود. سرعت حذف فلز در ابتدا زیاد است زیرا سطح بزرگتر بیوجاذب برای جذب فلز در دسترس است، اما پس از رسیدن به تعادل، حذف فلز نیز کند می‌شود زیرا سطح بیوجاذب توسط فلز استفاده می‌شود. مدل‌های جنبشی برای بررسی نتایج به‌دست‌آمده از نظر مرتبه و ثابت سرعت برای جذب بیولوژیکی مس (II) بر روی سلول‌های *A.niger* استفاده شد. داده‌های جنبشی با معادله سرعت شبه مرتبه اول لاگرگرن<sup>۱</sup> (PFO) به صورت خطی در معادله (۴) بیان شدند:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

که در آن مقدار یون‌های فلزی جذب‌شده روی بیوجاذب در شرایط تعادل و مقادیر  $q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>) مقادیر یون‌های جذب‌شده زیستی در زمان‌های تماس در نظر گرفته شده است.  $K_1$  (1/min) ثابت سرعت برای سینتیک شبه مرتبه اول است. مقادیر  $K_1$  و  $q_e$  از شیب و قطع نمودار بین  $\log(q_e - q_t)$  و  $t$  محاسبه شد. داده‌های سینتیک با مدل شبه مرتبه دوم نیز در شکل خطی آن (معادله ۵) مورد بررسی قرار گرفت:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (5)$$

که در آن مقدار یون‌های فلزی جذب‌شده روی بیوجاذب در شرایط تعادل و مقادیر  $q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>) مقادیر یون‌های جذب‌شده زیستی در زمان‌های تماس در نظر گرفته شده و  $K_2$  (1/min) ثابت سرعت برای سینتیک شبه مرتبه دوم است (Ho & Mckay, 1999). جدول (۵) پارامترهای این دو مدل سینتیک را نشان می‌دهد. از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $t/q_t$  و  $t$  مقادیر  $K_2$  و  $q_e$  محاسبه شد.

<sup>1</sup> Pseudo First Order

جدول ۵- پارامترهای سینتیکی محاسبه شده در جذب مس توسط جاذب زیستی

Table 5. Calculated kinetic parameters of copper biosorption by bio-sorbent

| زمان تماس<br>(min) | غلظت باقیمانده<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | ظرفیت جذب<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | t/q <sub>t</sub> | log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> ) |
|--------------------|---|------------------------------------|------------------|---------------------------------------|
| ۵                  | ۳۷/۶۹                                   | ۸/۱۱۵                              | ۰/۶۱۶            | -۰/۵۱۸۵۵                              |
| ۱۵                 | ۳۶/۹۶                                   | ۸/۱۵۲                              | ۱/۸۴۰            | -۰/۵۷۵۰۰                              |
| ۳۰                 | ۳۴/۷۹                                   | ۸/۲۶۰                              | ۳/۶۳۰            | -۰/۸۰۱۰۰                              |
| ۴۵                 | ۳۱/۹۵                                   | ۸/۴۰۲                              | ۵/۳۶۰            | -۱/۷۹۵۸۸                              |
| ۶۰                 | ۳۱/۶۳                                   | ۸/۴۱۸                              | ۷/۱۳۰            | -                                     |

بررسی داده‌های جذب بیولوژیکی یون‌های مس توسط *A. niger* در هر دو مدل نشان داد که با مدل شبه مرتبه دوم به خوبی مطابقت دارد.

در شکل (۳)، مقدار  $q_e$  محاسبه شده از معادله شبه مرتبه اول به طور قابل توجهی با معادله تجربی متفاوت است، این مقدار نشان می‌دهد که جذب زیستی مس بر سلول‌های *A. niger* از واکنش سرعت PFO پیروی نمی‌کند و سینتیک شبه مرتبه دوم جذب زیستی مس را توصیف می‌کند، زیرا ضریب همبستگی بالاتر ( $R^2=0.9999$ ) نشان دهنده رابطه خطی واقعی بین پارامترهای مستقل و وابسته برای معادله است، همچنین مقدار  $q_e$  که از معادله شبه مرتبه دوم محاسبه می‌شود، تقریباً به مقدار  $q_e$  تجربی (۸/۴۶۷) نزدیک بوده است. بنابراین جذب زیستی مس (II) بر سلول‌های *A. niger* از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرد و دخالت فرآیند جذب شیمیایی را در تعیین سرعت آن نشان داد، همچنین سینتیک‌های شبه مرتبه دوم نشان می‌دهند که میزان اشغال مکان‌های فعال زیست جاذب با مربع تعداد مکان‌های فعال اشغال نشده روی سطح جاذب زیستی مرتبط است.

شکل ۳- (a) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و (b) مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب مس توسط بیو جاذب

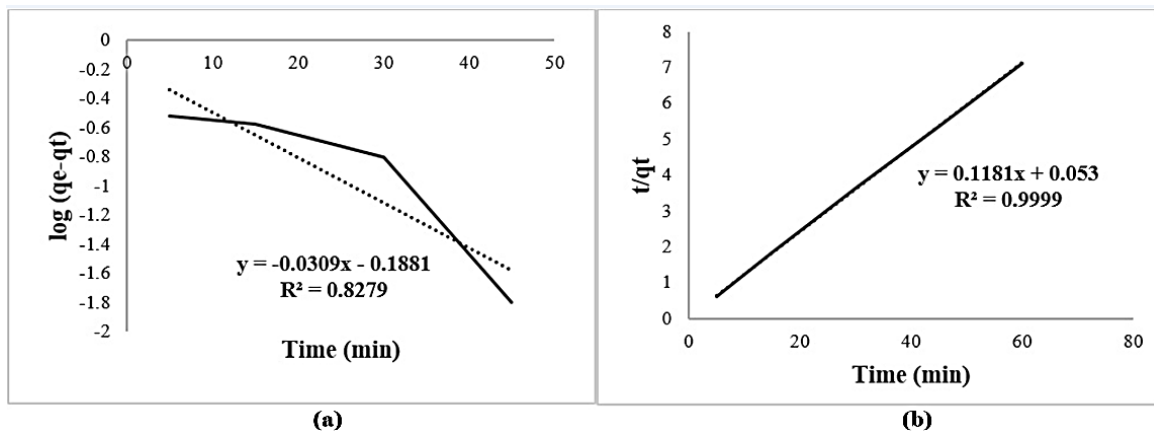


Fig 3. (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic model for copper biosorption by bio-sorbent

## ۳-۳- مطالعات جذب و واجذب در احیای جاذب زیستی و بازیابی مس

پس از بهینه‌سازی پارامترها، عملیات جذب زیستی و بازیابی مجدد جاذب زیستی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول (۶) نشان‌دهنده کارایی بالای جاذب زیستی در حذف مس در سه چرخه جذب و واجذب متوالی با استفاده از ۰/۵ گرم جاذب زیستی، در pH برابر با ۷، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان تماس ۶۰ دقیقه است. اثر بازیابی بیوجاذب توسط چرخه‌های جذب و واجذب متعدد بر جذب زیستی مس توسط *A. niger* نشان‌دهنده ظرفیت جذب باقی‌مانده زیست‌توده و امکان‌پذیری بازیابی یون‌های مس جذب شده است.

جدول ۶- بازیابی جاذب زیستی در سه چرخه جذب- واجذبی جذب زیستی مس توسط آسپرژیلوس نایجر

Table 6. Bio-sorbent recovery after three biosorption/desorption cycles of copper by *Aspergillus niger*

| تعداد دفعات جذب<br>واجذب | غلظت اولیه<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | غلظت باقیمانده<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | q <sub>e</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | راندمان<br>(%)± RSD |
|--------------------------|-------------------------------------|---|---|---------------------|
| ۱                        | ۲۰۰                                 | ۳۱/۶۳                                   | ۸/۴۱۸                                   | ۸۴/۱۹±۰/۱۳          |
| ۲                        | ۲۰۰                                 | ۳۲/۲۶                                   | ۸/۳۸۷                                   | ۸۳/۸۷±۰/۳۱          |
| ۳                        | ۲۰۰                                 | ۳۲/۵۶                                   | ۸/۳۷۲                                   | ۸۳/۷۲±۰/۱۶          |

بررسی غلظت مس واجذب شده نشان می‌دهد که تا ۲۵ درصد مس را می‌توان پس از جذب زیستی بازیابی کرد. زیست توده پیش تصفیه شده در چرخه‌های سه گانه جذب-واجذب، کاهش راندمان از ۸۴ به ۷۸/۸۵ درصد را نشان داد، اما در بازیافت مس، این سلول‌ها نتایج بهتری در مقایسه با سلول‌های فعال نشان دادند و تقریباً تا ۴۸ درصد از یون‌های مس با شستشو با اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار بازیابی شدند.

## ۳-۴- مطالعات جذب در نمونه حقیقی پساب صنعتی

پس از بهینه‌سازی پارامترها، جاذب زیستی برای حذف مس از نمونه پساب صنایع آبکاری فلزات مورد استفاده قرار گرفت، غلظت مس نمونه قبل و بعد از جذب زیستی بررسی شد. نتایج به دست آمده به اندازه نمونه‌های شبیه‌سازی شده مؤثر بود. درصد راندمان حذف به دست آمده پس از ۶۰ دقیقه زمان تماس ۹۹/۹۴ درصد بود.

## ۴- نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر استفاده از سلول‌های فعال و پیش تصفیه شده آسپرژیلوس نایجر به عنوان یک جاذب زیستی مؤثر برای حذف مس (II) از پساب‌های صنایع فلزات را بررسی کرد. سرعت بالا و ظرفیت جذب بالای این جاذب زیستی شرایط لازم جهت امکان‌سنجی استفاده از این روش در مقیاس صنعتی را فراهم می‌کند. فرآیند جذب زیستی از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند، که نشان می‌دهد جذب زیستی یک فرآیند کنترل کننده شیمیایی است. جذب یون‌های مس متناسب با ایزوترم جذب لانگمویر است. جاذب زیستی ظرفیت جذب زیستی بالایی را در نمونه‌های پساب صنعتی حقیقی نشان داد. امکان بازیابی فلز و احیای مجدد جاذب با راندمان مناسب شرایط ایده‌آل استفاده از این روش را در صنایع فلزات ایجاد می‌کند. مقایسه شرایط حاضر با نتایج

تحقیقات گذشته مشخص کننده این نکته است که در بیشتر روش‌های معمول استفاده از سلول بدون اصلاح ساختار سطحی آن و بهینه‌سازی گروه‌های عاملی موجود بر سطح فعال آن انجام شده که منجر به افزایش میزان جذب لازم و همچنین افزایش زمان مجاورت گردیده است. مزیت استفاده از روش حاضر در بکارگیری سلول‌های قارچ اصلاح شده با مواد قلیایی رسیدن به راندمان بالا با سرعت زیاد است، چنانچه در ۵ دقیقه اول مجاورت محلول فلزی و سلول‌های اصلاح شده، راندمان بالایی در حدود ۸۱ درصد بدست آمد که با شیب آهسته‌ای رو به افزایش بود. در فرایند جذب فلزات از پساب‌های صنعتی اولین فاکتور در دسترس بودن جاذب، ارزان قیمت و تجدید پذیر بودن آن و دومین فاکتور جذب اولیه سریع در زمان‌های مجاورت کوتاه مدت است که جاذب زیستی حاضر هر دو شرط اولیه را با بهترین راندمان مهیا ساخت. این روش با فرآیند جذب آسان و ظرفیت جذب زیستی بالا، یک روش جداسازی ساده و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده‌های فلزی از سیستم‌های آبی، پساب صنایع آبکاری و سایر صنایع فلزی مبتنی بر استفاده از فلزات سنگین را ارائه می‌کند.

##### ۵. تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

##### ۶- منابع

- Abdullahi, M., & Ibrahim, A.D. (2018). Bioaccumulation of lead (Pb), chromium (Cr) and cadmium (Cd) by *Aspergillus flavus* and *Fusarium oxysporum* isolated from tannery wastewater. *J. Environ. Toxicol. Public Heal*, 3, 18-24. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.1317538>
- Bertram, M., Graedel, T. E., Rechberger, H., & Spataro, S. (2002). The contemporary European copper cycle: waste management subsystem. *Ecological Economics*, 42(1-2), 43-57. [https://doi.org/10.1016/S0921-8009\(02\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0921-8009(02)00100-3)
- Cárdenas González, J. F., Rodríguez Pérez, A. S., Vargas Morales, J. M., Martínez Juárez, V. M., Rodríguez, I. A., Cuello, C. M., ... & Muñoz Morales, A. (2019). Bioremoval of cobalt (II) from aqueous solution by three different and resistant fungal biomasses. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2019(1), 8757149. <https://doi.org/10.1155/2019/8757149>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Harboul, K., Alouiz, I., Hammani, K., & El-Karkouri, A. (2022). Isotherm and kinetics modeling of biosorption and bioreduction of the Cr (VI) by *Brachybacterium paraconglomeratum* ER41. *Extremophiles*, 26(3), 30. <https://doi.org/10.1007/s00792-022-01278-9>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hu, J., Song, Z., Chen, L., Yang, H., Li, J., & Richards, R. (2010). Adsorption properties of MgO (111) nanoplates for the dye pollutants from wastewater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 3742-3748. <https://doi.org/10.1021/jc100274e>
- Ismail, B. S., Fariyah, K., & Khairiah, J. (2005). Bioaccumulation of heavy metals in vegetables from selected agricultural areas. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 74(2), 320-327. <https://doi.org/10.1007/s00128-004-0587-6>
- Kapoor, A., & Viraraghavan, T. (1997). Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 61(3), 221-227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00055-2)

- Kapoor, A., & Viraraghavan, T. (1998). Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment. *Bioresource Technology*, 63(2), 109-113. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00118-1)
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., & Cullimore, D. R. (1999). Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70(1), 95-104. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00192-8)
- Lawrence, K., Wang, J.T., Stephen, T.T., & Yung-Tse, H. (2010). Handbook of environmental engineering, environmental bioengineering, Springer, New York Dordrecht Heidelberg London.
- Malamis, S., Katsou, E., & Haralambous, K. J. (2011). Study of Ni (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) removal using sludge and minerals followed by MF/UF. *Water, Air, & Soil Pollution*, 218, 81-92. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0625-4>
- Mukhopadhyay, M., Noronha, S.B., & Suraishkumar, G.K. (2007). Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, 98(9), 1781-1787. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.025>
- Mukhopadhyay, M., Noronha, S. B., & Suraishkumar, G. K. (2008). Copper biosorption in a column of pretreated *Aspergillus niger* biomass. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 386-390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.02.007>
- Noormohamadi, H. R., Fat'hi, M. R., Ghaedi, M., & Ghezalbash, G. R. (2019). Potentiality of white-rot fungi in biosorption of nickel and cadmium: modeling optimization and kinetics study. *Chemosphere* 216, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.113>
- Papandreou, A., Stournaras, C. J., & Pantias, D. (2007). Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 538-547. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.020>
- Rafiq, Z., Nazir, R., Shah, M. R., & Ali, S. (2014). Utilization of magnesium and zinc oxide nano-adsorbents as potential materials for treatment of copper electroplating industry wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 642-651. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.004>
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C. K., Choi, K., & Yi, J. (2004). Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21, 187-194. <https://doi.org/10.1007/BF02705397>
- Roşca, M., Silva, B., Tavares, T., & Gavrilescu, M. (2023). Biosorption of hexavalent chromium by *Bacillus megaterium* and *Rhodotorula* sp. Inactivated Biomass. *Processes*, 11(1), 179. <https://doi.org/10.3390/pr11010179>
- Shah, S. S., Palmieri, M. C., Sponchiado, S. R. P., & Bevilacqua, D. (2020). Enhanced bio-recovery of aluminum from low-grade bauxite using adapted fungal strains. *Brazilian Journal of Microbiology*, 51, 1909-1918. <https://doi.org/10.1007/s42770-020-00342-w>
- Tsekova, K., Todorova, D., Dencheva, V., & Ganeva, S. (2010). Biosorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 101(6), 1727-1731. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.012>
- Virolainen, S., Holopainen, O., Maliarik, M., & Sainio, T. (2019). Ion exchange purification of a silver nitrate electrolyte. *Minerals Engineering*, 132, 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.020>
- Wang, J. Y., Cui, H., Cui, C. W., & Xing, D. F. (2016). Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by *Aspergillus niger*-treated rice straw. *Ecological Engineering*, 95, 793-799. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.07.019>
- Wang, J. Y., & Cui, C. W. (2017). Characterization of the biosorption properties of dormant spores of *Aspergillus niger*: a potential breakthrough agent for removing Cu<sup>2+</sup> from contaminated water. *RSC advances*, 7(23), 14069-14077. <https://doi.org/10.1039/c6ra28694a>
- Zhen, Y., Wang, M., Gu, Y., Yu, X., Shahzad, K., Xu, J., ... & Loo, J. J. (2021). Biosorption of copper in swine manure using *Aspergillus* and yeast: characterization and its microbial diversity study. *Frontiers in Microbiology*, 12, 687533. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.687533>