

Modification of biofilm carriers used in moving bed biofilm reactor (MBBR) by polydopamine nanoparticles for the treatment of synthetic wastewater containing chromium

Farzan Fahimipour¹, Mohammad Delnavaz^{2*}

1. Master's student in Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran.
2. Associate Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran.

Abstract

In this study, with the aim of improving the conditions for the formation and activity of biofilms on carriers in the moving bed biofilm process, the surface coating method with polydopamine was used. For this purpose, first, the conditions for the formation of polydopamine on Kaldness polymer beads and its effect on their hydrophilicity and roughness were investigated. Then, the growth rate of *Acinetobacter Calcoaceticus* bacteria, as one of the active species in the formation of biofilms in wastewater treatment, was investigated on the modified surfaces compared to the unmodified surfaces as a control sample. In the final stage, the improved K3 carrier were compared with the unmodified carrier during the MBBR reactor start-up process and the removal rate of chromium solution with a concentration of 50 mg/L. The results showed that polydopamine particles at a concentration of 2 mg/L and water and alcohol solution formed well on Kaldness polymer films, and coating with polydopamine solution increased the hydrophilicity and roughness of the Kaldness polymer films. The adhesion and growth test of *Acinetobacter Calcoaceticus* showed that more bacteria were formed and grown on the improved surface during 21 days. During the start-up process of MBBR reactors, the number of biofilms formed in 45 days of the modified carrier was higher and the efficiency of the system in removing chromium solution increased. The maximum chromium removal efficiency by the system was 94.5% for carriers coated with polydopamine at 22 hours and 82.1% for uncoated carriers.

Review History

Received: Apr 15, 2025

Accepted: May 13, 2025

Keywords

Carrier

Biofilm

Polydopamine

Moving Bed Biofilm Reactor

Polymer Films

* Corresponding Author Email: delnavaz@khu.ac.ir



اصلاح حامل‌های بیوفیلم مورد استفاده در راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک (MBBR) با استفاده از نانو ذرات پلی دوپامین جهت تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی کروم

فرزان فهیمی پور^۱، محمد دلنواز^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران-مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

۲. دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

چکیده

تاریخچه داوری

در این تحقیق با هدف بهبود شرایط تشکیل و فعالیت بیوفیلم‌ها روی حامل‌ها در فرایند بیوفیلمی با بستر متحرک از روش پوشش‌دهی سطح با پلی دوپامین استفاده شد. برای این منظور ابتدا شرایط تشکیل پلی دوپامین بر روی آکنه‌های پلیمری و تاثیر آن بر روی میزان آب دوستی و زبری آن بررسی شد. سپس میزان رشد باکتری *Acinetobacter calcoaceticus* به عنوان یکی از گونه‌های فعال در تشکیل بیوفیلم در تصفیه فاضلاب روی سطوح اصلاح شده در مقایسه با سطوح تغییر نیافته به عنوان نمونه کنترل بررسی گردید. در مرحله آخر آکنه‌های بهبود سطح یافته با آکنه‌های اصلاح نشده در روند راه‌اندازی راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک و میزان حذف محلول کروم با غلظت ۵۰ mg/L با هم مقایسه گردید. نتایج نشان داد که ذرات پلی دوپامین در غلظت ۲ mg/L و محلول آب و الکل به خوبی بر روی فیلم‌های پلیمری Kaldness تشکیل شده و پوشش دهی با محلول پلی دوپامین میزان آب دوستی و زبری سطوح فیلم‌های پلیمری را افزایش داد. آزمایش بررسی چسبندگی و رشد *Acinetobacter calcoaceticus* نشان داد که باکتری‌های بیشتری بر روی سطح بهبود یافته در طول ۲۱ روز تشکیل و رشد داده شده است. در روند راه‌اندازی راکتورهای راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک نیز میزان بیوفیلم‌های تشکیل شده در ۴۵ روز آکنه‌های اصلاح شده بیشتر و میزان کارایی سیستم در حذف محلول کروم افزایش یافت. حداکثر راندمان حذف کروم توسط سیستم و برای آکنه‌های پوشش داده شده با پلی دوپامین در زمان ۲۲ ساعت ۹۴/۵ درصد و برای آکنه‌های پوشش داده نشده ۸۲/۱ درصد به دست آمد.

کلمات کلیدی

آکنه

بیوفیلم

پلی دوپامین

راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک

فیلم‌های پلیمری

از فاضلاب‌های صنعتی، قابلیت خوبی نشان داده است (Metcalf و Eddy، ۲۰۱۳؛ Delnavaz و همکاران، ۲۰۰۸). در تصفیه فاضلاب به روش MBBR، به منظور تماس بیشتر باکتری‌ها با مواد آلی، از بیوفیلم استفاده می‌شود. اتصال میکروارگانیسم‌ها روی سطوح و ایجاد ساختار سه بعدی شرایطی را فراهم می‌کند تا به محض عبور فاضلاب از آن، مواد آلی و آلاینده‌ها توسط باکتری‌ها تجزیه و

۱- مقدمه

استفاده از سیستم‌های جدید برای تصفیه فاضلاب با راندمان مناسب و هزینه بهره برداری پایین راهکار مناسبی جهت بهبود شرایط استفاده مجدد از پساب و ارتقا کیفیت محیط زیست می‌باشد. راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک (MBBR) یکی از سیستم‌های نوینی است که در تصفیه فاضلاب‌های شهری و انواع

* رایانامه نویسنده مسئول: delnavaz@khu.ac.ir

مصرف شوند. در نهایت میکروارگانیسم‌ها رشد و تکثیر پیدا نموده و تشکیل بیوفیلم وارد مراحل بعدی و ایجاد اتصالات قوی‌تر خواهد شد. لازم به ذکر است که تشکیل بیوفیلم دلایل متعددی دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به تجزیه و حذف مواد آلی موجود در فاضلاب و ایجاد بستر مناسب برای تصفیه بیولوژیکی فاضلاب، تشکیل بیوفیلترهای تصفیه آب و فاضلاب و ایجاد ساختار و اتصال محکم بین میکروارگانیسم‌ها و افزایش مقاوت آنها در برابر تغییرات دما و pH، اشعه UV و غیره اشاره نمود. برای تجزیه مواد آلی، از حامل‌های پلاستیکی پوشیده شده از بیوفیلم یا همان پکینگ مدیا استفاده می‌شود. این حامل‌های پلاستیکی در مخزن تصفیه شناور بوده و به دلیل وجود مقدار زیاد میکروارگانیسم روی آنها روند تصفیه با سرعت بسیار بالایی انجام می‌شود. در سیستم MBBR، آکنه‌ها یا همان حامل‌های بیوفیلم، بستری مناسب برای چسبندگی و رشد و متابولیسم میکروارگانیسم‌ها را در طول تصفیه فاضلاب فراهم می‌کنند و با بهبود شرایط تشکیل بیوفیلم تا حد مطلوبی، راندمان بالاتر تجزیه و حذف مواد آلی فاضلاب به دست خواهد آمد (Odegaard و همکاران، ۱۹۹۴). به عبارت دیگر تشکیل بیوفیلم به عنوان تابعی از عوامل زیستی و غیر زیستی شناخته می‌شود که در نتیجه برهم کنش میکروارگانیسم‌ها و آکنه‌های متحرک به وجود می‌آید. بنابراین خواص فیزیکی/شیمیایی سطح حامل (هیدروفیلی و الکترونگاتیویته و ...)، زبری سطح، ساختار تخلخل‌ها، مساحت ویژه و جنس مواد حامل‌ها نقش تعیین کننده‌ای در تشکیل بیوفیلم و میزان کارایی سیستم تصفیه دارند. تا به امروز حامل‌هایی با جنس‌های مختلف به عنوان بستر چسبندگی میکروبی ارائه شده‌اند که از این میان بیشترین حامل‌های تجاری مورد استفاده از پلیمر ساخته می‌شوند که این عمدتاً به دلیل چگالی کم و مقاومت مکانیکی بالای آنها می‌باشد. اما حامل‌های پلیمری اشکالات متعددی را در ارتباط با برهم کنش سطحی با میکروارگانیسم‌ها از خود نشان می‌دهند. بنابراین، تلاش‌های زیادی به منظور ساخت و توسعه حامل‌های بیوفیلم نوین پلیمری با سطح بهبود یافته با افزایش آبدوستی و افزایش زبری سطح صورت گرفته است (Calderón و همکاران، ۲۰۱۲).

در تحقیقی عملکرد راکتور بیوفیلمی بستر متحرک در تصفیه پیشرفته پسابهای صنعتی با دمای بالا بررسی شد. این راکتور در

مقیاس آزمایشگاه در دمای ۳۰ الی ۴۰ درجه سلسیوس دارای عملکرد موفقیت آمیزی با راندمان حذف بیش از ۹۰ درصدی آمونیاک از پساب صنعتی بود (Shore و همکاران، ۲۰۱۲). در مطالعه انجام شده توسط Chu و همکاران برای بررسی اصلاح آکنه‌ها، اسفنج پلی اورتان اصلاح شده (MPU) به طور قابل توجهی زاویه تماس پایین تر با آب (۶۰ درجه) را در مقایسه با اسفنج PU اصلاح نشده (۹۰ درجه) نشان داد (Chu و همکاران، ۲۰۱۴). Zhang و همکاران همچنین گزارش دادند که که فیبر بازالت اصلاح شده (MBF) دارای زاویه تماس با آب بسیار کم (۵۹/۱ درجه) در مقایسه با فیبر بازالت اصلاح نشده (BF) می‌باشد (Zhang و همکاران، ۲۰۱۸). Deng و همکاران همچنین گزارش دادند زیست توده متصل شده بر روی بیوفیلم حامل‌های با سطح تغییر یافته هیدروفیلی نیز بالاتر از آن در حامل‌های بدون اصلاح سطح بوده است (Deng و همکاران، ۲۰۱۶) در یک مطالعه دیگر Zhao و همکاران (۲۰۱۷) دریافتند که رشد میکروب‌ها بر روی سطح یک حامل پلی پروپیلن مغناطیسی جدید هیدروفیلی و زیست سازگار (HBM-PP) بهتر از حامل پلی پروپیلن (PP) بوده است (Zhao و همکاران، ۲۰۱۷).

در سال‌های اخیر استفاده از ماده پلی دوپامین (PDA) که یک ماده سازگار با محیط زیست است، با الهام از ساختار شیمیایی ترشحات چسب دفع شده از صدف‌های دریایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. دوپامین (۴-۲-آمینو اتیل بنزن ۱ و ۲ - دی ال با فرمول شیمیایی (CHOH-CH-CH-NH) یک ترکیب آلی از خانواده کاتکول آمین‌ها و فنتیل آمین هاست (Hong و همکاران، ۲۰۱۲). دوپامین اثر متقابل کووالانسی و غیر کووالانسی قوی در برابر سوبستراها از خود نشان می‌دهد. دوپامین و دیگر ترکیبات کاتکول به عنوان یک عامل مناسب برای پوشش سطوح معدنی عمل می‌کنند اما پوشش سطوح آلی بیشتر به اثبات رسیده است. پلی دوپامین یک روش ساده و منحصر به فرد برای اصلاح سطوح است که از خود پلیمریزه شدن دوپامین یک پوشش پلی دوپامین به هم چسبیده روی گستره‌ای از مواد مختلف تشکیل می‌شود (Dreyer و همکاران، ۲۰۱۲). پلی دوپامین دارای گروه‌های بار منفی و با بار مثبت می‌باشد و pH ایزوالکتریک آن برابر ۴ می‌باشد. این بدین معنی است که در pH‌های پایین تر از ۴ PDA دارای بار مثبت خواهد بود که به دلیل پروتونه شدن گروه‌های

آمین آن می‌باشد و در pHهای بالاتر از ۴ دارای بار منفی خواهد بود که دلیل آن دپروتونه شدن گروه‌های فنول آن است (Kang و همکاران، ۲۰۱۲؛ LaVoie و همکاران، ۲۰۰۵). علاوه بر این، کاهش پذیری خوبی را نشان می‌دهد و می‌تواند به راحتی در شرایط ملایم به کینون اکسید شود، که همیشه در واکنش‌های اکسیداسیون - احیا مورد استفاده قرار گرفته است (Kang و همکاران، ۲۰۱۱). Wu و همکاران نیز با اصلاح سطح حامل آکنه از جنس با پلی پروپیلن را با پلی دوپامین و کلسیم اصلاح کردند تا اتصال میکروبی و مقاومت در برابر سمیت افزایش یابد. بیوفیلیم روی سطح حامل اصلاح شده، حذف نیتروژن و توانایی کاهش $Cr(VI)$ بهتری را نشان داد. زیست توده حامل اصلاح شده به طور قابل توجهی افزایش یافت و حداکثر مقدار اتصال میکروبی در فاضلاب معمولی و فاضلاب حاوی کروم به ترتیب ۱۱۵۳/۳۴ و ۵۱۱/۷۸ میلی گرم بر گرم حامل بود. نتایج این تحقیق نیز نشان داد که این کار یک حامل عملکردی جدید را پیشنهاد می‌کند که می‌تواند منابعی را برای پیشبرد کاربرد سیستم‌های بیوفیلیم در تصفیه فاضلاب ارائه دهد (Wu و همکاران، ۲۰۲۳).

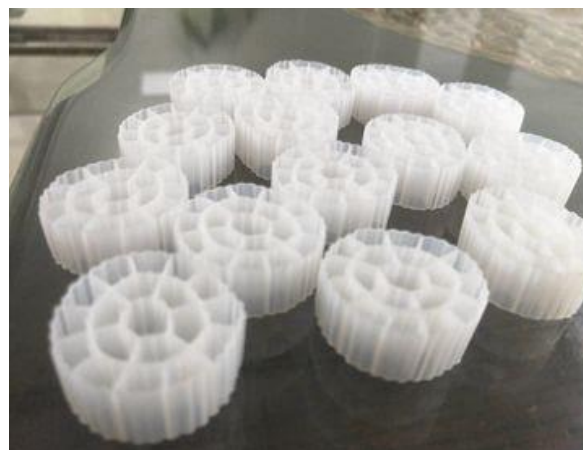
با توجه به موارد ذکر شده و اثرات مهمی که اصلاح آکنه‌ها در فرایندهای بیوفیلیمی می‌تواند داشته باشد، در این تحقیق به مطالعه اثر اصلاح حامل‌های بیوفیلیم با نانو ذرات پلی دوپامین در راکتور MBBR جهت تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی کروم و تاثیر این اصلاح بر خواص آکنه‌ها و راندمان حذف فرایند پرداخته شده است.

۲- مواد و روش‌ها

تحقیق انجام شده در مقیاس پایلوت آزمایشگاهی انجام شده



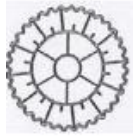
(ب)



(الف)

شکل ۱: الف) آکنه‌های استفاده شده، ب) راکتورهای مورد استفاده در تحقیق

جدول ۱: مشخصات kaldnes نوع K3 مورد استفاده در این تحقیق

K3	
	
پارامتر	
قطر اسمی (mm)	۲۵
طول اسمی (mm)	۱۲
چگالی (kg/m^3)	۱۰۰
مساحت سطحی ویژه (m^2/m^3)	۵۰۰
مساحت سطحی ویژه در ۶۰٪ پرشدگی (m^2/m^3)	۳۰۰

الکل اتانول ۵۰ درصد یا اتانول مخلوط شد. به منظور پوشش دهی آکنه های کالدنس داخل محلول قرار گرفت و PH محلول روی ۸/۵ تنظیم گردید. ترکیب نهایی به مدت ۸ ساعت در دمای محیط در اتاق تاریک هم زده شد. سپس شست و شو داده و خشک گردید.

برای راه اندازی بیوراکتورها حدود ۲۰ لیتر از لجن جریان برگشتی حوض لجن فعال تصفیه خانه جنوب اهواز تهیه و در آزمایشگاه فرصت ته نشینی داده شد. بعد از ته نشینی لجن، آب روی آن تخلیه شده و ۱/۳ حجم هر یک از راکتورها توسط لجن غلیظ پر و مابقی فضای خالی راکتورها با آب به حجم ۵ لیتر رسانده شد. بعد از این مرحله پمپ های هوادهی اقدام به هوادهی به سیستم ها کرده و محلول گلوکز با COD معادل ۱۰۰ mg/L به سیستم ها تزریق گردید. بر روی لجن تهیه شده آزمایش MLSS انجام گرفت که این مقادیر در محدوده متعارف برای سیستم لجن فعال یعنی ۴۰۰۰ mg/L قرار داشت.

پس از راه اندازی سیستم میزان DO و pH به طور روزانه اندازه گیری شده و در تمام مراحل آزمایش این پارامترها در محدوده استاندارد برای واکنش های بیولوژیکی در شرایط هوازی نگه داشته شدند. با تثبیت عملکرد راکتورها اقدام به تطبیق میکروارگانیسم های لجن فاضلاب شهری با آلاینده های موجود در فاضلاب مصنوعی تهیه شده گردید. به این صورت که خوراک دهی با گلوکز صورت گرفت و رفته رفته با افزایش گلوکز میزان COD هر یک از راکتورها به ۵۰۰ mg/L رسید. به منظور تامین اکسیژن محلول مورد نیاز فرایند، از پمپ هوا ساز آکواریومی استفاده گردیده است. این پمپ غیر از تامین اکسیژن محلول مورد نیاز، انرژی لازم جهت چرخش آکنه های فرایند را نیز تامین می کند. میزان غلظت کروم بر اساس روش استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پوشش دهی با محلول پلی دوپامین بر سطح آکنه

حلال نقش مهمی در یک واکنش شیمیایی خاص ایفا می کند. از آن جایی که بیشتر واکنش ها در طبیعت در سیستم های حلال مخلوط اتفاق می افتد، یک اصل جامع برای بهینه سازی واکنش حلال مورد نیاز است. پلیمریزاسیون دوپامین معمولاً در آب و در

به منظور بررسی اثر پوشش دهی پلی دوپامین بر روی سطوح آکنه ابتدا به روش حرارت دهی در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد و پرس فشاری آکنه کالدنس فیلم های پلیمری تهیه گردید. براساس مطالعات مشابه انجام شده غلظت پلی دوپامین شرایط پلیمریزاسیون و زمان پلیمرش انتخاب شد. ترکیب نهایی در حضور فیلم پلیمر به مدت ۸ ساعت در دمای محیط در اتاق تاریک هم زده شد. سپس نمونه خشک شده و برای آنالیز توسط طیف سنجی FTIR (تبدیل فوریه مادون قرمز) استفاده شد.

مورفولوژی سطح پلیمرها و میزان تشکیل نانوذرات دوپامین با میکروسکوپ لیزری بررسی شد. بدین منظور ابتدا نمونه ها خشک شده و سپس با میکروسکوپ لیزری سه بعدی تصویربرداری انجام شد. میکروسکوپ لیزری سه بعدی LEXT برای تصویربرداری و اندازه گیری سطح نانومتری طراحی شده است. محدوده بزرگنمایی از ۱۰ برابر تا ۱۷۲۸۰ برابر است. خاصیت تر شونده گی با روش زاویه تماس (contact angle) انجام گرفت.

میزان تشکیل بیوفیلم بر روی پلیمرهای اصلاح شده در مقایسه با پلیمرهای اصلاح نشده با استفاده از کشت باکتری *Acinetobacter calcoaceticus* ارزیابی شد. به منظور بررسی عملکرد پوشش دهی پلی دوپامین بر روی سطوح آکنه در بیوراکتور ابتدا آکنه های کالدنس به دو گروه تقسیم و در یک گروه پوشش دهی پلی دوپامین بر روی آکنه های کالدنس انجام گرفت. با توجه به نتایج قسمت اول مطالعه غلظت ۲ mg/L پلی دوپامین در محلول آب و الکل ۵۰ درصد استفاده گردید. با ترازوی دیجیتال ۲ گرم دوپامین هیدروکلرید و تریس بافر با ترازوی دیجیتال اندازه گیری شده و با ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر یا مخلوط آب و

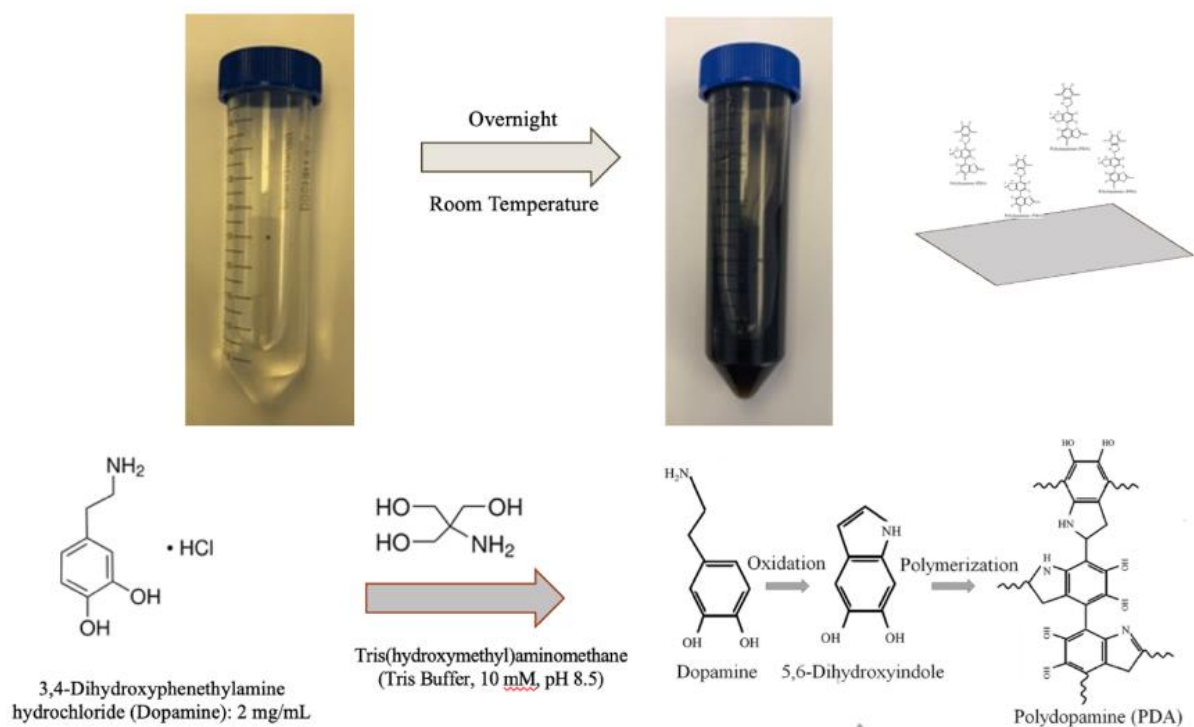
روی سطح را می‌توان با نوع محلول واکنش کنترل کرد. بررسی سطوح نشان می‌دهد که تشکیل ذرات پلی دوپامین بر روی سطح به حضور اتانول در آب وابسته است و پلیمریزاسیون اکسیداتیو دوپامین می‌تواند به شیوه‌ای قابل کنترل‌تر در محلول آب-اتانول ادامه یابد. در محلولی متشکل از آب و اتانول (با نسبت حجمی آب به اتانول ۱:۱) به عنوان حلال، تریس ۰/۶۷ گرم در لیتر و دوپامین با غلظت معین ۲ گرم در لیتر، ذرات یکنواخت پلی دوپامین با اندازه‌های قابل تنظیم را می‌توان به دست آورد.

همانطور که در شکل نشان داده شده است، ذرات پلی دوپامین در حلال آب مخلوط با اتانول به خوبی پراکنده شده و سطح با پوشش دهی یکنواخت به دست می‌آید. بررسی‌ها نشان داد که ذرات پلی دوپامین به صورت یکنواخت‌تری در حضور آب و الکل شکل گرفته‌اند در حالیکه در حضور آب به صورت تجمعات نقطه‌ای شکل گرفته‌اند که این یافته با مطالعات قبلی مطابقت دارد. در مطالعه (Yue و همکاران، ۲۰۱۳) نیز نشان داده شد که اتانول می‌تواند به طور قابل توجهی سرعت پلیمریزاسیون دوپامین را کاهش دهد و اصلاح سطح نانومواد با PDA را در مقایسه با پلیمریزاسیون فاز آب قابل کنترل‌تر کند.

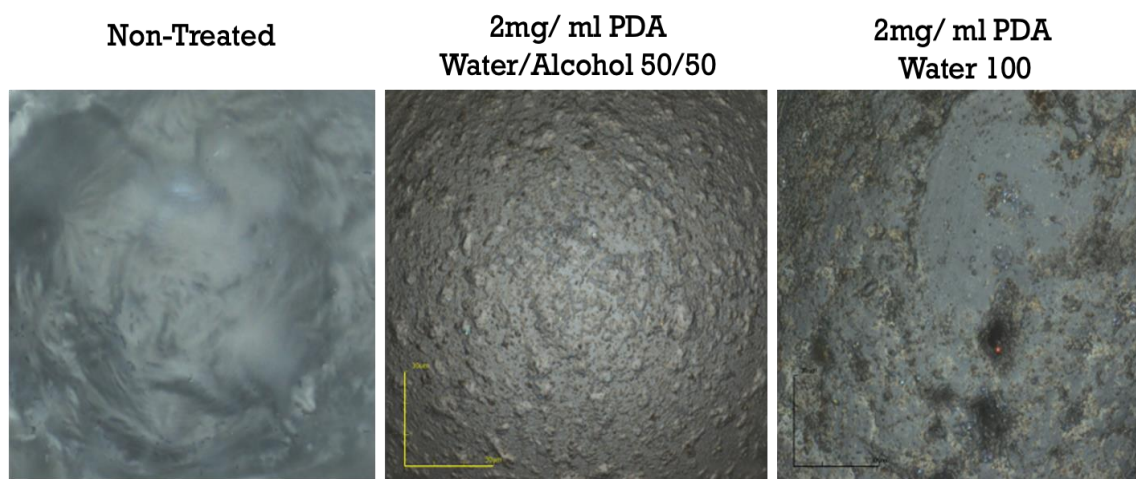
حضور هوا انجام می‌شود و عمدتاً برای اصلاح سطح اجسام از طریق غوطه‌وری استفاده می‌شود. از طریق این فرآیند، دوپامین به طور خود به خود به ترکیبات کینین مربوطه اکسید می‌شود که می‌توانند از طریق واکنش یا مونتاژ سریع پیوند متقابل درون/بین مولکولی به دانه‌های پلی دوپامین آبدوست ماکروسکوپیکی پلیمریزه شوند.

هنگامی که دوپامین پلیمریزه می‌شود، بزرگترین شاخص پیشرفت واکنش، رنگ محلول است. پلی دوپامین به دلیل ویژگی ذاتی نوری به عنوان یک ماده معمولی سیاه تیره شناخته می‌شود. با این حال، رنگ محلول دوپامین در طول سنتز تغییر می‌کند. این تغییر رنگ منعکس کننده مراحل مختلف شیمیایی تشکیل PDA است. سرعت تاریکی محلول می‌تواند نشانه‌ای از سرعت تشکیل پلی دوپامین باشد. با شروع واکنش محلول بلافاصله زرد می‌شود. با پیشرفت واکنش، رنگ زرد تیره‌تر به قهوه‌ای می‌شود. شکل ۲ محلول واکنش را پس از ۲۴ ساعت واکنش نشان می‌دهد.

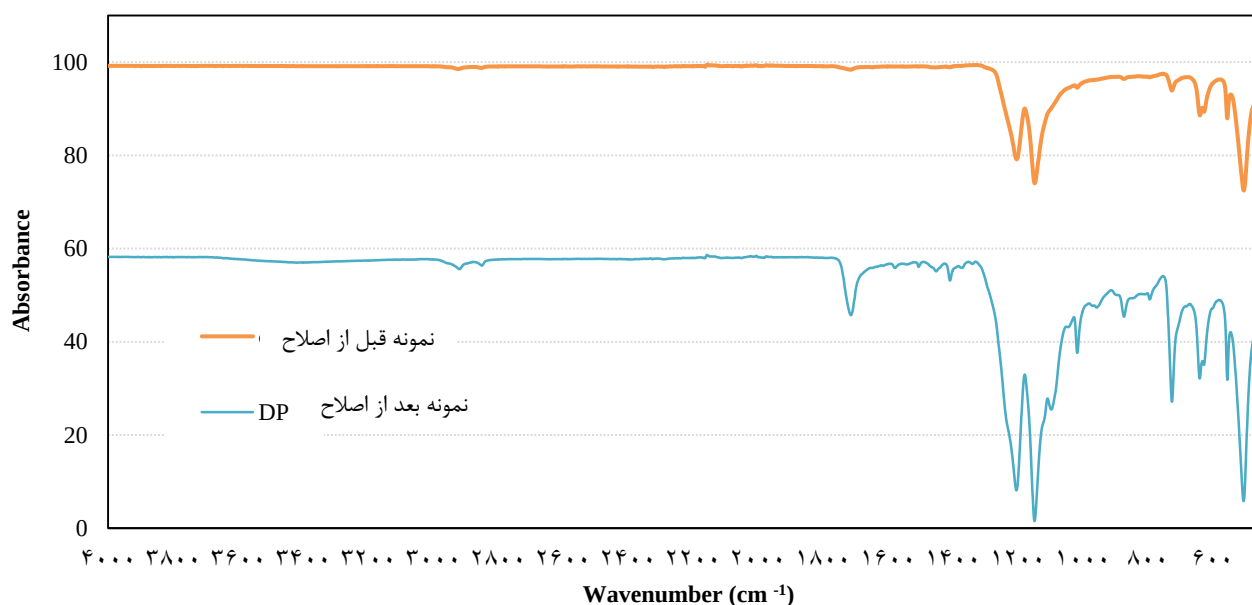
در شکل ۳ تصاویری با بزرگنمایی بالا از سطح پلیمرهای اصلاح شده و اصلاح نشده را نشان می‌دهد که توسط میکروسکوپ اندازه‌گیری لیزری سه بعدی گرفته شده است. همانطور که در شکل مشخص است میزان و نوع پوشش دهی



شکل ۲: مراحل پلیمریزاسیون دوپامین



شکل ۳: انواع پوشش دهی پلی دوپامین با نسبت‌های مختلف آب و الکل

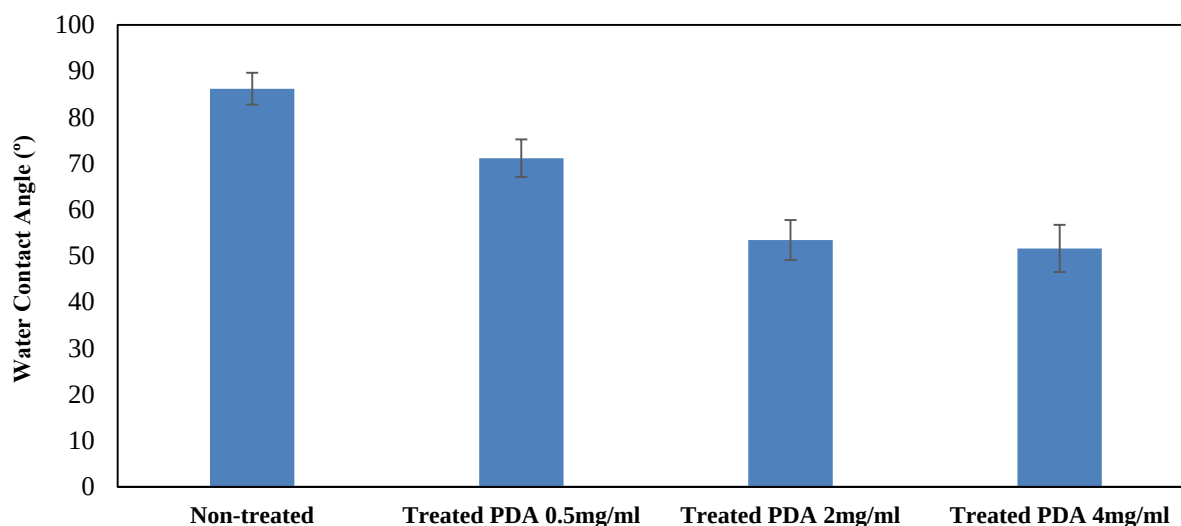


شکل ۴: طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR قبل و پس از اصلاح توسط PDA

اصلاح سطح با پلی دوپامین را می‌توان با افزایش شدت موج بین ۱۶۵۰ و ۱۰۵۰ سانتی متر^{-۱} ارزیابی کرد. موقعیت‌های باند طیفی فاز پلی دوپامین، در این ناحیه با گزارش‌های دیگر مطابقت دارد و مربوط به ساختارهای پیروول، ایندول و کاتکول است (Fredri و همکاران، ۲۰۲۰).

نتایج آزمون آزمون زاویه تماس در تمام نمونه‌های اصلاح شده موید کاهش زاویه تماس آب پس از پوشش دهی با پلی دوپامین بود. شکل ۵ نشان می‌دهد که در غلظت ۰/۵ mg/ml نیز تأثیر معنی‌داری در افزایش آبدوستی وجود دارد، اما هنگامی که غلظت به ۲ mg/ml افزایش یابد، زاویه تماس از ۸۱ درجه به ۵۱

در مقایسه آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR قبل و پس از اصلاح توسط PDA، پس از پوشش دهی اوج جذب ارتعاش خمشی N-H در 1639 cm^{-1} ظاهر شد (شکل ۴). پلیمر پلی دوپامین شامل تعدادی واحد مونومر مختلف با حالت‌های اکسیداسیون مختلف و پیوندهای شیمیایی و فیزیکی است که در شکل‌های مختلف سازماندهی شده‌اند. بنابراین، طیف جذبی آن شبیه گروه‌های عاملی منفرد در ترکیبات تعریف شده شامل نوارهای با تفکیک خوب نیست و اغلب طیف گسترده و بدون ویژگی شناسایی می‌شوند که نشان دهنده مشارکت واحدهای عملکردی مختلف با انرژی‌های جذب نزدیک به یکدیگر است.



شکل ۵: تغییرات زاویه تماس آب در میزان پوشش دهی با غلظت های مختلف پلی دوپامین

زبری بالاتر چسبندگی اولیه جوامع باکتریایی را ایجاد می‌کند و از جدا شدن آنها در هنگام برخورد حامل‌های بیوفیلم معلق با یکدیگر محافظت می‌کند. زبری می‌تواند به طور مستقیم بر سرعت توسعه بیوفیلم، جمعیت میکروارگانیسم‌های به دام افتاده و بافت بیوفیلم تأثیر بگذارد. در نهایت، زبری تا حد زیادی کارایی حذف آلاینده را تعیین می‌کند.

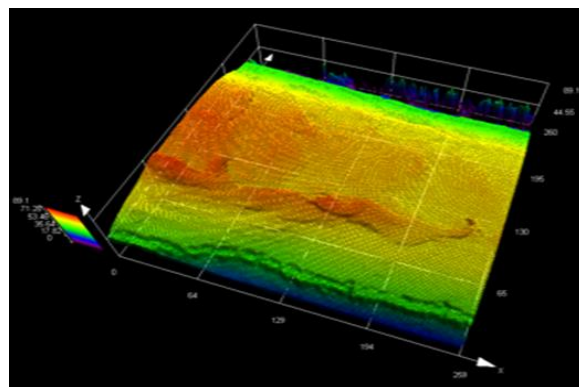
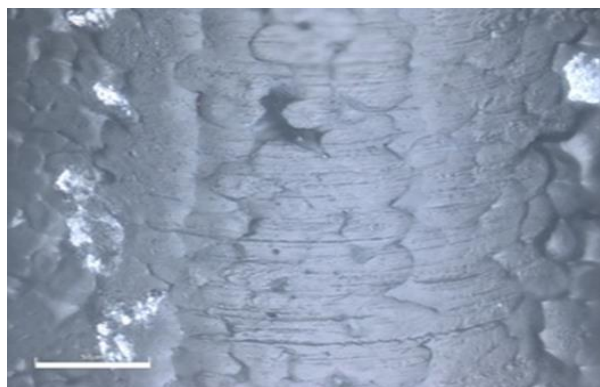
مطالعات قبلی گزارش کرده‌اند که سطوح زبرتر منجر به افزایش چسبندگی و رشد میکروارگانیسم‌ها می‌شود. زبری را می‌توان با طراحی شکل حامل و تغییر در مقیاس ماکروسکوپی بدست داشتن لبه‌ها و تیزی قابل مشاهده در سطح حامل به دست آورد. لبه‌ها می‌توانند زبری را دو برابر برای هر حامل بیوفیلم افزایش دهند. با این حال، این افزایش زبری می‌تواند بر میزان جدا شدن بیوفیلم نیز تأثیر بگذارد (Irankhah همکاران، ۲۰۱۸). به طور کلی، بررسی تحقیقات نشان می‌دهد که هنوز تأثیر زبری سطوح حامل‌های بیوفیلم بر روی عملکرد سیستم راکتور از راه‌اندازی تا عملیات به طور گسترده بررسی نشده است. علیرغم تعداد زیادی از مطالعات که مزایای سطوح زبرتر را برای تثبیت سلولی مهم‌تر تایید کرده‌اند، هوانگ و همکارانش (۲۰۱۳) از محدود مطالعاتی است که اتصال بیشتر سلول‌ها را روی سطوح ناهموار مشاهده نکرد. سایر ویژگی‌های حامل‌های بیوفیلم مانند تر شونده‌گی می‌تواند دافعه بالایی بین سطح حامل و زیست توده معلق را افزایش دهد و با وجود داشتن زبری سطح بالا منجر به رشد ناچیز بیوفیلم شود.

درجه کاهش می‌یابد. هر چند که افزایش بیشتر آن به ۴ mg/ml تأثیر معناداری در کاهش بیشتر زاویه تماس و یا به عبارتی بهبود تر شونده‌گی ندارد. با توجه به بررسی انجام شده پوشش دهی با پلی دوپامین به غلظت ۲ mg/ml به صورت بهینه به ارتقای زیست سازگاری پوشش منجر می‌شود. با توجه به بهبود آب پذیری بالاتر هیدروکلرید دوپامین با غلظت ۲ mg/ml این غلظت برای آزمایشات بعدی انتخاب گردید.

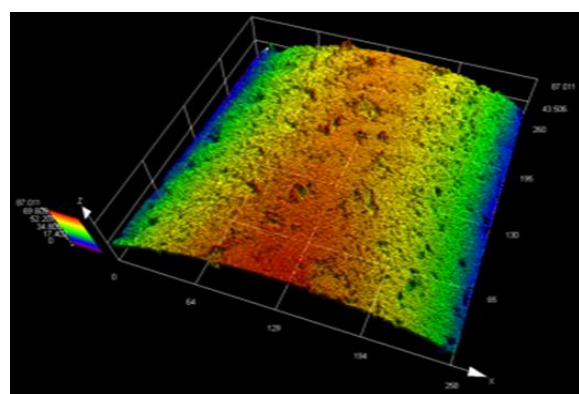
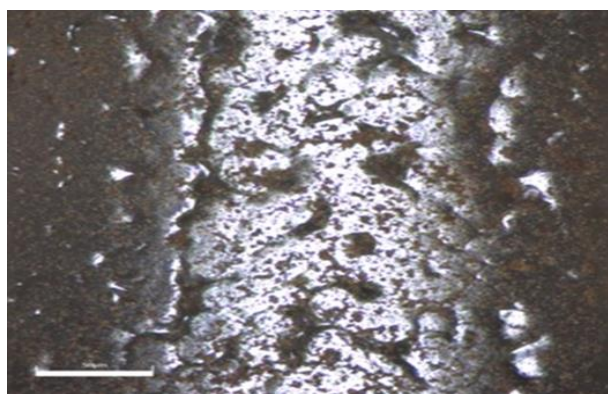
میزان زبری فیلم‌های پوشش دهی شده توسط پلی دوپامین و پوشش دهی نشده با میکروسکوپ لیزری سه بعدی بررسی گردید. شکل ۶ تصاویری با بزرگنمایی بالا از سطح پلیمرهای اصلاح شده و نشده و زبری آنها را نشان می‌دهد که توسط میکروسکوپ اندازه گیری لیزری سه بعدی گرفته شده است.

شکل سطح پلیمرهای تغییر نیافته و همچنین سطح پلیمرهای پوشش دهی شده با غلظت پلی دوپامین ۲ mg/mL در حضور آب و الکل و میزان زبری سطح را نشان می‌دهد. این عکس‌ها دارای مقیاس رنگی استاندارد هستند. نمونه‌های پوشش دهی شده با پلی دوپامین در مقایسه با نمونه تغییر شاخص زبری بالاتری دارند. مقادیر متوسط زبری (R_a : میانگین حسابی انحراف پروفایل زبری) به ترتیب حدود ۰/۲ و ۱/۴۳ میکرومتر اندازه‌گیری شد. زبر بودن سطح پلیمر می‌تواند نقش بسیار مهمی در خواص دیگر مانند زیست سازگاری داشته باشد.

زبری بالا باعث افزایش نرخ بالای چسبندگی و رشد باکتری بر روی سطوح بیوفیلم معلق و ثابت می‌شود. برخلاف سطح صاف،



(الف)



(ب)

شکل ۶: میزان زبری فیلم های آکنه، (الف) پوشش دهی نشده، (ب) پوشش دهی شده با پلی دوپامین با غلظت ۲ mg/mL

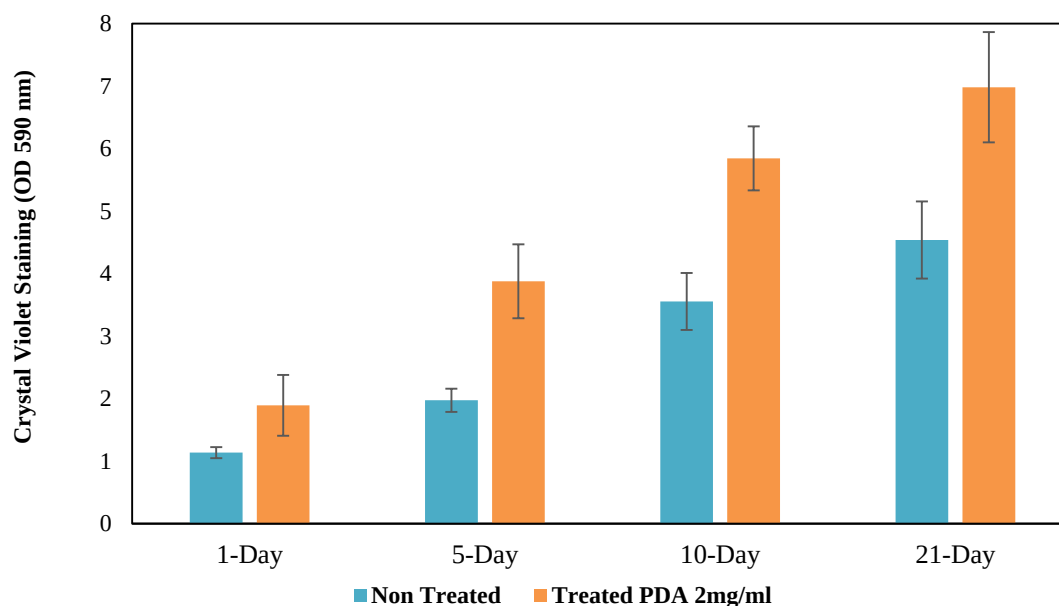
پلی دوپامین به طور معناداری منجر به تشکیل بیوفیلم بیشتر در مقایسه با پلیمر تغییر نیافته پس از ۱، ۵، ۱۰ و ۲۱ روز می شود. بیشترین مقدار تشکیل بیوفیلم مربوط به بیوفیلم تشکیل شده بر روی سطح پلیمر پوشش داده شده با پلی دوپامین پس از ۲۱ روز می باشد و پس از این روز تغییرات نامحسوس بوده است.

پس از ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ روز، بیوفیلم از حامل جدا شده و وزن شد. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است که مقدار زیست توده حامل های کالدنس با پوشش پلی دوپامین و حامل های کالدنس بدون پوشش دهی بعد از گذشت ۷ روز به ترتیب ۱/۹ و ۱/۳ میلی گرم بوده است که نشانگر افزایش رشد بیوفیلم روی کالدنس های پوشش دهی شده در روزهای آغازین است. نتایج نشان داد که میزان تشکیل بیوفیلم روی حامل های کالدنس با پوشش پلی دوپامین و حامل های کالدنس بدون پوشش دهی بعد از گذشت ۲۸ روز به ترتیب ۷/۲ و ۱۰/۶ میلی گرم بوده است که تقریباً یک و نیم برابر بیشتر از حامل های بدون پوشش در روز ۲۸ است. این را می توان به سطح ویژه بزرگتر، آب دوستی و زبری بالاتر و سازگاری بیشتر آکنه های پوشش داده شده با پلی دوپامین نسبت داد که منجر به کوتاه شدن دوره رشد و بلوغ تشکیل بیوفیلم می شود.

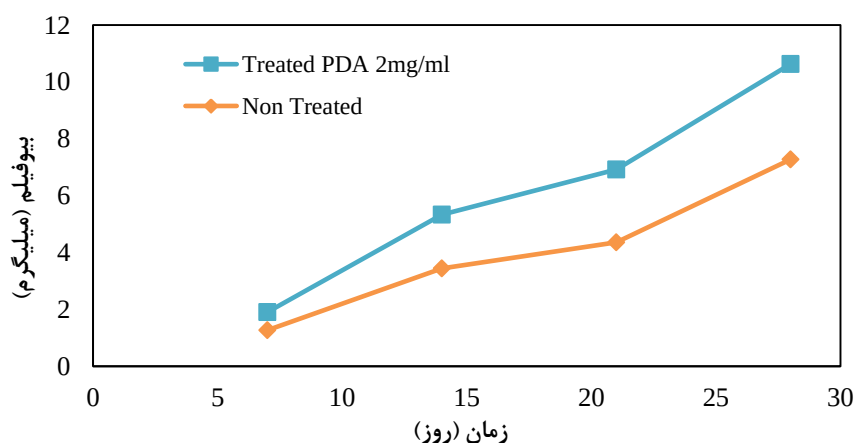
۲-۳- توانایی تشکیل و رشد بیوفیلم توسط باکتری

Acinetobacter calcoaceticus

توانایی تشکیل و رشد بیوفیلم توسط باکتری *Acinetobacter calcoaceticus* روی سطح پلیمرهای پوشش دهی شده با پلی دوپامین در مقایسه با بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که شکل ۷ نشان می دهد تشکیل بیوفیلم توسط باکتری های *Acinetobacter calcoaceticus* بر روی هر دو سطح پلیمری تغییر نیافته و همچنین پوشش دهی شده با پلی دوپامین با گذشت زمان افزایش یافت که نشانگر زیست سازگاری پلیمر قبل و بعد از پوشش دهی می باشد. مطالعه مشابهی، چسبندگی و تشکیل بیوفیلم کشت منفرد و مخلوط چندین باکتری که معمولاً در سیستم های تصفیه فاضلاب یافت می شوند مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داد که *Acinetobacter calcoaceticus* می تواند با سلول های دیگر تجمع کرده و بیوفیلم را در محیط های آبی تشکیل دهد. این سویه که به عنوان باکتری پل کننده شناخته می شود، می تواند به میکروارگانیسم های دیگر کمک کند تا در ساختار بیوفیلم ترکیب شوند. همچنین مقایسه میزان تشکیل بیوفیلم بر روی سطوح پلیمری تغییر نیافته و همچنین پوشش دهی شده با پلی دوپامین نشان داد که پوشش سطح پلیمری با



شکل ۷: تشکیل بیوفیلم توسط باکتری های *Acinetobacter calcoaceticus*

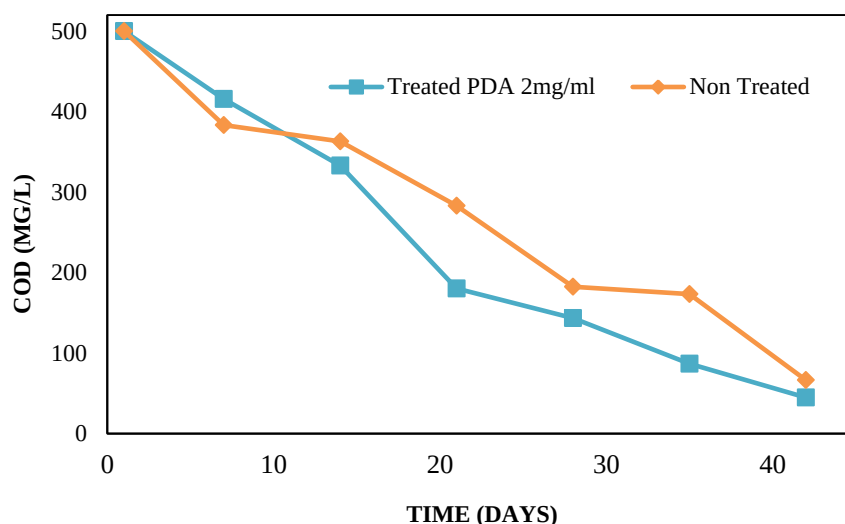


شکل ۸: میزان تشکیل بیوفیلم روی هر کدام از آکنه های بدون پوشش دهی و با پوشش دهی پلی دوپامین

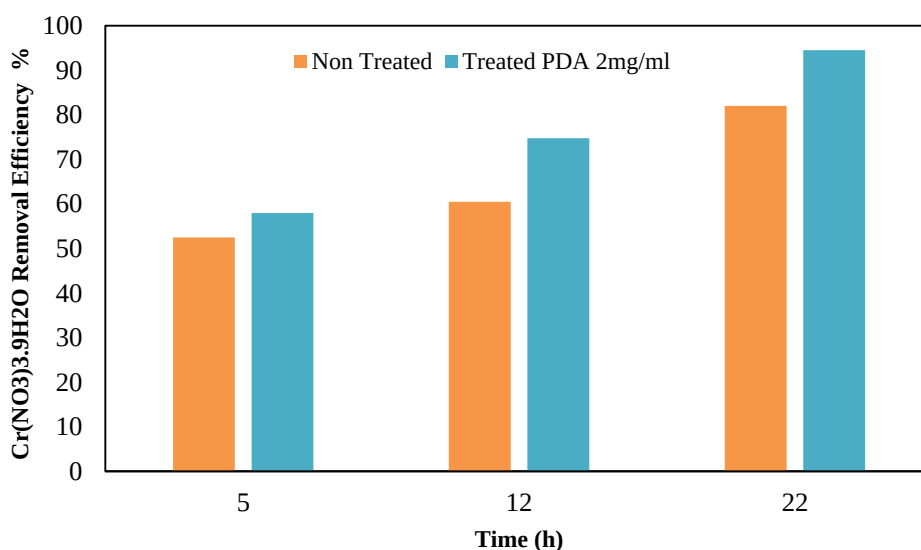
۴۵ میلی گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. همچنین در راکتورهای حاوی آکنه‌های بدون پوشش‌دهی در زمان ماند ۸ ساعت میزان COD در روزهای ۲۸، ۳۵ و ۴۲ روز به ترتیب ۱۷۳، ۱۸۲ و ۶۶ اندازه‌گیری شد. میزان حذف COD در زمان ماند ۸ ساعت بعد از گذشت حدود ۴۵ روز از شروع راهبری به صورت پیوسته به میزان ۹۰ درصد رسیده است که برای آکنه‌های پوشش داده شده با پلی دوپامین با سرعت بیشتری می باشد. مقایسه این تحقیق با فرایند لجن فعال متعارف نشان داد که برای حذف کروم از فاضلاب دباغی راندامان حذف COD از ۸۵ تا ۹۰ درصد در پایان ۷/۵ ساعت قابل دستیابی است (Goswami و Mazumder, ۲۰۱۵).

۳-۳- بررسی تغییرات COD در راه اندازی راکتور

تغییرات COD در هنگام راه‌اندازی به صورت پیوسته و بعد از وارد کردن COD به اندازه ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، اندازه‌گیری شده است. در روزهای آغازین آزمایش تغییرات COD در دو راکتور مورد نظر تفاوت چشمگیری نداشت. در روز ۲۱ میزان COD در زمان ماند ۸ ساعت در راکتورهای حاوی آکنه‌های پوشش‌دهی شده پلی دوپامین و بدون پوشش‌دهی مطابق شکل به ترتیب ۱۸۰ و ۲۸۳ میلی گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد (شکل ۹). در راکتورهای حاوی آکنه‌های پوشش‌دهی شده پلی دوپامین در زمان ماند ۸ ساعت میزان COD در روزهای ۲۸، ۳۵ و ۴۲ روز به ترتیب ۱۳۳/۵، ۸۶ و



شکل ۹: تغییرات COD در هرکدام از راکتورهای بدون پوشش دهی و با پوشش دهی پلی دوپامین



شکل ۱۰: میزان حذف کروم در هرکدام از راکتورهای بدون پوشش دهی و با پوشش دهی پلی دوپامین

در این مطالعه دارای راندمان بالایی بوده و برای حذف بیولوژیکی کروم در این شرایط مناسب است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، از روش پوشش دهی پلی دوپامین برای ساخت آکنه های سیستم راکتور بیوفیلیم با بستر متحرک استفاده شد. با نظارت بر چرخه رشد بیوفیلیم، مشخص شد که بیوفیلیم روی آکنه های پوشش دهی شده در مقدار زیست توده حامل های کالدنس با پوشش پلی دوپامین ۱۱ میلی گرم بود که حدود یک و نیم برابر بیشتر از حامل های بدون پوشش در روز ۲۸ ام بود. این را می توان

۳-۴- بررسی تغییرات حذف کروم در راه اندازی راکتور

برای ارزیابی عملکرد سیستم در حذف فلزات سنگین، محلول های کروم حاوی غلظت ورودی ۵۰ میلی گرم در لیتر با COD ثابت به سیستم اضافه شد. بررسی راندمان حذف کروم در دو راکتور حاوی آکنه های پوشش دهی شده و پوشش دهی نشده در زمان های ۵، ۱۲ و ۲۲ ساعت انجام شده است. همانطور که در شکل ۱۰ ملاحظه می شود، حداکثر راندمان حذف کروم توسط سیستم و برای آکنه های پوشش داده شده با پلی دوپامین ۹۴/۵ درصد و برای آکنه های پوشش داده نشده ۸۲/۱ درصد به دست آمد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که سیستم بیوفیلیم مورد استفاده

غلظت 0.5 mg/ml نیز تأثیر معنی‌داری در افزایش آبدوستی دارد، اما هنگامی که غلظت به 2 mg/ml افزایش یابد، زاویه تماس از 81° درجه به 51° درجه کاهش می‌یابد. در تمام نمونه‌ها شاهد کاهش زاویه تماس آب پس از پوشش‌دهی با پلی دوپامین هستیم. بررسی نقش زبری و سایر ویژگی‌های فیزیکی علاوه بر ترشوندگی در دستیابی به تصفیه موثر فاضلاب ضروری است. در نهایت، محققان باید مکانیسمی را بررسی کنند که با استفاده از سطوح آبدوست و ناهموار گروه‌های خاصی از میکروب‌ها را بی حرکت می‌کند تا موجب تکامل بهتر بیوفیلم شود.

میزان حذف COD برای آکنه‌های پوشش‌دهی پلی دوپامین و آکنه‌های پوشش‌دهی نشده در زمان ماند ۸ ساعت بعد از گذشت حدود ۴۵ روز از شروع راهبری به صورت پیوسته به ترتیب به میزان ۹۰ و ۸۰ درصد رسیده است که برای آکنه‌های پوشش داده شده با پلی دوپامین با سرعت بیشتری می‌باشد. بررسی راندمان حذف کرمیوم در دو راکتور حاوی آکنه‌های پوشش‌دهی شده و پوشش دهی نشده نشان داد که حداکثر راندمان حذف کروم برای آکنه‌های پوشش داده شده با پلی دوپامین در زمان ۲۲ ساعت $94/51\%$ درصد و برای آکنه‌های پوشش داده نشده $82/1\%$ درصد به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که هزینه کم و تسهیل فرآیند پوشش‌دهی پلی دوپامین برای تشکیل ذرات ریز پلی دوپامین روی آکنه‌های MMBR، یک استراتژی خوب برای ساخت آکنه‌های زیستی برای تصفیه فاضلاب ارائه می‌کند.

به سطح ویژه بزرگتر، آب دوستی و زبری بالاتر و سازگاری بیشتر آکنه‌های پوشش داده شده با پلی دوپامین نسبت داد که منجر به کوتاه شدن دوره رشد و بلوغ تشکیل بیوفیلم می‌شود. میزان تشکیل بیوفیلم روی آکنه‌های پوشش دهی پلی دوپامین بیشتر از آکنه‌های بدون پوشش‌دهی بود که نشان می‌دهد زیست فعالی بیوفیلم متصل روی آکنه‌های پوشش‌دهی پلی دوپامین بالاتر است.

حامل‌های بیوفیلم ایده‌آل که با سطوح ناهموار با ترشوندگی مناسب مشخص می‌شوند، چسبندگی اولیه عالی جوامع باکتریایی را ایجاد می‌کنند و همچنین مانع از جدا شدن ناخواسته بیوفیلم از حامل می‌شود. اگر زبری آکنه ناکافی باشد و محدوده ترشوندگی حامل نزدیک به زیست توده باشد، عملکرد کلی سیستم به طور قابل توجهی بی ثبات می‌شود، راه اندازی راکتور کندتر می‌شود و تجمع بیوفیلم کاهش می‌یابد.

ترشوندگی در دو نوع، آبگریزی و آب دوستی، باید به طور سیستماتیک برای حامل‌های بیوفیلم تعیین شود. اگر سطح بیش از حد آبگریز یا آب دوست باشد، حتی می‌تواند سلول‌های مرده را جذب کند. علاوه بر این، سلول‌های تثبیت‌شده و EPS آن‌ها می‌توانند بر خاصیت آبگریز/آب دوست سطح حامل تأثیر بگذارند و بر سرعت اتصال و ویژگی‌های رشد بعدی تأثیر بگذارند.

ترشوندگی سطح یا آبدوستی پلیمر اساساً در هر کاربرد آن پلیمر نقش مهمی ایفا می‌کند زیرا نحوه تعامل سطح با محیط را تعیین می‌کند. آکنه‌های پوشش‌دهی پلی دوپامین نشان می‌دهد که

References

- Calderón, K., Martín-Pascual, J., Poyatos, J. M., Rodelas, B., González-Martínez, A. and González-López, J. 2012. Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions. *Bioresource technology*, 121: 119-126.
- Chu, L., Wang, J., Quan, F., Xing, X.H., Tang, L. and Zhang, C. 2014. Modification of polyurethane foam carriers and application in a moving bed biofilm reactor. *Process Biochemistry*, 49: 1979-1982.
- Delnavaz, M., Ayati, B. and Ganjidoust, H. 2008. Biodegradation of aromatic amine compounds using moving bed biofilm reactors. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 5(4): 243-250.
- Deng, L., Guo, W., Ngo, H.H., Zhang, X., Wang, X.C. and Zhang, Q. 2016. New functional biocarriers for enhancing the performance of a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor system. *Bioresource Technology*, 208: 87-93.
- Dreyer, D. R., Miller, D.J., Freeman, B. D., Paul, D.R. and C. W. Bielawski. 2012. Elucidating the structure of poly (dopamine). *Langmuir*, 28(15): 6428-6435.
- Fredi, G., Simon, F., Sychev, D., Melnyk, I., Janke, A., Scheffler, C. and Zimmerer, C. 2020. Bioinspired polydopamine coating as an adhesion enhancer between paraffin microcapsules and an epoxy matrix. *Acs Omega*, 5(31): 19639-19653.
- Goswami, S. and Mazumder, D. Comparative study between activated sludge process (ASP) and moving bed bioreactor (MBBR) for treating composite chrome tannery wastewater, *International Conference on Advances in Bioprocess Engineering and Technology*, 2016.
- Hong, S., Na, Y.S., Choi, S., Song, I.T., Kim, W.Y. and H. Lee, 2012. Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine

- formation. *Advanced Functional Materials*, 22(22): 4711–4717.
- Irankhah, S., Abdi Ali, A., Reza Soudi, M., Gharavi, S., and Ayati, B. 2018. Highly efficient phenol degradation in a batch moving bed biofilm reactor: benefiting from biofilm-enhancing bacteria. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 34: 1-13.
- Kang, S.M. Park, S. Kim, D. Park, S.Y. Ruoff, R.S. and Lee, H. 2011. Simultaneous Reduction and Surface Functionalization of Graphene Oxide by Mussel-Inspired Chemistry, *Advanced Functional Materials*, 21(1): 108–112.
- Kang, S.M., Hwang, N.S., Yeom, J., Park, S.Y. Messersmith, P.B., Choi, I.S., Langer, R., Anderson, D.G. and Lee, H. 2012. One-step multipurpose surface functionalization by adhesive catecholamine,” *Advanced Functional Materials*, 22(14): 2949–2955.
- LaVoie, M.J. Ostaszewski, B.L. Weihofen, A. Schlossmacher, M.G. and Selkoe, D.J. 2005. Dopamine covalently modifies and functionally inactivates parkin. *Nat Med*, 11(11): 1214-1221.
- Metcalf, L., Eddy, H. P. 2003. *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*.
- Odegaard, H., Rusten, B. and Westrum, T. 1994. A new moving bed biofilm reactor -Applications and results. *Water Science and Technology*, 29(10/11): 157-165.
- Shore, J. L., M’Coy, W. S., Gunsch, C. K. and Deshusses, M. A. 2012. Application of a moving bed biofilm reactor for tertiary ammonia treatment in high temperature industrial wastewater. *Bioresource technology*, 112: 51-60.
- Wu, Y., Niu, J., Yuan, X., Liu, Y., Zhai, S. and Zhao, Y. 2023. Polydopamine and calcium functionalized fiber carrier for enhancing microbial attachment and Cr(VI) resistance. *Science of The Total Environment*, 903: 166626.
- Yue, Q., Wang, M., Sun, Z., Wang, C., Wang, C., Deng, Y. and Zhao, D. 2013. A versatile ethanol-mediated polymerization of dopamine for efficient surface modification and the construction of functional core-shell nanostructures. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(44): 6085-6093.
- Zhang, X., Zhou, X., Ni, H., Rong, X., Zhang, Q. and Xiao, X. 2018. Surface modification of basalt fiber with organic/inorganic composites for biofilm carrier used in wastewater treatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 6: 2596–2602.
- Zhao, J., Feng, L., Dai, J., Yang, G. and Mu, J. 2017. Characteristics of nitrogen removal and microbial community in biofilm system via combination of pretreated lignocellulosic carriers. *Biodegradation*, 28: 337–349.