

حذف رنگ‌های اسید رد ۱۸ و راکتیو بلک ۵ از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی آزولا فلیکولونیدس: مطالعه سینتیکی

*مهدی شیرزاد سبینی (PhD Candidate)^۱ - سودا فلاح (MSc)^۲ - سما تجسسی (BS)^۱

^۱نویسنده مسؤول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

پست الکترونیک: mshirzadsiboni@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۰۷/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۲۱

چکیده

مقدمه: یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف از جمله نساجی وجود دارد، وجود رنگ‌هاست که برای انسان و محیط زیست، آلودگی ایجاد کرده است. تعدادی از روش‌ها شامل فلوکولاسیون و گواگولاسیون، ترسیب شیمیایی و ازن‌زنی برای تصفیه فاضلاب رنگی استفاده شده است. این فرآیندها محدودیت‌هایی شامل هزینه بالا، تشکیل محصولات جانبی خطرناک و تجهیزات انرژی گران دارند.

هدف: هدف از این بررسی، کارایی حذف رنگ‌های اسید رد ۱۸ و راکتیو بلک ۵ از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی آزولا فلیکولونیدس، به عنوان یک جاذب ارزان و مناسب در سیستم ناپیوسته بود.

مواد و روش‌ها: این تحقیق، یک نوع مطالعه بنیادی-کاربردی بود. ابتدا تثبیت رنگ آزولا فلیکولونیدس با اسید سولفوریک ۰/۰۱ مولار در نسبت ۱:۱ (آزولا: اسید) در دمای ۲۵°C بعد از ۵ ساعت انجام شد. بعد از آن، با تغییر دادن غلظت اولیه رنگ‌ها و ثابت نگه داشتن بقیه عوامل موثر، زمان تعادل به دست آمد که برای هر دو رنگ برابر با ۱۲۰ دقیقه بود. سپس تاثیر pH، غلظت اولیه رنگ‌ها، مقدار اولیه جاذب بعد از زمان تعادل بررسی گردید. غلظت رنگ‌های اسید رد ۱۸ و راکتیو بلک ۵ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، به ترتیب در طول موج ۵۹۸ و ۵۰۶ تعیین گردید.

نتایج: نتایج مشخص ساخت که با افزایش زمان تماس از ۵ به ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف به ترتیب از ۱۷/۴۵٪ به ۵۹/۵۳٪ برای راکتیو بلک ۵ و از ۷۵/۴٪ به ۹۰/۴۵٪ برای اسید رد ۱۸ در شرایط ثابت افزایش یافت. هم‌چنین مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه رنگ‌ها و مقدار اولیه جاذب کارایی حذف به ترتیب کاهش و افزایش یافت. با افزایش pH از ۲ به ۱۲ کارایی حذف برای راکتیو بلک ۵ از ۷۰/۵۸٪ به ۱۰/۶۵٪ و برای اسید رد ۱۸ از ۹۷/۲۴٪ به ۲۸/۹۸٪ کاهش یافت. نتایج مشخص ساخت که سینتیک فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دو ((R²=۰/۹۸)) و اسید رد ۱۸ ((R²=۰/۹۹۹)) بهتر پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری: به‌طور کلی، نتایج نشان داد که می‌توان از آزولا فلیکولونیدس، به عنوان یک روش سریع و موثر در حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی استفاده کرد. هم‌چنین، در شرایط ثابت، کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۸ ۲۰٪ بیشتر از راکتیو بلک ۵ بود.

کلید واژه‌ها: اسید قرمز-۱۸ / تصفیه / جذب سطحی / حرکت شناسی / ریمازل بلک-B

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره بیست و دوم، ویژه‌نامه بهداشت محیط، صفحات: ۵۰-۴۲

مقدمه

سال تخمین زده می‌شود که با این میزان مصرف، سالیانه ۱۰۰۰ تن از رنگ مصرفی وارد پساب این صنایع می‌گردد. با تخلیه ترکیب‌های رنگی در آب‌های پذیرنده، میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) آب نیز افزایش می‌یابد (۳ و ۲). رنگ‌ها هم‌چنین سبب ممانعت از انتقال کامل نور به داخل آب شده، در نتیجه موجب کاهش عمل فتوسنتز و متعاقب آن، کاهش اکسیژن محلول در آب می‌شوند. علاوه بر آن، اکثر رنگ‌های مصرفی صنایع نساجی، منشأ آلی داشته که می‌تواند سمی و سرطان‌زا باشد (۳). ترکیب‌های آلی تولیدکننده رنگ‌های حقیقی باعث بروز مشکلاتی می‌شوند. این ترکیب

یکی از مهم‌ترین عوامل آلوده‌کننده محیط زیست، فاضلاب‌های صنعتی است که تفاوت ماهیت و تنوع مواد شیمیایی به‌کار گرفته شده در فرایندهای صنعتی، تصفیه آن را پیچیده می‌سازد (۱). از جمله این صنایع، صنعت نساجی است که به علت استفاده از طیف وسیعی از مواد اسیدی، قلیایی، اکسیدکننده، احیاکننده، شوینده و انواع مواد تکمیلی و رنگ‌ها، دارای پسابی با ویژگی‌های متفاوت است (۱). به‌طور معمول، پساب صنایع نساجی حاوی رنگ، دما، COD، BOD و جامدات محلول بالا و در مواقعی قلیائیت و دمای زیاد است. مصرف رنگ در صنایع نساجی دنیا، بیش از ده هزار تن در

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

ظرفیت پذیرش غلظت‌های بالایی از مواد آلی را دارند، بدون آن که علایم مسمومیت را از خود بروز دهند. گیاهان می‌توانند مواد شیمیایی را به سرعت جذب و به موادی با سمیت کمتر تبدیل کنند. ده‌ها سال است که از آزولا به واسطه قابلیت تثبیت ازت، در مزارع برنج (به خصوص در چین و کشورهای جنوب شرقی آسیا) به عنوان کود سبز استفاده می‌شود. با این هدف، آزولا از دو دهه اخیر وارد ایران و در واقع، شالیزارهای گیلان شد. در این میان، رشد بی‌رویه و کنترل نشده آزولا می‌تواند مشکلات زیادی را برای اکوسیستم به بار آورد. گیاه آزولا هر چند که بومی ایران نیست، ولی به دلیل رشد گسترده به خصوص در محیط‌های آبی، قابل استفاده در رفع آلودگی از پساب است. عامل اصلی جذب آلاینده‌ها در گیاهان از جمله آزولا، گروه‌های کربوکسیل در پکتین دیواره سلولی است که تبدیل گروه‌های متوکسیل به کربوکسیل در اثر هیدرولیز و افزایش گروه‌های پل‌ساز در میزان جذب موثرند (۱۵۰-۱۲). گیاه آزولا، گونه‌ای مهاجم و بومی استان گیلان است که به طور فراوان در تالاب انزلی رشد می‌کند؛ ارزان و به آسانی در دسترس است. تیره آزولای مورد استفاده، آزولا فیلیکولوئیدس است که جهت رنگ‌بری از پساب‌های حاوی مواد رنگ‌زای آلی اسیدی استفاده شده است. هم‌چنین استفاده از گیاه آزولا، که در نواحی شمالی کشور (بیشتر استان گیلان)، به عنوان یک گیاه مزاحم و آفت شناخته می‌شود، برای رفع آلودگی از پساب‌های صنعتی می‌تواند کاربردی مفید برای محیط زیست داشته باشد؛ زیرا که آزولا مشکلات زیست محیطی فراوانی را به همراه دارد. استفاده از آن، به عنوان جاذب، نه تنها به کاهش آلودگی آب کمک می‌کند، بلکه در کاهش اثرات این گونه در ناحیه نیز موثر است.

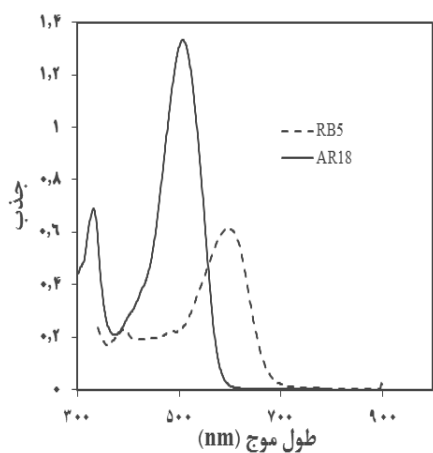
هدف از این مطالعه، حذف رنگ‌های آنیونی راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸ از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی آزولا فیلیکولوئیدس، به عنوان جاذب ارزان قیمت غیرسمی، طبیعی، قابل دسترس، تجزیه‌پذیر از نظر زیستی، قابل دفع بودن از طریق سوزاندن و ایجاد انرژی گرمایی سلولزی با سرعت جذب بالا بود. هم‌چنین متغیر اساسی مؤثر در انجام این فرآیند، تغییر غلظت رنگ‌های ورودی، تغییر pH، تغییر

با کلر موجود در آب واکنش داده و سبب افزایش کلر مورد نیاز و نهایتاً کاهش تاثیر کلر، به عنوان ضدعفونی کننده می‌شوند. از طرف دیگر، ترکیب‌های آلی تولیدکننده رنگ با کلر، ترکیب‌های کلردار مختلفی نظیر فنل‌ها را ایجاد می‌کند که منجر به تولید بو و مزه قابل اعتراض می‌شود علاوه بر این، بعضی از این ترکیب‌های سرطان‌زا هستند. فاضلاب رنگی و سایر پساب‌های حاصل از این صنایع، مشکلات متعددی از نظر بهره‌برداری از تصفیه خانه‌های فاضلاب به وجود می‌آورند؛ این مشکلات، شامل ایجاد کف و رنگ‌های پایدار، افزایش pH، دما و فلزات سنگین است (۷-۴). با در نظر گرفتن استانداردهای موجود جهت تخلیه پساب به داخل آب‌های پذیرنده و توجه به مشکلاتی که در کاربرد روش‌های متداول جهت جداسازی رنگ وجود دارد، انتخاب روش مناسب که بتواند کارایی بالایی جهت حذف رنگ داشته باشد، ضروری به نظر می‌رسد. تاکنون، روش‌های متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جهت حذف رنگ از پساب صنعتی به کار گرفته شده‌اند. روش‌های فیزیکی معمولاً به دلیل ماهیت کلئیدی بعضی از رنگ‌ها کارایی کمی دارند. از روش‌های فیزیکی متداول می‌توان به جذب سطحی توسط کربن فعال، پیت، کیتوزان و فرآیندهای غشایی اشاره کرد (۴ و ۸). روش جذب کربن فعال از نظر احیای کربن فعال و نداشتن کارایی مناسب برای حذف تمام رنگ‌ها و هزینه بالای آن، توجیه اقتصادی ندارد. روش‌های غشایی نیز دارای هزینه عملیاتی بالا دارند و پاک‌سازی مجدد غشا، یکی از مشکلات اصلی است. از جمله روش‌های بیولوژیکی مورد استفاده می‌توان به روش‌های هوازی مانند لجن فعال، صافی چکنده و روش‌های بی‌هوازی اشاره نمود. روش‌های شیمیایی متداول حذف رنگ شامل انعقاد، اکسیداسیون، الکتروشیمیایی و تعویض یون است. در روش انعقاد، مشکل دفع لجن شیمیایی و حذف کم رنگینه‌های محلول وجود دارد و روش‌های الکتروشیمیایی باعث افزایش سختی و هدایت الکتریکی پساب می‌شوند. دفع لجن شیمیایی و کاهش اندک COD از معایب این روش است (۶-۴ و ۱۱-۹).

گیاه‌پالایی یکی از روش‌های طبیعی است که امروزه به منظور رفع آلودگی از محیط‌های آلوده استفاده می‌شود. گیاهان

شود. بعد از خشک شدن، با الک ASTM مش آزولا تعیین گردید. در این مطالعه، مش آزولا ثابت و برابر با ۷۰ تعیین گردید.

تهیه محلول استوک رنگ: طیف جذب، مشخصات و فرمول شیمیایی رنگ‌ها به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۱ آورده شده است. محلول استوک رنگ‌های اسید رد ۱۸ و راکتیو بلک ۵ (۱۰۰۰ mg/L) با استفاده از حل کردن ۱ g/l از هر رنگ در آب بدون یون تهیه شد. سپس محلول‌های استاندارد تعیین شده برای آزمایش‌ها با استفاده از رقیق کردن محلول استوک تهیه گردید. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال استفاده شد.



شکل ۱. طیف جذب رنگ‌های مورد مطالعه

جدول ۱. مشخصات رنگ‌های مورد مطالعه (۳ و ۱۰)

Color index name	Reactive Blue 5
Chemical structure	
Molecular formula	$C_{26}H_{21}Na_4N_5O_{19}S_6$
λ_{max} (nm)	598
M_w (g mol ⁻¹)	991.8
Color index name	Acid Red 18
Chemical structure	
Molecular formula	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
λ_{max} (nm)	506
M_w (g mol ⁻¹)	604.47

غلظت جاذب و زمان مواجهه بررسی شد.

هم‌چنین مدل‌های سینتیکی با سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو نیز مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

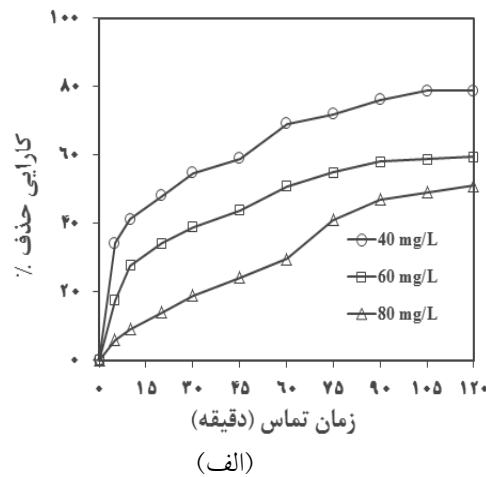
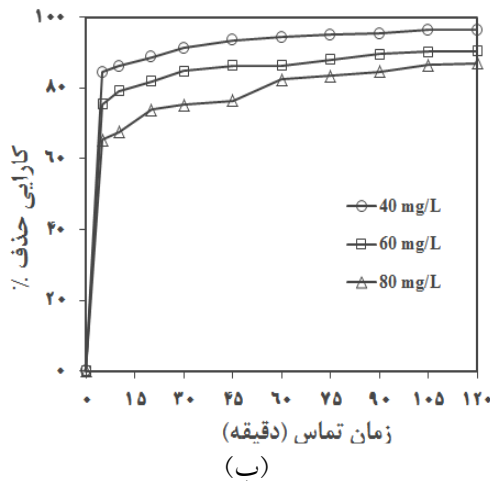
این مطالعه، یک مطالعه بنیادی-کاربردی بود که در سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان انجام گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده نیز از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. به طور کلی، مراحل تحقیق در زیر شرح داده شده است.

تهیه نمونه‌ی آزولا فیلکولوئیدس: آزولا فیلکولوئیدس از تالاب انزلی در استان گیلان تهیه شد. پس از تهیه آزولا، ابتدا برای برطرف ساختن گرد و غبار و دیگر ذرات و ناخالصی‌ها، آزولا با آب مقطر شسته، در دستگاه آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. سپس در دسیکاتور قرار گرفت تا رطوبت آن کاملاً گرفته شود. پس از خشک شدن، آزولا با اسید سولفوریک ۰/۰۱ نرمال به نسبت ۱:۱ (وزنی: حجمی) مخلوط شد و در آون، در دمای ۲۵۰°C به مدت ۵ ساعت گذاشته شد و در ادامه، برای حذف اسید سولفوریک، با آب مقطر چند بار شسته شد. سپس در آون، در دمای ۱۰۵ °C به مدت ۲۴ ساعت گذاشته شد تا خشک

روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۱۶).

نتایج

تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف رنگ‌ها: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در زمان تماس از ۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه در pH خود نمونه اصلی - که به ترتیب برای غلظت ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر برای راکتیو بلک ۵ برابر با ۴/۵، ۴/۲۱ و ۴/۳۴ و برای اسید رد ۱۸ برابر با ۴/۶۸، ۵/۵۳ و ۴/۶۲ بود - در شرایط ثابت مقدار ماده جذب ۱/۲ و غلظت اولیه رنگ‌ها برابر با (۴۰، ۶۰، ۸۰ mg/L) بررسی گردید. شکل ۲ تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف راکتیو بلک ۵ (الف) و اسید رد ۱۸ (ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، وقتی زمان تماس از ۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه افزایش می‌یابد، کارایی حذف در غلظت اولیه برابر با ۶۰ mg/L برای راکتیو بلک ۵ از ۱۷/۴۵٪ به ۵۹/۵۳٪ و برای اسید رد ۱۸ از ۷۵/۴ به ۹۰/۴۵٪ افزایش می‌یابد. بنابراین، زمان تعادل در سیستم مورد مطالعه در حذف هر دو رنگ برابر با ۱۲۰ دقیقه تعیین گردید.

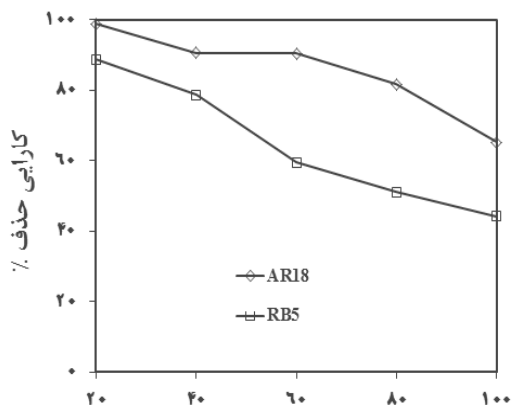


شکل ۲. تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف (الف) راکتیو بلک ۵ (ب) اسید رد ۱۸ (مقدار ماده جذب ۱/۲ g/100CC)

رنگ‌ها برابر با ۶۰ mg/L و مقدار ماده جذب ۶۰ gr/100CC ۱/۲ به مدت ۲ ساعت مخلوط شد و در نهایت، غلظت باقی‌مانده رنگ‌ها به روش اسپکتروفتومتری تعیین گردید.

مطالعات جذب در سیستم ناپیوسته: عوامل موثر بر انجام فرآیندهای مورد مطالعه، شامل زمان ماند (۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲) مقدار اولیه آزولافیلکولوئیدس (۴/۰، ۰/۸، ۱/۲، ۱/۶، ۲ گرم در ۱۰۰ سی‌سی)، غلظت اولیه رنگ‌ها (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و سایز ذرات (۷۰ مش) است که در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا زمان تعادل در شرایط (pH) خود نمونه و دوز جذب برابر با ۱/۲ گرم در ۱۰۰ سی‌سی و غلظت رنگ‌ها برابر با ۶۰ میلی‌گرم در لیتر) تعیین گردید که برابر با ۱۲۰ دقیقه بود. بعد از تعیین زمان تعادل، تأثیر کلیه متغیرها بررسی شد (در هر آزمایش ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه با غلظت مشخص از محلول رنگ‌ها با pH مشخص و دوز جذب مشخص در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ در میکسر با ۱۶۰ دور در دقیقه به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه مخلوط شد). سپس برای حذف آزولافیلکولوئیدس، نمونه ابتدا با کاغذ صافی فیلتر شد و غلظت باقیمانده رنگ راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS Shimadzo-1700, Japan) به ترتیب، در طول موج ۵۹۸ و ۵۰۶ نانومتر تعیین گردید. کلیه روش‌های مورد استفاده بر اساس کتاب

تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ‌ها: در این مطالعه، محلول‌های مورد نظر با pHهای اولیه ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۲ از محلول استوک ساخته شد. سپس نمونه‌های مورد نظر در غلظت ثابت



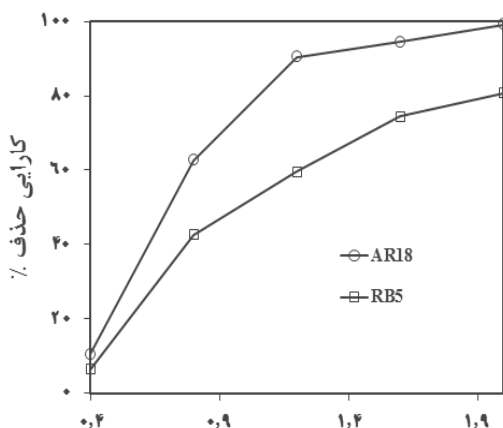
غلظت اولیه رنگ mg/L

شکل ۴. تاثیر تغییر غلظت اولیه رنگها بر روی کارایی حذف (pH = 2)

مقدار ماده جاذب gr/100CC ۱/۲، زمان تماس (۱۲۰ min)

تاثیر مقدار ماده جاذب بر روی کارایی حذف رنگها: تاثیر

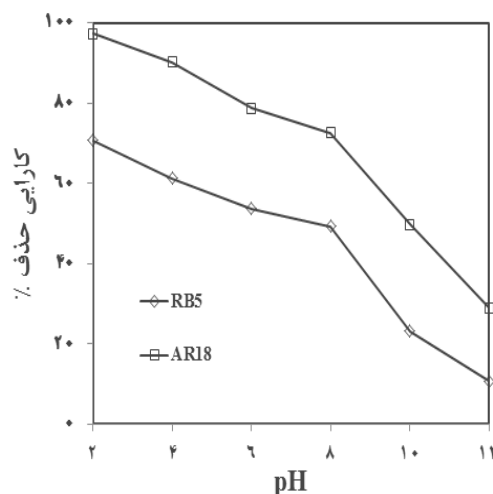
دوز جاذب بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در مقدار ماده جاذب (۱/۱، ۶/۰، ۲/۰، ۸/۴) و ۱۰۰ گرم در ۱۰۰ سی سی (pH=2) و غلظت اولیه رنگها ۶۰ mg/L در زمان تعادل ۲ ساعت بررسی شد. در شکل ۵، نتایج حاصل از تاثیر مقدار ماده جاذب بر روی کارایی حذف نشان داده شده است. مشاهده گردید که کارایی حذف با افزایش مقدار ماده جاذب برای هر دو رنگ افزایش می یابد. به طوری که وقتی مقدار ماده جاذب از ۱/۴ gr/100CC به ۲ gr/100CC افزایش پیدا می کند، کارایی حذف برای راکتیو بلک ۵ از ۶/۴۴٪ به ۸۰/۷۸٪ و برای اسید رد ۱۸ از ۱۰/۴۴٪ به ۹۹/۱۱٪ افزایش می یابد.



شکل ۵. تاثیر تغییر ماده جاذب بر روی کارایی حذف (غلظت اولیه رنگها

pH = 2، مقدار زمان تماس (۱۲۰ min)

شکل ۳، نتایج حاصل از تاثیر pH بروی کارایی حذف رنگها نشان داده شده است. مشاهده می گردد که با افزایش pH، کارایی حذف برای هر دو رنگ کاهش یافت. به طوری که که با تغییر pH از ۲ به ۱۲، کارایی حذف برای راکتیو بلک ۵ از ۷۰/۵۸٪ به ۱۰/۶۵٪ و برای اسید رد ۱۸ از ۹۷/۲۴٪ به ۲۸/۹۸٪ کاهش یافت. شایان ذکر است که pH اپتیمم در سیستم مورد مطالعه برابر با ۲ تعیین گردید. در ادامه انجام آزمایشات، تاثیر متغیرهای دیگر در شرایط pH اپتیمم بررسی گردید.



شکل ۳. تاثیر تغییرات pH بروی کارایی حذف (غلظت اولیه رنگها

۶۰ mg/l، مقدار ماده جاذب gr/100CC ۱/۲، زمان تماس (۱۲۰ min)

تاثیر غلظت اولیه رنگهای ۱۸ بر روی کارایی حذف: تاثیر

غلظت اولیه رنگها بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت رنگها (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) در pH=2 و مقدار ماده جاذب ۱/۲ g/100CC در زمان تعادل ۲ ساعت بررسی گردید. در شکل ۴ نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸ بر روی کارایی حذف نشان داده شده است. مشاهده می گردد که کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸ کاهش می یابد. به طوری که وقتی غلظت اولیه هر دو رنگ از ۲۰ mg/L به ۱۰۰ mg/L افزایش می یابد، کارایی حذف برای راکتیو بلک ۵ از ۸۸/۷۶٪ به ۴۴/۲٪ و برای اسید رد ۱۸ از ۹۸/۷۶٪ به ۶۵/۲٪ کاهش پیدا می کند.

سینتیک جذب شبه درجه دو عموماً به صورت معادله (۳) بیان می‌شود (۲۰-۱۷).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

با انتگرال‌گیری از معادله بالا و نوآرایی آن، رابطه خطی (۴) حاصل می‌شود (۲۰-۱۷).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

از رسم $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t ، q_e و k_2 محاسبه می‌شوند.

ضرایب ثابت و ضریب همبستگی سینتیک مدل جذب شبه درجه یک و شبه درجه دو برای حذف رنگ‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

مطالعه سینتیک: سینتیک جذب با مدل‌های سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو مورد بررسی قرار گرفت. معادله سینتیک شبه درجه یک عموماً به صورت معادله (۱) ارایه می‌شود (۲۰-۱۷).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

q_t و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t بوده و k_1 ضریب سرعت است. با انتگرال‌گیری از این معادله، معادله (۲) حاصل می‌شود (۲۰-۱۷).

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (2)$$

از رسم نمودار $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)$ در مقابل t ، k_1 بدست می‌آید.

جدول ۲. ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی مدل سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو در جذب رنگ‌ها بر روی آزولا فیلیکوئیدس

راکتیو بلک ۵							
سینتیک شبه درجه یک				سینتیک شبه درجه دو			
C_0 (mg/L)	K_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	C_0 (mg/L)	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
۴۰	۰/۰۴۶	۲/۶۳	۰/۹۰۶	۴۰	۰/۰۳۸	۲/۶۳	۰/۹۸۴
۶۰	۰/۰۴۶	۲/۹۸	۰/۹۰۶	۶۰	۰/۰۲۶۶	۲/۹۸	۰/۹۸۰
۸۰	۰/۰۴۰	۳/۴۱	۰/۷۹۸	۸۰	۰/۰۰۶	۳/۴۱	۰/۷۲۱
اسید رد ۱۸							
سینتیک شبه درجه یک				سینتیک شبه درجه دو			
C_0 (mg/L)	K_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	C_0 (mg/L)	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
۴۰	۰/۰۴۲	۳/۲۲	۰/۸۹۴	۴۰	۰/۲۵۳	۳/۲۲	۰/۹۹۹
۶۰	۰/۰۴۱	۴/۵۳	۰/۹۰۸	۶۰	۰/۱۳۶	۴/۵۳	۰/۹۹۹
۸۰	۰/۰۴۰	۵/۸۱	۰/۹۰۸	۸۰	۰/۰۵۴	۵/۸۱	۰/۹۹۸

قوی - مطابقت دارد (۲۱). حذف رنگ راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸ با افزایش pH به علت رقابت بیشتر آنیون OH با آنیون‌های آزولا، و متعاقب آن، جذب کمتر رنگ بر روی آزولا، کاهش می‌یابد. در تحقیقی که پادمش و همکاران در سال ۲۰۰۶ بر روی حذف رنگ اسید آبی ۱۵، اسید نارنجی ۱۷، اسید سبز ۳، اسید قرمز ۸۸، از محیط‌های ترکیبی با استفاده از آزولا رونگپونگ، به عنوان جاذب انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که pH و دما به طور مؤثر بر ظرفیت جذب رنگ تاثیر می‌گذارد. حذف رنگ راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸

بحث و نتیجه‌گیری

حذف رنگ‌های راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸ با استفاده از جذب بر روی جلبک آزولا، با افزایش مقدار ماده جاذب و زمان تماس افزایش می‌یابد؛ زیرا مساحت سطحی و محل‌های جذب قابل دسترس برای جاذب افزایش می‌یابد (۲۱، ۱۳۸، ۷). ظرفیت جذب نیز به علت محل‌های غیر اشباع در سطح جاذب کاهش می‌یابد (۲۱). همچنین، نتایج به دست آمده با تحقیق پیشین ما - حذف رنگ راکتیو بلک ۵ از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی رزین تبادل یون آنیونی بازی

نقش مهمی در فرآیند جذب بازی می‌کند؛ زیرا گونه‌های مختلف رنگ‌ها و بار سطحی جاذب، وابستگی زیادی به pH دارند. نتایج این تحقیق نشان داد که حذف رنگ‌ها بر روی آزولافیلکولوئیدس به‌طور مؤثری در pH اسیدی می‌تواند انجام شود.

سیتتیک جذب رنگ‌ها بر روی آزولا فیلکولوئیدس از مدل سیتتیک شبه درجه دو نسبت به مدل سیتتیک شبه درجه یک، بهتر پیروی می‌کند.

به‌طور کلی، نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها مشخص ساخت که با توجه به این‌که آزولا فیلکولوئیدس، خود باعث مشکلات زیست محیطی می‌شود، می‌توان از آن در جهت حذف رنگ‌ها به عنوان یک روش موثر و ارزان در پاکسازی محیط زیست از پساب صنایع نساجی و سایر محیط‌های آبی استفاده کرد. هم‌چنین در شرایط ثابت کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۸۲۰٪ بیشتر از راکتیو بلک ۵ بود.

تشکر و قدردانی: از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی گیلان، به خاطر حمایت مالی از این تحقیق و فراهم نمودن امکانات لازم، تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی ندارند.

با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش می‌یابد؛ زیرا جاذب‌ها یک تعداد محل‌های فعالیت محدودی دارند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شود (۵ و ۱۹)؛ به‌طوری که طی مطالعه‌ای که پادمش و همکاران، بر روی جذب رنگ اسید آبی ۱۵ با استفاده از ماکروآزولافیلکولوئیدس انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که افزایش ارتفاع بستر و غلظت اولیه رنگ، باعث کاهش جذب رنگ می‌شود (۸). با توجه به ضرایب همبستگی (R^2)، می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های جذب از مدل سیتتیک شبه درجه دو، نسبت به مدل سیتتیک شبه درجه یک، به علت بالا بودن غلظت اولیه راکتیو بلک ۵ و اسید رد ۱۸ بیش از خروجی فاضلاب صنایع در این مطالعه، بهتر پیروی می‌کند. هم‌چنین ضریب همبستگی (R^2) و q_e (mg/g) برای هر دو رنگ با افزایش غلظت، به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. به طوری که برای سیتتیک شبه درجه دو با افزایش غلظت از ۲۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ضریب همبستگی (R^2) از ۰/۹۸۴ به ۰/۷۲۱ کاهش و q_e (mg/g) از ۲/۶۳ به ۳/۴۱ برای رنگ راکتیو بلک ۵ افزایش یافت. هم‌چنین ضریب همبستگی (R^2) از ۰/۹۹۹ به ۰/۹۹۸ کاهش و q_e (mg/g) از ۳/۲۲ به ۵/۸۱ برای رنگ اسید رد ۱۸ افزایش یافت.

نتایج حاصل از آزمایش‌ها دلالت می‌کند که pH محلول آبی

منابع

- Garg VK, Gupta R, Bala Yadav A, Kumar R. Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Treated Sawdust. *Bioresource Technology* 2003; 89: 121-124.
- Shokohi R, Samarghandi MR, Pourfarzi F, Shirzad Siboni M, vahedi H. Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Synthesized Sodium Alginate Magnetic Beads. *ijhe* 2011; 4(1): 1-10.
- Shirzad-Siboni M, Samarghandi M, Yang J-K, Lee S-M. Photocatalytic Removal of Reactive black-5 dye from Aqueous Solution by UV Irradiation in Aqueous TiO₂: Equilibrium and kinetics Study. *JAOTs* 2011; 14: 302-307.
- Aksu Zm. Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling. *BIOCHEM ENG J* 2001; 7: 79-84.
- Eren Z and Acar FN. Adsorption of Reactive Black 5 from an Aqueous Solution: Equilibrium and kinetic Studies. *Desalination* 2006; 194: 1-10
- Ip AWM, Barford JP, McKay G. A Comparative Study on The kinetics and Mechanisms of Removal of Reactive Black 5 by Adsorption onto Activated Carbons and Bone Char. *CHEM ENG J* 2010; 157: 434-442.
- Namasivayam C, Kavitha D. Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from coir Pith, an Agricultural Solid waste. *Dyes and Pigments* 2002; 54: 47-58
- Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Biosorption of Acid Blue 15 Using fresh water Macroalga *Azolla Filiculoides*: Batch and Column Studies. *Dyes and Pigments* 2006; 71: 77-82
- Meric S, Kaptan D, Olmez T. Color and COD Removal from Wastewater Containing Reactive Black 5 Using Fenton's Oxidation Process. *Chemosphere* 2004; 54: 435-441.

10. Mozia S, Tomaszewska M, Morawski AW. Anew Photocatalytic Membrane Reactor (PMR) for Removal of azo-dye Acid Red 18 from water. *Applied Catalysis B: Environmental* 2005; 59: 131-137.
11. Lee J-W, Choi S-P, Thiruvengkatachari R, Shim W-G, Moon H. Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Processes for the Maximum Removal of Reactive dyes. *Dyes and Pigments* 2006; 69: 196-203.
12. Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and Column Studies on Biosorption of Acid dyes on fresh water Macro Alga *Azolla Filiculoides*. *J HAZARD MATER* 2005; 125: 121-129..
13. Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Application of *Azolla Rongpong* on Biosorption of Acid red 88, acid Green 3, Acid Orange 7 and acid blue 15 from Synthetic Solutions. *Chemical Engineering Journal* 2006; 122: 55-63
14. Masood A, Shah NA, Zeeshan M, Abraham G. Differential Response of Antioxidant Enzymes to Salinity Stress in two Varieties of *Azolla* (*Azolla Pinnata* and *Azolla filiculoides*). *Environmental and Experimental Botany* 2006; 58: 216-222.
15. Tan C-y, Li G, Lu X-Q, Chen Z-l. Biosorption of Basic Orange using dried *A. Filiculoides*. *Ecological Engineering* 2010; 36: 1333-1340
16. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Edition. USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 2000.
17. Azizian S. Kinetic Models of Sorption: a Theoretical Analysis. *J COLLOID INTERF SCI* 2004; 276: 47-52
18. Samarghandi M, Azizian S, Siboni M, Jafari S, Rahimi S. Removal of Divalent Nickel from Aqueous Solutions by Adsorption onto Modified Holly Sawdust: Equilibrium and kinetics. 2011; 8: 181-188.
19. Shirzad-Siboni M, Khataee A, Joo SW. Kinetics and Equilibrium Studies of Removal of an azo dye from Aqueous Solution by Adsorption Onto Scallop. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014; 20 (2): 610-615.
20. Shirzad-Siboni M, Azizian S, Lee SM. The Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Modified Holly Sawdust: Equilibrium and Kinetics Studies. *Environ Eng Res* 2011; 16(2) : 55-60
21. Shirzad-Siboni M, Azizian S, Zarrabi M, Maleki A. Removal of Chromium by Using of Adsorption Onto Strong Base anion Resin: Study of Equilibrium and Kinetic. *Water and Wastewater* 2011; 22: 10-18. [Text in Persian]

Removal of Acid Red 18 and Reactive Black 5 Dyes from Aquatic Solution by Using of Adsorption on Azolla filiculoides: a Kinetic Study

*Shirzad-Siboni M.(PhD Candidate)^{1,2}- Fallah S.(MSc)²- Tajasosi S.(BS)¹

*Corresponding Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical sciences, Rasht, Iran

Email: mshirzadsiboni@yahoo.com

Received: 30 Sep/2013 Accepted : 10 Feb/2014

Abstract

Introduction: Industrial wastewater containing dyes, from textile industries, is one of the important sources of environmental pollution, which is harmful for human health and environment. A number of processes, like flocculation, chemical coagulation, precipitation and ozonation are employed for the treatment of dye wastewaters. However, they possess inherent limitations such as high cost, formation of hazardous byproducts and intensive energy requirements.

Objective: This study was carried out to investigate the removal of Acid Red 18 and Reactive Black 5 dyes from aquatic solution using adsorption on *Azolla filiculoides*, as an economical and effective adsorbent in batch system.

Materials and Methods: This research was an applied and experimental type. The immobilization of color of *Azolla filiculoides* was done with 0.01 M sulfuric acid in the ratio of 1:1 (*Azolla* : acid) at 250 °C for 5h. The equilibrium time (2hr) was determined from kinetic data with other constant parameters. The effect of pH, *Azolla* dosage and initial dyes concentration was determined after equilibrium time. The remaining concentrations of Acid Red 18 and Reactive Black dyes were analyzed by UV/VIS spectrophotometer at a wavelength of 506 and 598 nm, respectively.

Results: The result showed removal efficiency was increased from 17.45% to 59.53% for reactive black 5 and 75.4% to 90.45% for Acid Red 18 by increasing of contact time from 5 to 120 minute in constant conditions, respectively. Also, result showed removal efficiency was decreased and increased by increasing initial concentration of dyes and initial *azolla* dosage. By increasing of pH from 2 to 12 the removal efficiency was decreased from 70.58 % to 10.65 % for reactive black 5 and 97.24% to 28.98% for acid red 18. The results showed that kinetic data were explained acceptably by pseudo second-order model ((RB5 ($R^2=0.98$)), (AR18 ($R^2=0.999$))).

Conclusion: The removal of dyes can be quick and effective using *Azolla filiculoides*. The removal efficiency of Acid red 18 was approximately 20 percent more than that of Reactive Black 5 in a constant condition.

Conflict of interest: non declared

Key words: Acid Red-18/Adsorption/Filtration/ Kinetics/Remazol black B

Journal of Guilan University of Medical Sciences, Supplement 1, 2014, Pages: 42-50

Please cite this article as: Shirzad-Siboni M, Fallah S, Tajasosi S. Removal of Acid Red 18 and Reactive Black 5 Dyes from Aquatic Solution by Using of Adsorption on *Azolla filiculoides*: a Kinetic Study. J of Guilan University of Med Sci 2014; 2(Supplement 1):42-50

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical sciences, Rasht, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical sciences, Tehran, Iran