

بررسی حذف رنگ‌های آزو از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس جلبک قهوه‌ای سیستم‌سیرا ایندیکا

ایوب رستگار^۱، احمد اله آبادی^۱، عبدالمجید قلیزاده^۲، زهرا رضائی گزل آباد^۳، یوسف پورعشق^۴

^۱ عضو هیأت علمی گروه بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

^۲ عضو هیأت علمی گروه بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

^۴ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

نشانی نویسنده مسؤول: بجنورد، دانشگاه علوم پزشکی، دانشکده بهداشت، عبدالمجید قلیزاده

E-mail: gholizadeh_eng@yahoo.com

وصول: ۹۱/۳/۶، اصلاح: ۹۱/۵/۳۱، پذیرش: ۹۱/۶/۲۱

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی پساب بسیاری از صنایع نظیر صنعت نساجی به دلیل دارا بودن رنگ زیاد یکی از معضلات مهندسی بهداشت محیط است. در این مطالعه بیوجذب دو رنگ آزو، مشکی مستقیم ۱۹ و قرمز مستقیم ۲۳ روی جلبک قهوه‌ای سیستم‌سیرا ایندیکا مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: به منظور پایداری و افزایش ظرفیت جذب، بیومس تحت پردازش با کلراید کلسیم قرار گرفت. تأثیر پارامترهای بهره‌برداری نظیر زمان تماس، pH، غلظت اولیه ی رنگزا و اثر مقدار بیوجذب در حذف رنگزا بررسی گردید. اندازه‌گیری‌ها توسط اسپکتروفتومتر انجام شد. تعادل و سینتیک جذب با مدل‌های ایزوترم و سینتیک تطبیق داده شد و حداکثر ظرفیت جذب محاسبه گردید.

یافته‌ها: مطالعات سینتیک نشان داد که فرآیند بیوجذب این رنگ‌ها در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسیده (۸۹/۳ درصد رنگ قرمز مستقیم ۲۳ و ۶۹/۰۲ درصد رنگ مشکی مستقیم ۱۹ حذف شد) و از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کنند. بیشترین ظرفیت جذب در pH ۵ (۲/۴ mg/g) حاصل گردید. با افزایش غلظت اولیه هر کدام از محلول‌های رنگی و کاهش دوز بیومس جلبکی میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. مطالعات ایزوترم نیز نشان داد که بیوجذب این رنگ‌ها با مدل فروندلیچ تطابق دارد.

نتیجه‌گیری: بیوجذب رنگ‌های آزو انتخابی روی بیومس جلبک سیستم‌سیرا ایندیکا سریع بوده و می‌توان با تعیین شرایط بهینه زمان تماس، pH، غلظت اولیه رنگ و دوز جذب، از جلبک سیستم‌سیرا ایندیکا به‌عنوان یک جاذب ارزان برای حذف رنگ‌های آزو از محلول‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: بیوجذب، رنگ آزو، جلبک قهوه‌ای سیستم‌سیرا ایندیکا.

مقدمه

در جهان شده است. بنابراین در نتیجه ضرورت تصفیه و بازیابی مجدد آب‌های مصرفی اهمیت خاصی پیدا کرده است. بسیاری از صنایع نیز پساب‌های دارای آلودگی‌شان

رشد فزاینده جمعیت از سویی و گسترش صنعت و کشاورزی از سوی دیگر سبب کمبود آب سالم

را وارد محیط‌های آبی می‌کنند (۱). از میان این صنایع، صنعت نساجی در جهان و در کشور ما به شدت گسترش یافته است که به علت مصرف هزاران نوع مواد شیمیایی رنگزا، حدود ده هزار رنگ مختلف با تولید جهانی سالانه بیش از ۷۰۰ هزار تن رنگ تولید می‌کنند. از این مقدار حدود ۱۰-۵٪ از طریق پساب صنایع نساجی و رنگرزی وارد محیط زیست می‌گردد (۲،۳).

رنگ‌ها به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند: آنیونی (مستقیم، اسیدی و راکتیو)، کاتیونی (رنگ‌های بازی) و رنگ‌های غیریونی (رنگ‌های متفرق کننده نور (dispersive dyes) (۴). رنگ‌های آزو گروهی از رنگ‌های راکتیو هستند که حدود ۷۰-۶۰ درصد از کل رنگ‌های مورد استفاده در صنایع را تشکیل می‌دهند (۵). این رنگ‌ها عموماً با فیبرهای نساجی نظیر کتان پیوند کوالانسی برقرار می‌کنند و به دلیل قابلیت تجزیه‌پذیری کم و استفاده گسترده، سبب تأثیراتی بر فرایندهای های متداول تصفیه پساب صنایع نساجی در چند دهه اخیر شده است (۵،۶). امروزه تخلیه پساب این صنایع به آب‌های طبیعی باعث مشکلات جدی شده است. این ترکیبات رنگی برای زندگی آبزیان سمی هستند. آن‌ها در مقادیر کم‌تر از یک میلی‌گرم در لیتر مهم و قابل رویت می‌باشند و مناظر ناخوشایند محیط زیست را سبب می‌شوند (۷،۸،۹). همچنین مشخص شده که برخی رنگ‌های آزو و یا ترکیبات حاصل از تجزیه آن‌ها، سمی، جهش‌زا، سرطان‌زا و حاوی ترکیبات مقاوم می‌باشد (۹). لذا، اهمیت تصفیه فاضلاب این صنایع قبل از تخلیه به محیط زیست نمود می‌یابد. از آنجایی‌که تصفیه فاضلاب‌های رنگی به‌خصوص رنگ‌های آزو به علت ساختار کمپلکس شیمیایی این رنگ‌ها توسط فرایندهای متداول بیولوژیکی و فیزیکی شیمیایی نسبتاً به سختی انجام می‌گیرد؛ بنابراین فرآیند جذب به‌عنوان جایگزینی مؤثر جهت تصفیه فاضلاب‌های رنگی و حذف ترکیبات سمی از فاضلاب صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است

(۱۰). از بین جاذب‌های مورد استفاده، کربن فعال یکی از مؤثرترین و وسیع‌ترین جاذب مورد استفاده می‌باشد. امروزه مشکلاتی از قبیل گرانی و احیای کربن فعال سبب شده تا روی جاذب ارزان‌تر تمرکز شود (۱). این جاذب‌ها شامل زائدات حاصل از محصولات کشاورزی، لجن فعال، پوست تخم‌مرغ، پوست بادام زمینی (۱۱)، تمر هندی، باکتری‌ها و قارچ‌ها (۱۲)، پوست نارگیل (۱۳)، ریشه سنبل آبی (۱۴) می‌باشند. جلبک‌های دریایی نیز از جاذب‌های ویژه هستند که در چند سال اخیر برای تصفیه فاضلاب و محلول‌های آبی آلوده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مواد در کشور ما به‌خصوص جنوب کشور فراوان و دسترسی به آن‌ها آسان و ارزان است، آن‌ها به‌دلیل وجود کربوکسیل و گروه سولفونات و پلی ساکاریدها در دیواره سلولی خود، از ظرفیت جذب بالایی برخوردارند (۱۵). از سوی دیگر از بین جلبک‌های شناخته شده، جلبک‌های قهوه‌ای علاوه بر دارا بودن خصوصیات فوق، دارای اسید آلژینیک (Alginic acid) و فوکویدان (Fucoidan acid) در دیواره سلولی خود است که به‌طور عمده مسؤول چپلاته کردن مواد آلی و فلزات سنگین می‌باشد، از ظرفیت جذب بالاتری برخوردارند (۸). چنین نتایجی در مطالعات زیادی به اثبات رسیده است. روبین و همکاران حذف رنگ متیلن بلو را روی جلبک قهوه‌ای سارگاسوم موتیکوم بررسی نمودند و به نتایج قابل قبولی دست یافتند (۱). قاسمی و همکاران نیز در حذف اورانیوم روی سیستم سیرا ایندیکا ظرفیت بالای جذب این بیوجاذب را گزارش کردند (۱۶).

در این پژوهش نیز بر آن شدیم تا با بررسی کارایی بیومس خشک شده جلبک قهوه‌ای سیتوسیرا ایندیکا در حذف رنگ‌های آزو گامی در جهت پیشبرد استفاده گسترده از این بیوجاذب‌ها به‌عنوان جایگزینی برای جاذب‌های تجاری گران قیمت برداشته باشیم. بدین منظور مطالعات مرفولوژی سطح جاذب توسط SEM، مطالعات تعادلی و سینتیک بیوجذب این محلول‌های

رنگی انجام شد.

وزن کرده، سپس داخل ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و ۵۰ میلی لیتر از هر کدام محلول های رنگی افزوده شد. آزمایش ها برای هر کدام از رنگ ها به طور جداگانه صورت گرفت. سپس محلول های مورد نظر روی شیکر با دور چرخش ۱۷۵ دور در دقیقه و در دمای اتاق در مدت زمان های ۵ ساعت (۵، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه) به هم زده شد. بعد از آن در زمان های تعیین شده سوسپانسیون ها از روی شیکر برداشت شده و بیومس را توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا نموده و غلظت رنگ باقی مانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible در طول موج ۵۰۰ نانومتر برای رنگ قرمز مستقیم ۲۳ و طول موج ۶۷۵ نانومتر برای رنگ مشکی مستقیم ۱۹ تعیین شد (۱۷، ۱۸). قبل از خوانش غلظت، محلول را رقیق نموده تا در محدوده ۰/۱ تا ۱ جذب دستگاهی قرار گیرد. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل زمان تماس (۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰)، تأثیر pH محلول بر ظرفیت جذب (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) و ظرفیت جذب در غلظت های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH اولیه ۵ و زمان بهینه شده در مرحله اول می باشند. ظرفیت جذب بیوجاذب از اختلاف غلظت رنگ در ابتدای آزمایش و انتهای آزمایشات به طریق زیر تعیین شد.

مواد و روش ها

تهیه جاذب

پیش تصفیه با کلراید کلسیم

جهت انجام آزمایشات بیوجذب، ۲/۵ گرم از بیومس خشک شده با ۱۰۰ میلی لیتر کلراید کلسیم ۲ مولار پردازش گردید. pH این محلول در مقدار ۵ ثابت نگه داشته شد. زیرا مناسب ترین pH برای فعال سازی بیومس جلبک می باشد (۱). سپس این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت توسط شیکر با دور ۱۷۵ rpm و دمای اتاق (۲۵-۲۰ °C) به هم زده شد. بعد از آن بیومس را فیلتر نموده و با آب مقطر جهت حذف کلسیم اضافی شست-و شو گردید و در یک اون ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

آماده سازی محلول رنگی

رنگ های مورد استفاده در این مطالعه رنگ قرمز مستقیم ۲۳ و سیاه مستقیم ۱۹ بودند. جهت آماده سازی محلول استوک رنگ، ابتدا میزان دقیقی از رنگ ها بدون خالص سازی اولیه در آب مقطر حال شده، آن گاه این محلول را بر حسب مورد نیاز رقیق شد.

آزمایشات بیوجذب

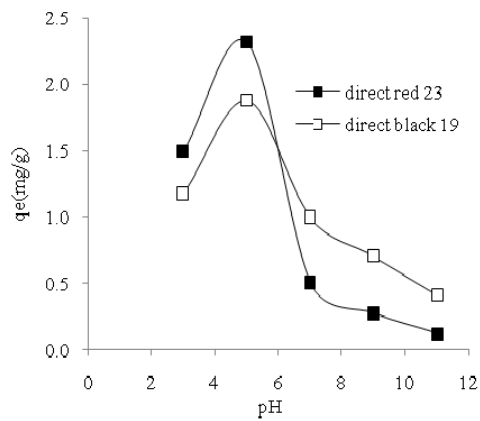
ابتدا مقادیر مشخصی از بیومس پردازش شده را

جدول ۱: پارامترهای مدل های ایزوترم

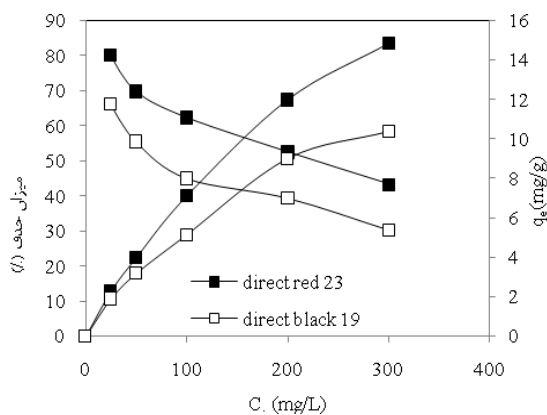
مدل لانگمویر				مدل فروندلیچ			جذب شونده
R ²	R _L	b (l/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²	1/n	k _F (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	
۰/۰۷۴	۰/۸۸	۰/۰۰۵	۱۰۰	۰/۹۲	۰/۰۹	۰/۶۷	مشکی مستقیم
۰/۴۶	۰/۵۲۶	۰/۰۳۶	۹/۶۱	۰/۹۰	۱/۳۴	۰/۲۴۷	قرمز مستقیم

جدول ۲: پارامترهای به دست آمده از مدل های سینتیکی

مدل شبه درجه دوم			مدل شبه درجه اول			جذب شونده
K _۲	qt (mg/g)	R _۲	K _۱	qt (mg/g)	R _۲	
۰/۰۰۵	۳/۱۳	۰/۹۳۰	۲/۴۲	۹۰/۹	۰/۳۸۰	مشکی مستقیم
۰/۰۰۸	۳/۶۲	۰/۹۹۱	۲/۳۹	۶۶/۶	۰/۵۹۴	قرمز مستقیم



شکل ۳: تأثیر تغییرات pH بر راندمان حذف رنگ قرمز مستقیم (غلظت اولیه هریک از ترکیبات رنگی ۲۰ mg/L، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳۵ گرم)



شکل ۴: تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ قرمز و مشکی مستقیم بر ظرفیت جذب آن‌ها (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۳۵ گرم و pH=۵)

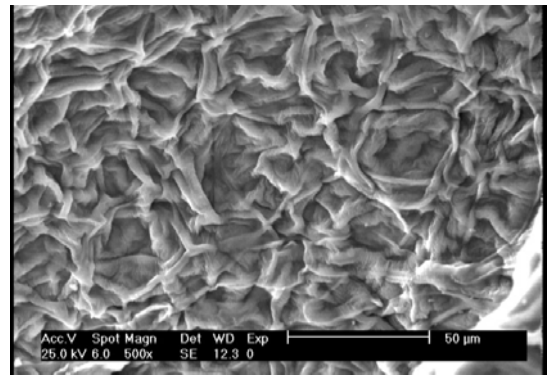
بحث

مرفولوژی و ساختار بیوجاذب

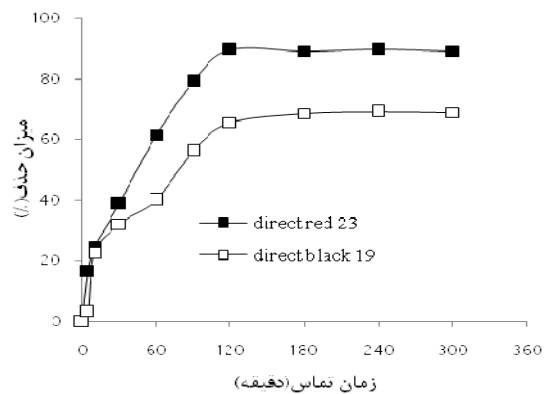
میکروگراف بیومس مورد استفاده که بوسیله دستگاه SEM ثبت گردید، در شکل ۱ داده شده است. تصویر بیانگر این است که سطح بیومس جلبک قهوه‌ای سیستوسیرا ایندیکا متخلخل بوده و سطوح داخلی بافت و مرفولوژی مشابهی با سطح خارجی دارند که مساحت تماس را افزایش داده، جذب مولکول‌های رنگ روی سطح را تسهیل می‌کند.

تأثیر زمان تماس

سرعت جذب یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی است که در طراحی آزمایش‌های جذب در محیط آزمایشگاهی



شکل ۱: تصویر SEM از سطح بیومس آماده شده سیستوسیرا ایندیکا (500×)



شکل ۲: تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف رنگ قرمز و مشکی مستقیم (غلظت اولیه هریک از ترکیبات رنگی ۲۰ mg/L، pH = ۵، دوز جاذب ۰/۳۵ گرم)

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M}$$

q ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم رنگ در گرم جاذب، و C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت ماده رنگیدار زمان t بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

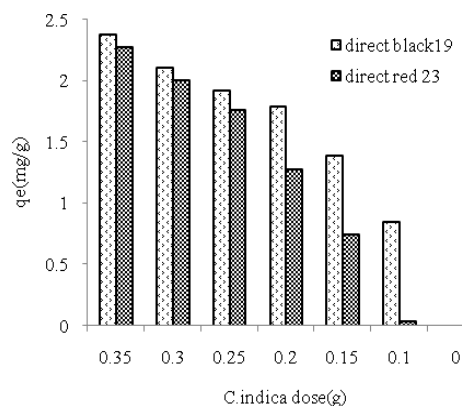
در نهایت آزمایش‌های تعادلی انجام شد. به این صورت که جرم‌های مشخصی از بیومس جلبک (۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵، ۰/۳ و ۰/۳۵ گرم) وزن شده و به ارلن اضافه شد. سپس مخلوط به هم زده شد. در مدت زمان تعادلی به دست آمده در مرحله قبل محلول از روی شیکر برداشته شده و غلظت رنگ آن به طریق بیان شد و در فوق تعیین گردید. تعیین ضریب همبستگی با رگرسیون خطی و محاسبات مربوطه توسط نرم افزار Exell 2007 می‌باشد.

بیشتر از رنگ مشکی مستقیم ۱۹ بود و معادل ۸۹/۳ درصد حذف در رنگ قرمز مستقیم ۲۳ و ۶۹/۰۲ درصد در رنگ مشکی مستقیم ۱۹ در نقطه تعادل به دست آمد. در ابتدای فرآیند جذب به دلیل تعداد زیاد مکان های جذب، تفاوت غلظت زیادی بین ماده جذب شده در محلول و مقدار آن در روی سطح جاذب وجود دارد. این افزایش در تفاوت غلظت سبب افزایش جذب در مراحل اولیه جذب می شود (۱۹). قاسمی و همکاران در بررسی حذف اورانیوم روی جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیکا مشاهده نمود که این بیومس از ظرفیت جذب بالایی برای اورانیوم (۳۱۸/۱۵ mg/g) برخوردار بوده و ۵۹/۳۲ درصد فلز روی جلبک حذف گردید (۱۶). خرم فر و همکاران نیز در بررسی حذف رنگ روی پوسته تمر هندی نتایج مشابهی گزارش نمودند (۲۰).

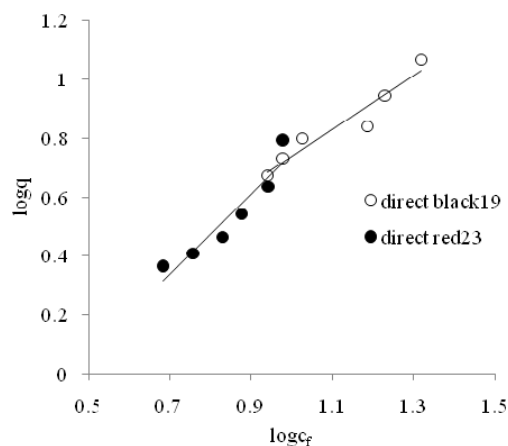
تأثیر pH اولیه محلول های رنگی:

pH مهم ترین پارامتری است که بر پروسه جذب تأثیر گذار است (۲۱). لذا در این پژوهش تأثیر pH بر جذب رنگ قرمز مستقیم ۲۳ و رنگ مشکی مستقیم ۱۹ بیومس جلبکی در pH های اسیدی، قلیایی و بازی مطالعه گردید.

داده های مطالعه تأثیر pH نشان دادند که جذب سطحی بسیار به pH وابسته بوده است؛ و بر ویژگی های سطح جاذب و درجه یونیزاسیون و راندمان جذب تأثیرگذار است (شکل ۳). همانطور که مشخص است pH روی قابلیت حذف و میزان ظرفیت جذب رنگ های انتخابی بسیار مؤثر بوده و چنین تغییراتی در pH های اسیدی تا قلیایی نسبت به یکدیگر بسیار متفاوت است؛ به گونه ای که حداکثر ظرفیت بیوجذب هر دو رنگ قرمز مستقیم ۲۳ و رنگ مشکی مستقیم ۱۹ در pH ۵ حاصل شد و میزان کاهش و افزایش از این مقدار اسیدیته سبب کاهش قابل توجهی در ظرفیت جذب شد. بنابراین pH ۵ به عنوان pH بهینه جهت انجام مراحل بعدی آزمایش ها انتخاب شد.



شکل ۵: تأثیر دوزهای مختلف بیومس سیستوسیرا ایندیکا بر حذف رنگ مشکی و قرمز مستقیم (غلظت اولیه هریک از ترکیبات رنگی ۲۰ mg/L، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH=۵)



شکل ۶: انطباق داده های تعادلی با ایزوترم فروندلیچ

مورد توجه قرار می گیرد. نمودار اثر زمان تماس بر میزان حذف ترکیبات رنگی در زیر (شکل ۲) آمده است.

اطلاعات جذب رنگ قرمز مستقیم ۲۳ و رنگ مشکی مستقیم ۱۹ نشان داد که میزان جذب با زمان متغیر است. ظرفیت جذب و راندمان حذف هر دو رنگ به روی جلبک قهوه ای سیستوسیرا ایندیکا با افزایش زمان افزایش یافت و حداکثر میزان جذب در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. بعد این مدت مقدار حذف تقریباً به مقدار ثابتی (تعادل) رسید. چنین شرایطی نشان دهنده جذب سریع محلول های رنگی انتخابی در مطالعه روی بیوجاذب جلبکی است، که قابلیت حذف این بیوجاذب را در حذف چنین رنگ های آزو نشان می دهد. همچنین میزان راندمان و ظرفیت جذب رنگ قرمز مستقیم ۲۳

pH تا حد زیادی در میزان جذب مؤثر است. تحقیقات بسیاری راجع به اثر pH روی سرعت جذب انجام شده که اثر pH های متفاوت را بر میزان جذب نشان می‌دهند. در محیط‌های اسیدی یون هیدروژن می‌تواند به عنوان رقابت کننده عمل کرده و باعث کاهش جذب یون‌های با بار مثبت (به‌ویژه برای فلزات سنگین) شود (۲۲). از سوی دیگر هنگامی که pH محلول بیش از حد افزایش می‌یابد، آمینهای با بار مثبت افزایش می‌یابند. که منجر به کاهش جذب رنگ راکتیو روی جاذب می‌شود (۲۳).

روبین و همکاران در مطالعه حذف متیلن بلو روی جلبک قهوه‌ای سارگاسوم موتیکوم بررسی کردند و pH بهینه برای حذف این رنگ را ۵ مشاهده کردند (۱). این در حالی است که آکسو در بررسی حذف رنگ راکتیو آبی ۲ و زرد راکتیو ۲ بیشترین ظرفیت جذب را در pH ۵ و ۷ مشاهده نمود (۲۳).

اثر غلظت محلول‌های رنگی انتخابی: تأثیر
 غلظت اولیه رنگ‌های قرمز مستقیم ۲۳ و رنگ مشکی مستقیم ۱۹ بر ظرفیت و راندمان حذف روی بیومس سیتوسیرا ایندیکا بررسی شد (شکل ۴). داده‌های مربوط نشان دادند که با افزایش مقادیر اولیه هر یک از محلول‌های رنگی انتخابی، میزان راندمان حذف کاهش، اما ظرفیت جذب بیوجاذب افزایش یافت. علت این امر احتمالاً این است که با افزایش بار سطحی (مواد جذب شونده) روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده جذب کاهش می‌یابد. علت افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها با افزایش غلظت اولیه رنگ احتمالاً به خاطر افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب شونده می‌باشد (۲۴، ۲۵). غلظت اولیه نیروی محرکه مهمی را برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم جذب شونده فاز جامد محلول فراهم آورده و بنابراین سرعتی را که در آن مولکول‌های جذب شونده از محلول حجیم سطح

جاذب افزایش می‌یابد (۲۶، ۲۷). همان‌طور که در بررسی اثر زمان هم مشخص شد، در این مرحله هم میزان ظرفیت جذب رنگ قرمز مستقیم بیشتر از رنگ مشکی بود. نادری و همکاران حذف رنگ برلیانت گرین را روی جاذب کائولین بررسی نمودند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت رنگ از ۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان راندمان جذب کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که چنین رفتاری را به دلیل افزایش برخوردهای بین مولکول‌های رنگ ناشی از افزایش غلظت آن‌ها بیان کردند (۲۸).

تأثیر دوزهای مختلف بیوجاذب: وابستگی
 بیوجذب رنگ‌های قرمز مستقیم ۲۳ و رنگ مشکی مستقیم ۱۹ به دوز بیوجاذب در دوزهای ۰/۱ تا ۰/۳۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر نمونه مورد بررسی قرار گرفت. در این حالت همانند مراحل قبل، دیگر پارامترهای بهینه شده ثابت و پارامتر مورد نظر متغیر بود (زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH=۵) و غلظت این ترکیبات رنگی ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و سرعت شیکر (۱۷۰rpm). شکل ۵ تغییرات مشاهده شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، نتایج نشان داد که با کاهش مقدار بیوجاذب میزان جذب کاهش می‌یابد. در مقدار خیلی پایین جاذب، سطح جاذب به سرعت با یون‌های رنگ اشباع شده و میزان رنگ باقی مانده در محلول بالا است. دوزهای بیشتر جاذب، افزایش مکان‌های جذب را سبب خواهد شد. بنابراین با افزایش دوز جاذب میزان جذب یون‌های رنگی افزایش می‌یابد. در میزان جاذب ۰/۱ گرم میزان حذف بسیار پایین بوده، و تعادل سریع‌تر حاصل شد (۲۹). همچنین بیشترین مقدار جذب در مقدار جاذب ۰/۳۵ گرم، به دست آمد. نتایج مشابهی که در مطالعات کرمانی و همکاران (۲۴) و بایرام اوقلو (۳۰) به دست آمد که درستی این ادعا را نشان می‌دهد.

مطالعات ایزوترم‌های بیوجذب

اندازه‌گیری‌های تعادل جذب به منظور تعیین

ظرفیت حداکثر و نهایی جاذب مورد نظر انجام می شوند. مرسوم ترین مدل‌های مورد استفاده مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند (۳۱).

معادله فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن و چندلایه ای با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید که به صورت زیر تعریف می‌شود (۳۲).

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

در این معادله K_f و n ثابت‌های معادله هستند که $\log K_f$ عرض از مبدأ معادله و شاخصی از ظرفیت جذب و $1/n$ شیب خط و شاخصی از شدت جذب می‌باشد.

معادله ی لانگمویر

این مدل شامل فرضیاتی از جمله جذب به صورت تک لایه ای، یکنواختی سطح و حذف اثرات متقابل مولکول‌های جذب شده است (۳۳). معادله لانگمویر را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$$

که C_e غلظت ماده حل شدنی در حالت تعادل، (mM)، q_e : ظرفیت جذب در حالت تعادل، (mmol/g)، q_m : حداکثر ظرفیت جذب، (mmol/g) و b : ثابت معادله لانگمویر، (L/mmol) می‌باشند.

مشخصه اساسی معادله ی لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل می‌باشد که به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

C_0 غلظت اولیه ماده رنگی (mg/L) است. R_L بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L < 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است (۲۰).

نمودار انطباق داده های جذب با مدل ایزوترم در زیر داده

شده است:

انطباق اطلاعات تعادلی به دست آمده از جذب رنگ مشکی و قرمز مستقیم روی سیستم سیرالیندیکا با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد. داده‌ها نشان می‌دهند که فرایند جذب هر دو رنگ با مدل فروندلیچ تناسب دارد. مقدار ثابت لانگمویر q_{max} و b حاصل از معادله نمودار C_e/q_{eq} در مقابل C_e و مقدار ضریب همبستگی (R^2) آن نیز به دست آمد (جدول ۱). مقدار ضریب فروندلیچ k_f و n از نمودار خطی $\log q_{eq}$ در مقابل $\log C_{eq}$ به همراه ضریب همبستگی آن‌ها نیز داده شده است. ثابت فروندلیچ n نزدیک به مقدار واحد است که نشان می‌دهد که فرایند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب است. افزایش غلظت در مقدار C_0 نشان داد که جلبک سیستم سیرالیندیکا بیوجاذب مناسبی برای جذب این ترکیبات رنگی از محلول‌های آبی است. تبعیت فرایند جذب با مدل فروندلیچ نمایانگر جذب چند لایه و غیر یکنواخت این ترکیبات روی بیومس جلبکی است (۳۴). مدل فروندلیچ در غلظت‌های متوسط ماده جذب شونده به خوبی با معادله لانگمویر و داده‌های آزمایشگاهی تطابق دارد، اما در غلظت‌های بسیار بالا از ماده جذب شونده با معادله لانگمویر تطابق ندارد (۳۵، ۳۶). پاتل و همکاران در بررسی حذف رنگ راکتیو سیاه ۵ در غلظت‌های ۳۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر تناسب فرایند با مدل فروندلیچ را گزارش دادند (۳۷). جانکسیونگ و همکاران در بررسی جذب رنگ‌های راکتیو متیلن بلو و قرمز ۴ روی لجن خشک شده مدل لانگمویر را مدل متناسب با فرایند معرفی کردند (۳۸).

سیستیک جذب

یکی از مهم ترین فاکتورها برای یک سیستم جذبی، پیش بینی سرعت جذب می‌باشد. برای بررسی مکانیزم جذب در این مطالعه دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد.

مدل مرتبه شبه اول

در این مدل فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می باشد. سینتیک جذب را می توان توسط سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر شرح داد (۲۸،۳۹):

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303}$$

که q_e و q به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل و مقدار رنگزای جذب شده در لحظه t بر حسب mg/g و kl ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه شبه اول بر مبنای l/min است. در این معادله اگر $\log(q_e - q)$ بر حسب t برای شرایط آزمایشی مختلف رسم شود، خط مستقیمی به دست می آید که می توان با کمک آن ثابت سرعت kl و ضریب همبستگی R^2 را به دست آورد.

مدل سینتیک شبه درجه دوم

سینتیک بیوجذب را می توان توسط مدل سینتیک شبه درجه دوم نیز شرح داد (۴۰).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

به طوری که K_2 ثابت سرعت تعادل نوع شبه دوم می باشد. اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد، نمودار $\frac{t}{q}$ در مقابل t از معادله فوق باید یک رابطه خطی را نشان دهد. q_e و K_2 از شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می شوند.

مقادیر و پارامترهای سینتیک بیوجذب رنگ مشکی مستقیم ۱۹ و قرمز ۲۳ در جدول ۲ داده شده است. مقدار ضریب همبستگی (R^2) در مدل شبه درجه اول پایین است که بیانگر همبستگی کم در این مدل است. همچنین مقادیر q_e که ظرفیت جذب محاسباتی از مدل است با مقدار q بدست آمده از آزمایشات تفاوت زیادی داشته که عدم تطابق با این مدل را تأیید می کند. K_1 نیز بالاتر از صفر بوده که منطقی نمی باشد. بنابراین جذب ترکیبات رنگی روی سیستم *بیوسیر/بندیکا* با مدل شبه درجه اول

تناسب ندارد. ولی مقدار ضریب همبستگی در مدل شبه درجه دوم بسیار بالاست. مقدار q_e این مدل به q تجربی نزدیک است که نشان دهنده خطای کم تر نسبت به مدل شبه درجه اول می باشد. بنابراین، مدل شبه درجه دوم، همبستگی خوبی برای بیوجذب رنگ مشکی مستقیم ۱۹ و قرمز ۲۳ روی بیومس فراهم می آورد. پیروی فرآیند جذب از مدل شبه درجه دوم نشان می دهد که در فرآیند جذب دو واکنش به صورت موازی در جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ای ادامه می یابد (۳۴). چنین رفتاری در مطالعات مشابه نیز مشاهده شده است (۴۱).

نتیجه گیری

فرآیند جذب آلاینده های انتخابی بر روی جلبک قهوه ای سیستم *بیوسیر/بندیکا* به سرعت انجام شده و زمان تعادل جذب رنگ روی جلبک قهوه ای سیستم *بیوسیر/بندیکا* برای هر دو ترکیب رنگی زمان ۱۲۰ دقیقه بود. اما بعد از این مدت عمل جذب صورت نگرفته و ظرفیت جذب تقریباً تغییری نیافت. رنگ مشکی مستقیم ۱۹ نسبت به قرمز مستقیم ۲۳ حذف کم تری نشان داد. بیشترین راندمان حذف هر دو جذب شونده روی بیومس جلبک در $pH=5$ به دست آمد و در pH های کم تر و بیشتر از ۵ راندمان حذف کاهش یافت. نتایج تغییرات غلظت بر میزان حذف نشان داد که با افزایش غلظت ترکیبات رنگی بر روی جاذب میزان حذف آن ها کاهش می یابد اما ظرفیت جذب افزایش یافت. در رابطه با تأثیر دوز جاذب نیز با کاهش مقدار جاذب میزان جذب کاهش یافت که به دلیل وجود تعداد مکان های جذب کم تر در دوز های کم تر جاذب است. در مطالعات سینتیک نتایج آزمایش با مدل های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم آنالیز شد. نتایج نشان داد که در جذب رنگ مشکی مستقیم و قرمز مستقیم روی جاذب از معادله سینتیک شبه درجه

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان رنگ های آزو از محلول های آبی با استفاده از بیومس جلبک قهوه ای سیستم سیرا ایندیکا . با کد طرح ۳۹۰۰۴۰۷۱۵، که با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی سبزوار اجرا شده است. لازم است از معاونت محترم پژوهش دانشگاه و مسئولین آزمایشگاه دانشکده بهداشت برای در اختیار قرار دادن بودجه و امکانات لازم برای انجام پژوهش سپاسگزاری می شود.

دوم پیروی می کند. در مطالعات تعادل روی بیومس جلبک، هر دو ترکیب بروی این جاذب از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کنند که نشان دهنده توزیع غیریکنواخت و چند لایه ای مکان های فعال روی این جاذب است.

در نهایت می توان گفت از آنجا که فرآیند جذب یک فرآیند تقریباً متداول در تصفیه آب بوده و این که به دلیل هزینه بالای تهیه کربن فعال به عنوان یه جاذب تجاری، میتوان جاذب های جایگزین و ارزان قیمت در دسترس در کشور ما جلبک قهوه ای سیستم سیرا ایندیکا را برای حذف ترکیبات رنگی انتخاب شده پیشنهاد کرد.

References

- Rubin, E., et al., Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005. 80(3): p. 291-298.
- Yilmaz, A.E., et al., Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Desalination*, 2011. 277(1-3): p. 156-163
- Sine, P., *Synthetic Dyes*. 1st ed 2003, New Delhi: Rajat Publications.
- Karcher, S., A. Kornmuller, and M. Jekel, Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 2001. 51(2-3): p. 111-125.
- Khaled, A., et al., Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 2009. 238(1-3): p. 210-232.
- Yu, S., et al., Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2010. 350(1-2): p. ۸۳-۹۱.
- Lee, C., K. Low, and S. Chow, Chrome sludge as an adsorbent for colour removal. *Environmental technology*, 1996. 17(9): p. 1023-1028.
- Nilsson, I., et al., Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi . *Enzyme and microbial technology*, 2006. 38(1-2): p. 94-100.
- Golka, K., S. Kopps, and Z.W. Myslak, Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology letters*, 2004. 151(1): p. 203-210.
- Robinson, T., et al., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 2001. 77(3): p. 247-255.
- Graham, N., X. Chen, and S. Jayaseelan, The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2001. 43(2): p. 245.
- Fu, Y. and T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource technology*, 2001. 79(3): p. 251-262.
- Kadirvelu, K., et al., Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 2003. 87

- (1) p. 129-132.
14. Low, K., C. Lee, and K. Tan, Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Bioresource technology*, 1995. 52(1): p. 79-83.
 15. Schiewer, S. and B. Volesky, Biosorption processes for heavy metal removal. *Environmental Microbe-Metal Interactions*, ASM Press, Herndon, Va, 2000: p. 329-362.
 16. Ghasemi, M., et al., Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: breakthrough curves studies and modeling. *Journal of hazardous materials*, 2011. 189(1-2): p. 141-149.
 17. Song, S., et al., Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. *Chemosphere*, 2007. 66(9): p. 1782-1788.
 18. Van der Zee, F.P., G. Lettinga, and J.A. Field, Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, 2001. 44(5): p. 1169-1176.
 19. Uddin, M.T., M.S. Islam, and M.Z. Abedin, Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPN J. Eng. Appl. Sci*, 2007. 2(2): p. 11-17.
 20. Decolonization of Textile dye effluent using natural adsorbents Sour shell Hind, Isotherms and kinetics studies, Khrmfr , M. Chamois , R. et al. *J. Color Science*, 2010:81-88.(Persian)
 21. Gulbeyi Dursun, H.C., Arzu Y. Dursun, Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *Journal of Hazardous Materials*, 2005. B125: p. 175-182.
 22. Schulthess, C.P. and C.P. Huang, Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Science Society of America Journal;(United States)*, 1990. 54(3) : p. 679-688.
 23. Aksu, Z., Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering Journal*, 2001. 7(1): p. 79-84.
 24. Kermani, M., et al., Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2006. 9: p. 1905-1910.
 25. Juan Wu, H.-Q.Y., Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. B137: p. 498-508.
 26. Aksu .Z., Equilibrium and kinetic modeling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation Purif. Technol.*, 2001. 21(3): p. 285-294.
 27. Aksu, Z., Akpinar, D., Modelling of simultaneous biosorption of phenol and nickel(II) onto dried aerobic activated sludge. *Separation Purif. Technol.*, 2000. 21(1-2): p. 87-99.
 28. Nandi, B.K., A. Goswami, and M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of hazardous materials*, 2009. 161(1) .p. 387-395.
 29. SarI, A. and M. Tuzen, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *Journal of hazardous materials*, 2009. 171(1-3): p. 973-979.
 30. Bayramoglu ,G., et al., Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. *Bioresource technology*, 2009. 100(10): p. 2685-2691.
 31. Lin, S.H. and R.S. Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 2009. 90(3): p. 1336-1349.
 32. Aliabadi, M., K. Morshedzadeh, and H. Soheyli, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by lignocellulosic solid wastes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2006. 3(3): p. 321-325.
 33. Nadavala, S.K., et al., Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of hazardous materials*, 2009. 162(1): p. 482-489.
 34. Behnamfard, A. and M.M. Salarirad, Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 2009. 170(1): p. 127-133.

35. Aksu, Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 2002. 38(1): p. 89-99.
36. Weber, W.J., *Physicochemical processes for water quality control*. 1972: Wiley Interscience.
37. Patel, R. and S. Suresh, Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresource Technology*, 2008. 99: p. 51-58.
38. Junxiong, C., et al., Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *Journal of Environmental Sciences*, 2009. 21(4): p. 534-538.
39. Wu, J. and H.Q. Yu, Biosorption of 2, 4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 2007. 98(2): p. 253-259.
40. Gholizadeh, A., et al., Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies. *journal of health and environment*, 1391. 5(1).
41. Kumar, K.V., S. Sivanesan, and V. Ramamurthi, Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. *Process Biochemistry*, 2005. 40: p. 2865-2872.

Removal of Azo dyes from aqueous solutions by biomass of brown algae *Cystoseira indica*

Rastgar A., MSc

Faculty Member, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

Allah-Abadi A., MSc

PhD Student of Environmental Health Engineering, Faculty Member, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Gholizadeh A., MSc

Faculty Member, School of Public Health, Northern Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

Rezai Z., MSc

MSc Student of Environmental Health Engineering,

Poreshegh UO., MSc

MSc Environmental Health Engineering.,

Received:26/05/2012, Revised:21/08/2012, Accepted:11/09/2012

Corresponding author:

Ayyob Rastegar, Sabzevar
University of Medical Sciences,
School of Public Health, Job
Prosper
E-mail: rastegar.89@gmail.com

Abstract

Background: The effluent of textile industries is high dyefully and this is one of most problems for environmental health engineers. Two Azo dyes biosorption, direct black 19 and direct red 23, on *Cystoseira indica*, an invasive macroalga in Iran, has been investigated using visible absorption spectroscopy.

Material and methods: Pre-treatment and chemical cross-linking with CaCl_2 , have been conducted in order to improve the stability as well as the biosorption capacity of the algal biomass. All measurements were conducted by UV-Visible Spectrophotometer. The effects of operating parameters such as contact time, pH, initial dye concentration and amount of biosorbent on the dye removal efficiency were investigated. The biosorption has been described in terms of isotherm and kinetic models; from the maximum adsorption capacity values, an estimation of the algal specific surface area was made.

Results: It has been found that biosorption kinetics can be described according to the pseudo second order model and biosorption equilibrated for 120 min (89.3% of direct red 23 and 69.02% of direct black 19 removed). Maximum biosorption found at pH 5 (2.4mg/g). It also observed increasing initial dye concentration and decreasing biomass dosage would reduce dye removal. Isotherm studies also revealed the dye biosorption on algal biomass followed from Freundlich model.

Conclusion: Biosorption of selected Azo dyes onto algal biomass, *Cystoseira indica* was fast and more dye is eliminated in the first hour. So, by determining the optimum conditions of contact time, pH, initial dye concentration and biosorbent dosage, *Cystoseira indica* can be used as an inexpensive sorbent for removal of Azo dyes from aqueous solutions.

Keyed word: Azo dyes, *Alga Cystoseira indica*, Biosorbent