

بررسی مقایسه ای کارایی جذب رنگ Reactive orange 3R با استفاده از گرانول مرجان آهکی و گرانول لیکا از محیط های آبی

محمد رضا شکوهی^۱، منصور ضربی^۲، محمد تقی صمدی^۱، محمد رضا سمرقندی^۱، کمال الدین کریمیان^{۳*}

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران.
۳. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۳۷۸۷۲۵۸ فکس: ۰۸۷۳۳۷۲۲۵۰۲ ایمیل: kamal.karimyan@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: رنگ ها از جمله آلاینده های اصلی موجود در فاضلاب های صنایع نساجی می باشند که به دلیل ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی و سرطانزا بوده و در محیط زیست پایدار می باشند. بنابراین هدف اصلی این پژوهش مقایسه کارایی مرجان آهکی و لیکا در حذف یک Reactive orange 3R از محلول های آبی می باشد.

روش کار: این مطالعه یک مطالعه بنیادی- کاربردی می باشد که در آن از مرجان آهکی و لیکا به عنوان جاذب های موثر در حذف رنگ RO3R استفاده شده است. مشخصات جاذب ها با استفاده از روش های فلورانس اشعه ایکس و پراش اشعه ایکس تعیین گردید. پارامترهای مورد بررسی شامل غلظت جاذب، زمان تماس، غلظت رنگ و pH بود که در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. همچنین داده های حاصل از ثابت تعادل با استفاده از مدل های ایزوترمی و سنتیکی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج آزمایشات نشان داد میزان جذب رنگ توسط هر دو نوع جاذب با افزایش زمان تماس و میزان جاذب افزایش می باشد، در حالی که راندمان حذف با افزایش pH محلول و غلظت اولیه رنگ کاهش یافت. مشخص گردید که در شرایط برابر با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۵۰ mg/L به ۱۵۰ mg/L، کارایی حذف رنگ توسط جاذب مرجان آهکی ۲۹ درصد و توسط جاذب لیکا به میزان ۳۳ درصد کاهش می یابد. نتایج نشان داد که داده های ثابت تعادل از هر دو نوع مدل ایزوترمی تبعیت می کنند، با این تفاوت که مدل ایزوترم لانگمویر ضریب همبستگی بالاتری را ($r^2 = 0.987$) نشان داد. همچنین بررسی داده های زمان- غلظت نشان داد که سنتیک حذف رنگ RO3R از هر دو نوع مدل سنتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم تبعیت می کند که در این مورد نیز معادله سنتیکی شبه درجه دوم ضریب همبستگی بالاتری را ($r^2 > 0.98$) از خود نشان داد.

نتیجه گیری: نتایج نشان می دهد که گرانول مرجان آهکی در حذف رنگ RO3R نسبت به گرانول لیکا کارایی بهتری داشته است. استفاده از این جاذب ها به دلیل دارا بودن دانسیته مناسب، قابلیت ته نشینی سریع و عدم باقیمانده مؤثر در پساب، می تواند کاربرد آسان تری نسبت به سایر جاذب ها داشته باشد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، گرانول مرجان آهکی، گرانول لیکا، Reactive orange 3R، صنایع نساجی

مقدمه

بسیاری از صنایع از قبیل صنایع تولید مواد آرایشی، رنگرزی، صنایع تولید کاغذ و مقوا و نساجی تولید پساب‌های رنگی می‌کنند (۱). رنگ‌ها دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطانزا (تولید گروه‌های آمین در تجزیه بی‌هوازی)، جهش‌زا، غیر قابل تجزیه بیولوژیک و پایدار می‌باشند که با ورود به محیط زیست باعث ایجاد معضلات زیست محیطی می‌گردند (۲،۳). فاضلاب‌های رنگی با ورود به محیط زیست و خصوصاً منابع آب باعث برهم خوردن جنبه‌های زیبا شناختی محیط زیست و ایجاد پدیده اوتریفیکاسیون در آب‌های سطحی و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده می‌شوند (۴). بیشتر رنگ‌ها در مقابل نور و گرما پایدار می‌باشند و از طرفی فناوری که این‌گونه رنگ‌ها را در مقابل مواد سفیدکننده، نور خورشید و اکسیداسیون مقاوم می‌کند، سبب عدم حذف آنها در سیستم‌های متداول تصفیه فاضلاب می‌گردد (۵). جهت رنگ‌زدایی فاضلاب‌های رنگی روش‌های متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله می‌توان به روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون، اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه آنزیمی، جذب سطحی و استفاده از فوتوکاتالیست‌ها اشاره کرد (۶). در این میان جذب سطحی یکی از فرایندهایی است که بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. در فرایند جذب سطحی، هدف اصلی انتقال آلاینده از ماتریکس مایع به داخل یک ماتریکس جامد و حذف کامل آلاینده است (۷،۶). کربن فعال یکی از مؤثرترین جاذب‌ها جهت حذف رنگ از محیط‌های آبی بوده است اما به دلیل آنکه احیای آن هزینه‌بر و گران می‌باشد همواره محققین را بر آن داشته است که به دنبال جاذب‌های جدیدتری در این زمینه باشند (۷). در این خصوص تحقیقات زیادی جهت کاربرد و استفاده از جاذب‌هایی که کم هزینه بوده و به سادگی قابل استفاده باشند

صورت گرفته است. از این جمله می‌توان به کاربرد سنگ معدنی کائولینیت (۸)، پرلیت (۹)، فایبر گلاس (۱۰)، خاکستر فرار (۱۱)، سبوس برنج (۱۲)، مواد معدنی متخلخل (۱۳) و بسیاری از مواد دیگر جهت حذف انواع آلاینده‌های رنگی از جمله رنگ مورد مطالعه در این پژوهش، از آب و فاضلاب اشاره کرد. مرجان آهکی و لیکا به علت دارا بودن تخلخل زیاد و دانسیته کم، می‌توانند به‌عنوان جاذب‌های خوبی در حذف عوامل مزاحم در آب و فاضلاب از جمله رنگ مورد استفاده قرار بگیرند. مرجان دارای ساختاری آهکی با تخلخل فراوان، تراکم ناپذیر، غیر قابل تجزیه و مقاوم در برابر حرارت می‌باشد که به علت وفور در آب‌های ایران و طبیعی‌بودن ساختار آن و عدم تاثیر زیست محیطی در صورت استفاده محدود، به عنوان جاذب در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی می‌تواند به حفظ بیشتر محیط زیست کمک نماید (۱۴). لیکا از عبارت دانه رس منبسط شده گرفته شده است. این دانه‌ها در کوره‌های گردان و در حرارت حدود ۱۲۰۰ درجه سلسیوس، از انبساط نوع خاصی از خاک رس تولید می‌شوند. دانه‌های لیکا دارای شکل تقریباً گرد و سطح زبر و ناهموارند. رویه میکروسکوپی خارجی دانه‌ها دارای خلل و فرج زبر قهوه‌ای رنگ و بخش داخلی دانه‌ها دارای بافت سلولی سیاه رنگ است (۱۵). لیکا به‌علت خصوصیتی مثل سبک بودن، عایق صوت و دما، عایق رطوبت، تراکم ناپذیری در برابر فشار مداوم، غیر قابل تجزیه، مقاوم در برابر حرارت، دارای pH نزدیک به ۷، طبیعی‌بودن ساختار اصلی آن، تولید آن در کشور و هزینه کمتر نسبت به جاذب‌های صنعتی، می‌تواند به‌عنوان یک جاذب مناسب، ارزان و سازگار با محیط زیست جهت حذف رنگ مطرح شود (۱۶). با توجه به مطالبی که بیان گردید، هدف اصلی این پژوهش بررسی مقایسه‌ای جاذب‌های طبیعی مرجان آهکی و لیکا در حذف رنگ Reactive Orange 3R از محلول‌های آبی می‌باشد. راندمان جاذب‌های مورد مطالعه با تغییر دادن pH

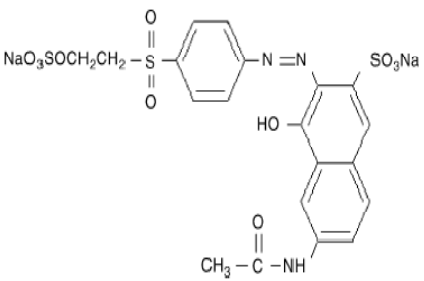
محلول، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و میزان جذب، مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت مدل‌های ایزوترمی فروندلیخ و لانگمویر و همچنین مدل‌های سنتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم جهت بررسی ثابت تعادل واکنش و سنتیک حذف مورد بررسی قرار گرفتند.

روش کار

تهیه نمونه رنگ

برای تهیه نمونه از رنگ صنعتی Reactive Orange 3R (RO 16) ساخت شرکت الوان ثابت همدان با درجه خلوص ۹۸٪ استفاده گردید. این رنگ از رنگ‌های آزو بوده و از جمله رنگ‌های پر مصرف در صنعت نساجی کشور می‌باشد. جدول شماره ۱ خصوصیات رنگ مورد مطالعه را نشان می‌دهد. کلیه نمونه‌ها با استفاده از آب بدون یون و در دمای آزمایشگاه انجام گرفت.

جدول ۱. مشخصات رنگ مورد استفاده

نام رنگ	Reactive Orange 3R
ساختار شیمیایی	
فرمول شیمیایی	C20H17N3Na2O11S3
گروه	راکتیو
وزن مولکولی	۶۱۷/۵۴ g/mol

آماده سازی جاذب‌ها

جاذب لیکا در اندازه ۱۰-۳ میلیمتری با دانسیته ۳۸۰ کیلوگرم بر مترمکعب از شرکت تولیدی لیکا بتن در قم خریداری گردید. جاذب مرجان آهکی نیز از بسترهای آهکی جزیره کیش واقع در خلیج همیشه فارس تهیه گردید. جهت تهیه گرانول جاذب‌های مورد مطالعه، ابتدای نمونه‌های اولیه به صورت دستی خرد شده و پس از شستشوی مناسب با آب بدون یون، جهت حذف گرد و خاک و خالص سازی آنها، به مدت ۱۲ ساعت در آون و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار داده شد تا رطوبت و آب اضافی از آنها حذف گردد (۱۴). پس از خشک شدن و دانه بندی در ظرف در بسته ای جهت استفاده در آزمایشات نگهداری شد. جهت سنجش ساختار

شیمیایی و تعیین نوع فازهای تشکیل دهنده نمونه جاذب‌ها از لحاظ کیفی، آزمایش تفرق اشعه ایکس^۱ و فلورانس اشعه ایکس^۲ انجام گرفت.

آزمایشات سیستم ناپیوسته

رسم منحنی استاندارد

جهت سنجش غلظت رنگ مورد مطالعه از دستگاه اسپکتروفتومتر VIS-UV مدل Shimadzu UV-1700 ساخت ژاپن استفاده شد که طول موج غالب در محدوده ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر بررسی و میزان آن $\lambda_{max} = 494 \text{ nm}$ تعیین گردید. سپس در این طول موج منحنی استاندارد ترسیم شد. به این ترتیب که ۱۰ غلظت مشخص از رنگ مورد مطالعه تهیه و پس

^۱ X-Ray Diffraction

^۲ X-Ray Fluorescence

اضافه گردیده و بعد از ۱۸۰ دقیقه زمان تماس، غلظت باقی مانده رنگ تعیین گردید.

مطالعات سنتیک جذب

جهت بررسی سینتیک واکنش جذب، میزان ۲ گرم از جاذبها به طور جداگانه در ۲۰۰ میلی لیتر نمونه رنگ با غلظت رنگ ۱۰۰ میلی گرم در لیتر قرار داده شد و به مدت ۲۴۰ دقیقه با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه در pH برابر ۲ و در دمای آزمایشگاه مورد اختلاط قرار گرفت. در فواصل زمانی مشخص نمونه برداری صورت گرفته و میزان رنگ جذب شده به ازای هر گرم از جرم جاذبها از طریق معادله ۱ تعیین گردید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{معادله ۱}$$

در این رابطه: q_e نشان دهنده میلی گرم رنگ جذب شده در هر گرم از جرم جاذب (ظرفیت جذب) بر حسب mg/g ، C_0 نشان دهنده غلظت اولیه رنگ (mg/L) ، C_e نشان دهنده غلظت باقی مانده رنگ بعد از زمان تعادل (mg/L) ، V حجم محلول بر حسب لیتر و m نیز جرم جاذب بر حسب گرم می باشد. از معادله شبه درجه اول (معادله ۲) و معادله شبه درجه دوم (معادله ۳) جهت بررسی سینتیک واکنشها استفاده گردید (۱۹). شکل خطی معادلات مربوطه به صورت زیر می باشد:

معادله ۲.

$$\text{Log}(1 - q_t/q_e) = -(k_1/2.303)t$$

معادله ۳.

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e t$$

در این معادلات q_e و q_t به ترتیب نشان دهنده میزان آلاینده بر روی جاذب در زمان t و نقطه تعادل بر حسب mg/g می باشد. k_1 ($1/\text{min}$) و k_2 (g/mg min) نیز به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول و شبه درجه دوم می باشند.

از قرائت میزان جذب در حداکثر طول موج جذب، منحنی استاندارد آن ترسیم و غلظت رنگ در آزمایشات توسط این منحنی تعیین شد.

آزمایشات جذب در یک سیستم ناپیوسته انجام گرفت. جهت بررسی تاثیر غلظت رنگ، نمونه رنگ در غلظت های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر تهیه و در تماس با هر دو جاذب در دوزهای ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۰ گرم در لیتر قرار داده شد. برای ایجاد اختلاط از دستگاه همزن مدل HANA-HI 190 با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه استفاده گردید.

جهت بررسی اثر pH در محدوده ۱۲-۲ از اسید سولفوریک و سود سوزآور جهت تنظیم آن و جهت سنجش آن از دستگاه pH متر پرتابل مدل Suntext sp-701 ساخت کشور تایوان استفاده گردید. کلیه نمونه ها قبل از اندازه گیری با دستگاه سانتریفیوژ Sigma-301 ساخت آلمان با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ گردیده و پس از عبور از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون مورد اندازه گیری قرار گرفت. جهت افزایش دقت کلیه آزمایشات به صورت سه مرحله ای^۱ انجام گردید و اعداد گزارش شده در این مقاله به صورت میانگین سه مرحله در هر مورد می باشد. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار Excel انجام گرفت.

جهت بررسی اثر زمان تماس، نمونه رنگ با غلظت 50 mg/L از رنگ مورد نظر تهیه گردید. pH نمونه ها بر روی ۲ تنظیم گردید و بعد از اضافه کردن مقدار 10 g/L از هر کدام از جاذبها، نمونه برداری در فواصل زمانی مشخص انجام گرفته و به این ترتیب غلظت باقیمانده رنگ تعیین گردید.

جهت بررسی اثر میزان جاذبها، نمونه رنگ با غلظت 50 mg/L ساخته شده و pH نمونه ها بر روی ۲ تنظیم گردید. سپس به محلول رنگ به ترتیب مقدار ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۰ گرم از جاذبهای مورد نظر

^۱ Triplicate

مطالعه ثابت تعادل

جهت بررسی ثابت تعادل نیز از معادلات خطی فروندلیخ (معادله ۴) و لانگمویر (معادله ۵) استفاده گردید:

معادله ۴.

$$\log(q_e) = \log K_f + 1/n \log C_e$$

معادله ۵.

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m b)$$

در این معادلات، k_f ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$) و n ثابت ایزوترم فروندلیخ می‌باشند که به ترتیب از طریق شیب خط و عرض از مبدا معادله ۴ به دست می‌آیند. پارامتر k_f نشان‌دهنده ضریب چسبندگی آلاینده بر روی جاذب می‌باشد و ضریب n نیز نشان‌دهنده نوع فرآیند جذب می‌باشد. اگر میزان n در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار بگیرد فرآیند جذب از نوع مطلوب خواهد بود. C_e ، q_m و b نیز به ترتیب نشان‌دهنده میزان آلاینده باقی‌مانده در زمان تعادل (mg/L)، حداکثر

میزان آلاینده جذب شده (mg/g) و پارامتر ایزوترم لانگمویر می‌باشند.

یافته ها

تعیین مشخصات جاذب‌ها

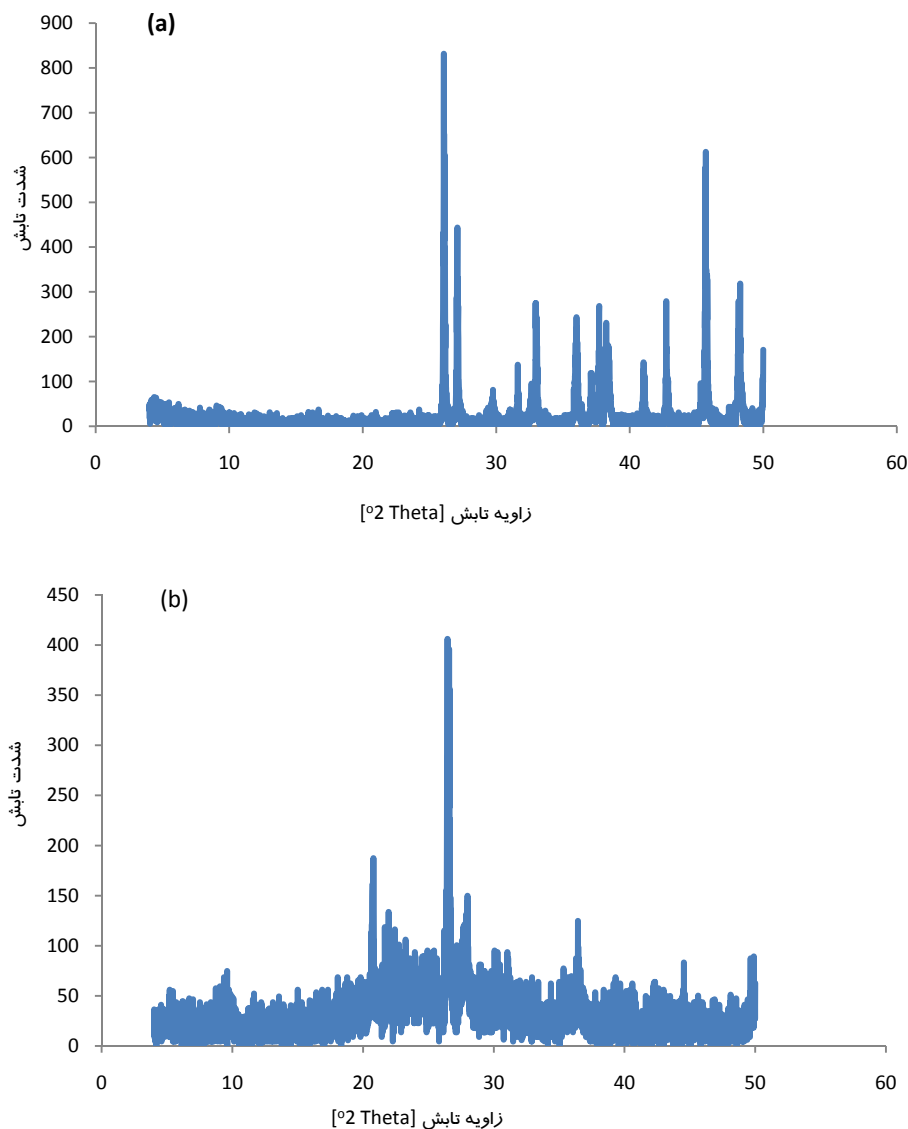
در جدول ۲ نتایج حاصل از آنالیز فلورانس اشعه ایکس (XRF) برای جاذب‌های لیکا و مرجان آهکی نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد برای جاذب لیکا، عمده‌ترین ترکیبات تشکیل‌دهنده اکسید سیلیس و اکسید آلومینیوم می‌باشد که مشابه با ترکیبات یافت شده در زئولیت‌های کلینوپتی لولایت می‌باشد که در اکثر مناطق ایران یافت می‌شود. در مورد مرجان آهکی نیز، عمده‌ترین ترکیب تشکیل‌دهنده اکسید کلسیم می‌باشد که به دلیل وجود یون‌های کلسیم و رسوب آن در کف آب‌های خلیج فارس می‌باشد. با توجه به اجزاء تشکیل‌دهنده جاذب‌های مورد استفاده، به نظر می‌رسد که جاذب‌های مورد نظر قابلیت برقراری پیوندهای الکترواستاتیک در مواجهه با یون‌های با بار منفی از قبیل رنگ مورد مطالعه را داشته باشند.

جدول ۲. اجزای تشکیل دهنده جاذب‌های مورد استفاده براساس آنالیز XRF

اجزا	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cl	SrO	Na ₂ O
مرجان آهکی	۰/۱۰۹	۰/۶۳۶	۰/۶۳۴	-----	۰/۹۹۷	-----	۹۲/۸۵	-----	۰/۳۶	۲/۷۵	۱/۴۶
لیکای خام	۶۶/۰۶	۱۶/۵۷	۲/۹۹	۰/۲۱	۰/۲۳	۲/۶۹	۲/۴۶	۰/۷۸	۱/۷	۰/۱۳	۰/۶۹

مرجان آهکی می‌باشد. همچنین ساختار متبلور جاذب لیکا را می‌توان در باند های 20.0° ، 22.0° ، 24.0° ، 28.0° ، 32.0° ، 38.0° ، 46.0° ، 49.0° مشاهده کرد. پیک مشاهده شده در باند 28.0° و 32.0° را می‌توان به ترتیب به تشکیل کانی‌های کوارتز و فلدسپات نسبت داد که باعث تشکیل فاز غیر متبلور و یا آمورفوس در جاذب لیکا نسبت داد.

در شکل ۱a و ۱b به ترتیب نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس برای جاذب مرجان آهکی و لیکا نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ می‌توان ساختار کریستاله جاذب مرجان آهکی را در کلیه باندهای جذب مشاهده کرد. منحنی گنبدی شکل مشاهده شده در باند 26.0° را می‌توان به تشکیل کانی آراگونیت نسبت داد که نشان‌دهنده فاز غیر متبلور



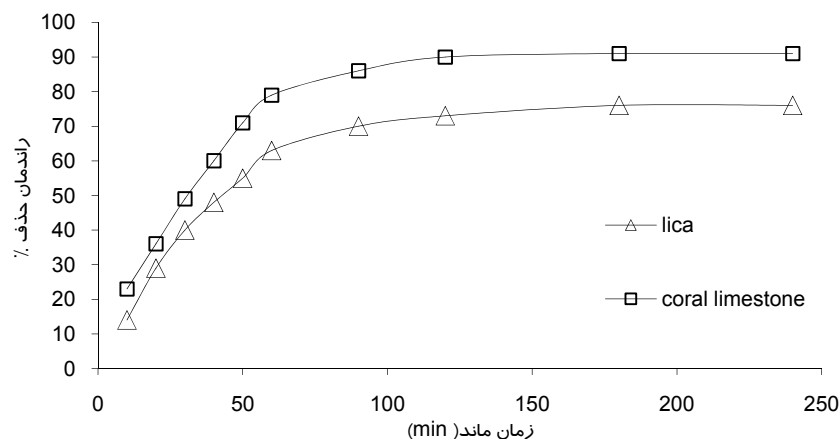
شکل ۱. نتایج حاصل از آنالیز تفرق اشعه ایکس بروی مرجان آهکی (a) و لیکا (b)

تاثیر زمان ماند

تاثیر زمان تماس بر مقدار جذب با غلظت ثابت رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱۰ گرم در لیتر و pH برابر ۲ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطابق شکل ۲ نشان داد که میزان جذب رنگ RO 16 توسط هر دو جاذب با افزایش زمان تماس افزایش یافته و پس از زمان تماس ۱۸۰ دقیقه به حالت تعادل

رسیده و ثابت می ماند. بنابراین زمان تماس ۱۸۰

دقیقه به عنوان زمان بهینه در بررسی سایر پارامترها مد نظر قرار گرفت. همچنین مشخص گردید که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف توسط مرجان آهکی بیشتر از لیکا بود.

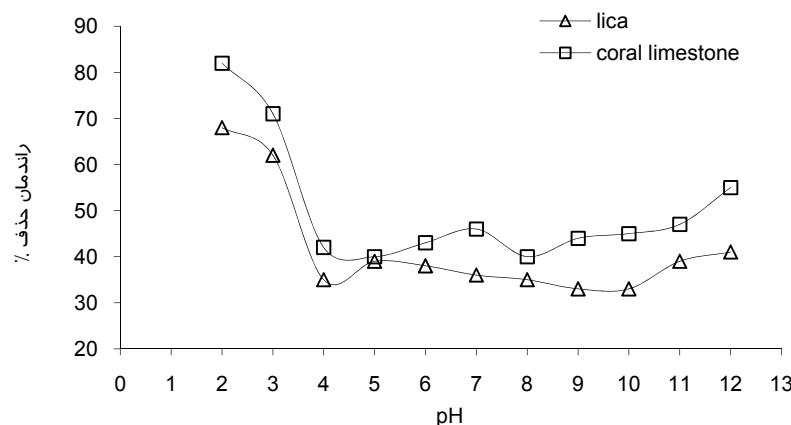


شکل ۲. نتایج تاثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف رنگ (۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگ در pH برابر ۲ و میزان ۱۰ g/L از جاذب)

تاثیر pH اولیه

pH یکی از فاکتورهای تاثیرگذار در فرایند جذب می باشد که تاثیر pH بر مقدار جذب با غلظت ثابت رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱۰ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. طبق شکل ۳ با کاهش pH اولیه، میزان جذب رنگ توسط هر دو جاذب افزایش یافت و بالاترین

میزان حذف در pH برابر ۲ مشاهده شد. بنابراین pH معادل ۲ به عنوان pH بهینه در سایر آزمایشات مد نظر قرار گرفت. در این محدوده از pH راندمان حذف توسط مرجان آهکی و لیکا به ترتیب به بیش از ۸۰٪ و ۶۵٪ رسید.

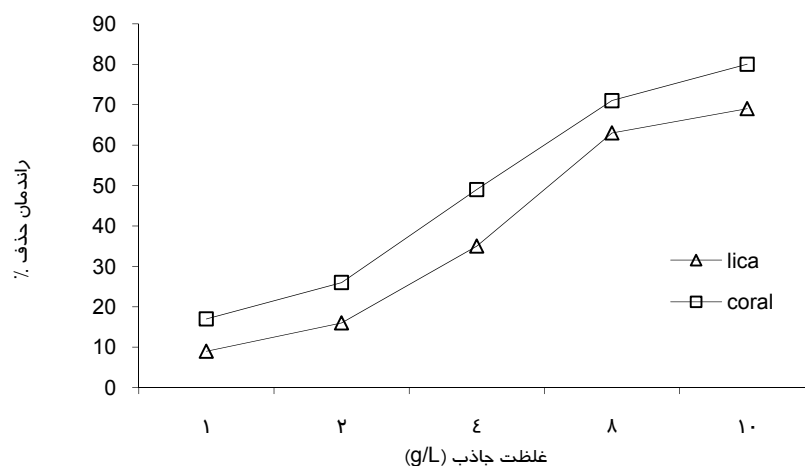


شکل ۳. تاثیر pH اولیه محلول بر روی کارایی حذف رنگ (۵۰ mg/L غلظت اولیه رنگ، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و میزان ۱۰ g/L از جاذب های مورد مطالعه)

تاثیر غلظت جاذب ها

همان طور که در شکل ۴ مشخص گردیده است، با افزایش غلظت جاذب گرانول مرجان آهکی از ۱ گرم بر لیتر به غلظت ۱۰ گرم بر لیتر در زمان ماند ۱۸۰ دقیقه، راندمان حذف رنگ راکتیو اورنج ۳ آر از ۱۷ درصد به ۸۰ درصد افزایش یافته است. در همین شرایط با افزایش غلظت گرانول لیکا از ۱ به ۱۰ گرم

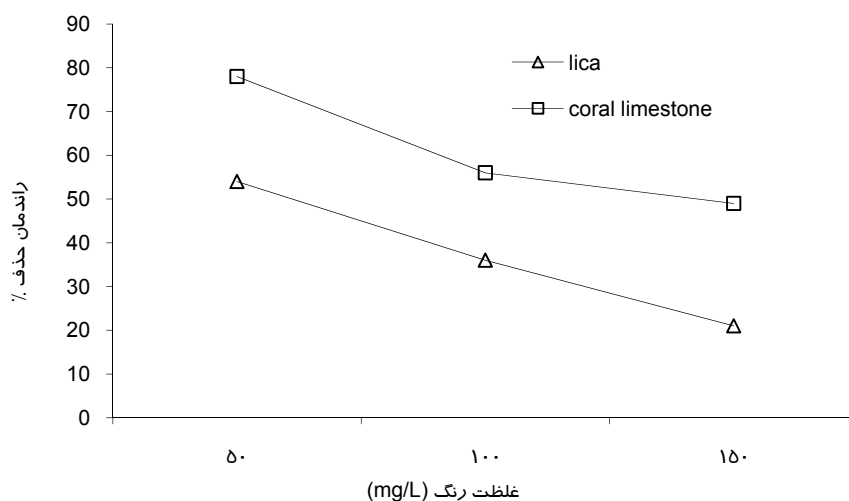
بر لیتر راندمان حذف راکتیو اورنج ۳ آر از ۹ درصد به ۶۹ درصد افزایش یافته است. بنابراین مشخص گردید که افزایش میزان جاذب تاثیر مثبتی بر راندمان حذف دارد. به این ترتیب میزان جاذب ۱۰ g/L در سایر آزمایشات به عنوان بهینه مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۴. بررسی تاثیر غلظت جاذب بر روی کارایی حذف رنگ (pH برابر ۲، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، غلظت ۵۰ mg/L از رنگ)

تاثیر غلظت رنگ اولیه

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه رنگ بر راندمان حذف، مطالعات با ۳ غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر از رنگ RO 16، غلظت ۱۰ گرم در لیتر از جاذب‌ها و pH برابر ۲ انجام پذیرفت که نتایج آنالیز تغییرات غلظت رنگ RO 16 بر میزان حذف آن توسط هر دو جاذب در شکل ۵ آمده است. بر اساس نتایج حاصله مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه رنگ میزان کارایی حذف رنگ کاهش می‌یابد.



شکل ۵. تاثیر غلظت رنگ بر روی کارایی حذف رنگ (pH برابر ۲، غلظت ۱۰ g/L از جاذب، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه)

مطالعه ایزوترم های جذب

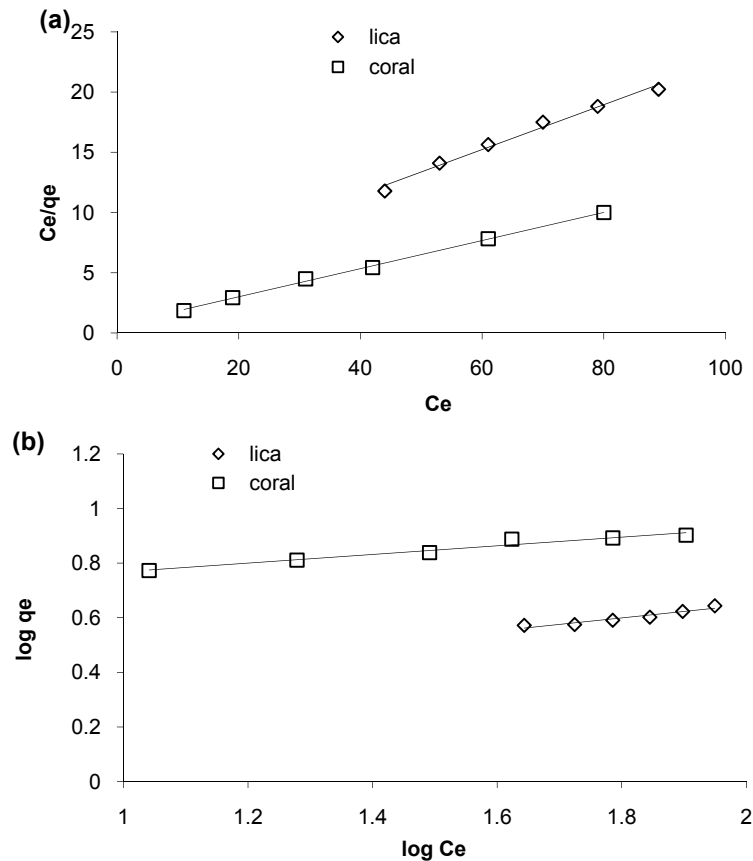
در شکل ۶a و ۶b به ترتیب نتایج حاصل از برازش داده‌های ثابت تعادل بر روی مدل‌های ایزوترمی

همچنین مشخص گردید که در شرایط برابر با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۵۰ mg/L به ۱۰۰ mg/L، کارایی حذف رنگ توسط جاذب مرجان آهکی ۲۹ درصد و توسط جاذب لیکا به میزان ۳۳ درصد کاهش یافته است. بنابراین میزان رنگ ۵۰ mg/L لیتر به عنوان غلظت بهینه رنگ در سایر آزمایشات استفاده شد.

لانگمویر و فروندلیخ آورده شده است. همچنین در جدول ۳ پارامترهای حاصل از محاسبات مدل‌های ایزوترمی نشان داده شده است. همان‌طور که از

فروندلیخ ضریب همبستگی بالاتری را نشان داد. بنابراین مشخص شد که حذف رنگ مورد مطالعه با جاذب‌های مرجان آهکی و لیکا از مدل ایزوترمی لانگمویر تبعیت می‌کند.

جدول ۳ مشخص می‌باشد، داده‌های ثابت تعادل با ضریب رگرسیون بالائی بر روی هر دو نوع مدل ایزوترمی مورد برازش قرار گرفتند ولی مدل ایزوترمی لانگمویر نسبت به مدل ایزوترمی



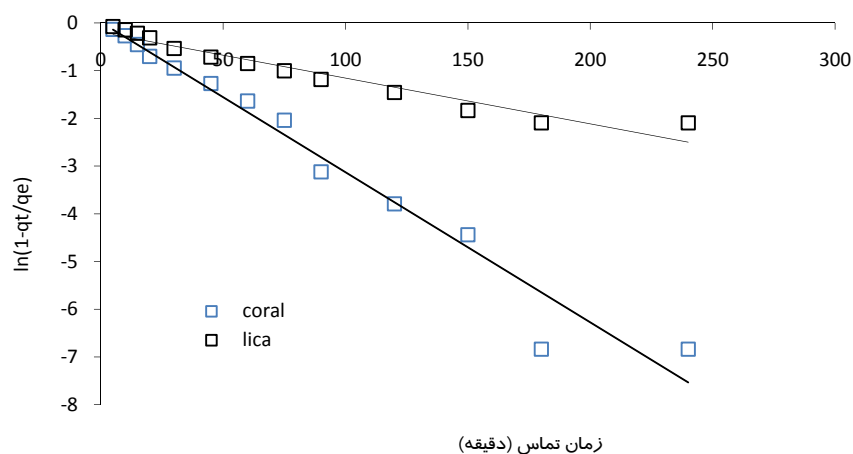
شکل ۶. ایزوترم‌های جذب برای رنگ‌های مورد مطالعه (a) لانگمویر، (b) فروندلیخ

سینتیک واکنش

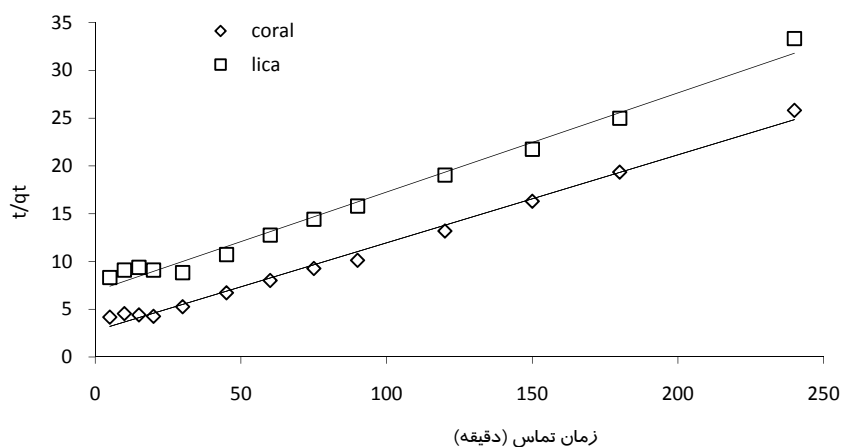
در شکل ۷ و ۸ به ترتیب نتایج حاصل از بررسی سینتیک حذف رنگ Reactive orange 3R با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم نشان داده شده است. در جدول ۴ نیز پارامترهای سینتیکی جذب آورده شده است. بر اساس جدول ۴ مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب رگرسیون بالاتری نسبت به مدل سینتیکی شبه درجه اول، سینتیک حذف رنگ Reactive orange 3R را با استفاده از جاذب‌های مرجان آهکی و لیکا نشان می‌دهد.

جدول ۳. پارامترهای ایزوترم جذب

ایزوترم	پارامتر	مرجان	لیکا
لانگمویر	b	۰/۱۷۲	۰/۰۴۵
	q_m	۸/۶۲	۵/۳۷
	r^2	۰/۹۹۸	۰/۹۸۷
فروندلیخ	k_f	۰/۲۱۴	۰/۷۶۴
	n	۶/۳۲	۴/۲۱
	r^2	۰/۹۵۷	۰/۹۲۳



شکل ۷. مدل سینتیکی شبه درجه اول برای جذب رنگ Reactive orange 3R توسط مرجان آهکی و لیکا



شکل ۸. مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای جذب رنگ Reactive orange 3R توسط مرجان آهکی و لیکا

جدول ۴. پارامترهای سینتیک جذب

لیکا	مرجان	پارامتر	سینتیک
۰/۰۰۹	۰/۰۳۱	k_1	سینتیک درجه یک
۸/۲۱	۹/۳۱	$q_{e.calc}$	
۷/۲	۹/۳۳	$q_{e.exp}$	
۰/۹۴۳	۰/۹۶۶	r^2	
۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۳	k_2	سینتیک درجه دو
۹/۶۳	۱۰/۸۵	$q_{e.calc}$	
۷/۲	۹/۳۳	$q_{e.exp}$	
۰/۹۸۷۴	۰/۹۹۲	r^2	

بحث

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که جاذب‌های مرجان آهکی و لیکا قابلیت بسیار خوبی برای حذف رنگ Reactive orange 3R دارند. نتایج حاصل از

تأثیر زمان تماس نشان داد که افزایش زمان تماس باعث افزایش میزان حذف رنگ می‌شود و در این مطالعه در زمان تماس ۱۸۰ دقیقه بیشترین میزان حذف اتفاق افتاد. پس از گذشت زمان تماس ۱۸۰

دقیقه راندمان حذف تغییر بسیار جزئی پیدا کرد که قابل چشم‌پوشی می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که میزان جذب و سرعت رسیدن به حالت تعادل در جذب مرجان آهکی بیشتر از جذب لیکا می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که جذب‌های لیکا و مرجان آهکی در طول این زمان تماس به حد اشباع می‌رسند و بعد از آن میزان جذب کاهش یافته و بنابراین باید جذب تازه‌تری جایگزین جذب اشباع شده گردد. زمان تماس یکی از پارامترهای مهم در واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. اصولاً در واکنش‌های شیمیایی می‌توان یک زمان تماس بهینه و یا زمان تعادل برای واکنش موردنظر تعریف کرد. زمان تعادل زمانی می‌باشد که در آن میزان حذف آلاینده به یک مقدار ثابت می‌رسد. به عبارت دیگر چنانچه زمان تماس بیش از حد تعادل باشد فرآیند از لحاظ اقتصادی به صرفه نخواهد بود، چرا که مقدار حذف خیلی کم می‌باشد. بنابراین برای رسیدن به راندمان مورد نظر، باید جذب اشباع شده از مدار خارج گردیده و جذب تازه‌تری جایگزین گردد (۷). تحقیقی که توسط فونگارو روی جذب رنگ آر او ۱۶ با کاربرد جذب خاکستر فرار انجام شد نشان داد که میزان جذب این رنگ پس از یک ساعت به شدت کاهش یافت و بیشترین میزان جذب در ۳۰ دقیقه اول صورت گرفت (۱۷). با مقایسه جذب‌های مورد مطالعه در این پژوهش با خاکستر فرار استفاده شده توسط فونگارو مشخص می‌گردد که جذب لیکا و مرجان آهکی نسبت به جذب خاکستر فرار دارای ظرفیت بیشتری برای حذف رنگ آر او ۱۶ می‌باشند.

pH محلول از جمله پارامترهای موثر بر کارایی فرآیندهای اکسیداسیون-احیاء و فرآیند جذب سطحی می‌باشد که حذف آلاینده‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. pH به معنی غلظت یون هیدروژن در محیط می‌باشد که با افزایش غلظت یون هیدروژن، pH محلول کاهش یافته و محلول اسیدی می‌گردد، و با کاهش غلظت یون هیدروژن، pH محیط افزایش

یافته و محلول به حالت قلیائی تبدیل می‌گردد. در فرآیندهای جذب سطحی، pH از دو طریق حذف آلاینده را تحت تاثیر قرار می‌دهد: یکی از طریق بمباران سطح جذب با استفاده از یون‌های مثبت هیدروژن و یون‌های منفی هیدروکسیل به ترتیب در محیط‌های اسیدی و قلیائی و دیگری از طریق تشکیل ترکیب با یون‌های موجود در محلول در محیط‌های اسیدی و قلیائی (۱۸). در این مطالعه بیشترین میزان حذف رنگ توسط جذب‌های مورد مطالعه در pH برابر ۲ مشاهده گردید که این امر به دلیل بمبارن سطح جذب‌های لیکا و مرجان آهکی توسط یون‌های مثبت هیدروژن و برقراری پیوند الکترواستاتیک بین سطح مثبت جذب‌ها با مولکول‌های دارای بار منفی رنگ Reactive orange 3R می‌باشد. در محیط‌های قلیائی نیز راندمان حذف کاهش چشمگیری از خود نشان داد که این پدیده نیز به دلیل رقابت بین یون‌های منفی هیدروکسیل با مولکول‌های دارای بار منفی رنگ مورد مطالعه می‌باشد که به دلیل بالا بودن غلظت یون‌های منفی هیدروکسیل در محیط راندمان حذف کاهش یافت. نتایج مشابهی توسط محققان مختلف ارائه شده است. برای مثال در حذف رنگ توسط زائدات کشاورزی و همچنین بیوجاذب‌ها مشخص شده است که بیشترین میزان حذف رنگ در pH اسیدی اتفاق می‌افتد (۲۰، ۱۹).

نتایج حاصل از تاثیر افزایش میزان جذب‌های مورد مطالعه نشان داد که با افزایش میزان جذب راندمان حذف رنگ افزایش چشمگیری دارا می‌باشد و بیشترین میزان حذف رنگ در غلظت جذب برابر ۱۰ g/L مشاهده شد. دلیل این امر را می‌توان به افزایش سطح مخصوص جذب با افزایش میزان جذب در محلول نسبت داد که باعث می‌شود سطح بیشتری از جذب در تماس با محلول رنگ قرار بگیرد. با این وجود با افزایش میزان جذب ظرفیت جذب (میزان جذب بر واحد جرم جذب) کاهش پیدا کرد. دلیل کاهش میزان ظرفیت جذب را می‌توان به

واکنش‌های داخل ذره‌ای از جمله تراکم، به علت افزایش میزان جاذب نسبت داد که موجب کاهش مساحت سطحی جاذب شده و همچنین باعث افزایش فاصله پیوند بین جاذب و جذب‌شونده می‌شود (۱۰،۹). در مطالعه مشابهی، ژو^۱ برای حذف رنگ از پسماندهای محصولات کشاورزی از جمله سبوس برنج استفاده کرد و مشاهدات او نشان داد که با افزایش غلظت جاذب میزان جذب افزایش یافته ولی ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (۱۲). همچنین نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه رنگ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان حذف کاهش می‌یابد. علت کاهش میزان جذب با افزایش غلظت رنگ را می‌توان به دلیل کاهش سطح جذب در دسترس به دلیل اشباع شدن آن دانست (۲۱). نتایج مشابهی در مطالعه فرناندز در مورد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب پیت^۲ و کیتوسان در حذف رنگ‌های بازی و راکتیو گزارش شده است (۲۲،۲۳). نتایج حاصل از مطالعه ثابت تعادل نشان داد که حذف رنگ Reactive orange 3R با ضریب رگرسیون خطی بالائی از هر دو نوع مدل ایزوترمی فروندلیخ و لانگمویر تبعیت می‌کند. با این وجود ضریب رگرسیون خطی مربوط به ایزوترم لانگمویر مقدار بالاتری را نسبت به مدل ایزوترمی فروندلیخ از خود نشان داد. دلیل برآزش بالای داده‌های ثابت تعادل بر روی هر دو نوع مدل ایزوترمی را می‌توان به وجود محل‌های هتروژن قابل جذب برای مولکول‌های رنگ بر روی سطح جاذب‌های مورد مطالعه نسبت داد که به‌صورت یکنواخت بر روی سطح جاذب گسترش یافته‌اند (۲۴). مقادیر ثابت ایزوترم فروندلیخ (n) برای هر دو نوع جاذب در محدوده ۱ تا ۱۰ مشاهده گردید که این امر نشان‌دهنده شرایط جذب مطلوب برای حذف رنگ مورد مطالعه با استفاده از جاذب‌های لیکا و مرجان آهکی می‌باشد (۲۴).

¹ Guo² Peat

همچنین حداکثر میزان جذب برای جاذب مرجان آهکی و لیکا به ترتیب برابر $8/62 \text{ mg/g}$ و $5/37 \text{ mg/g}$ مشاهده شد که این امر نشان داد که ظرفیت جذب جاذب مرجان آهکی بیشتر از لیکا می‌باشد.

همچنین نتایج حاصل از برآزش داده‌های زمان-غلظت رنگ بر روی مدل‌های سنتیکی نشان داد که سنتیک حذف رنگ مورد مطالعه از هر دو نوع مدل سنتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم تبعیت می‌کند، با این تفاوت که ضریب رگرسیون خطی مربوط به مدل سنتیکی شبه درجه دوم مقدار بالاتری را نشان داد. همچنین مقادیر q_e حاصل از محاسبات با مقادیر q_e حاصل از آزمایشات تعیین گردیده و نشان داده شد این دو مقدار مشابه هم نبوده و اختلاف جزئی با همدیگر دارند. ضرایب مربوط به ثابت سرعت واکنش (k_1 و k_2) برای مرجان آهکی مقدار بالاتری را نسبت به لیکا از خود نشان داد که این امر نشان‌دهنده تمایل بیشتر رنگ Reactive orange 3R برای جذب بر روی جاذب مرجان آهکی نسبت به لیکا می‌باشد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که شرایط بهینه برای حذف رنگ Reactive orange 3R توسط جاذب‌های مرجان آهکی و لیکا در pH برابر ۲، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، غلظت 50 mg/L از رنگ و میزان جاذب 10 g/L می‌باشد. به‌طور کلی تحت شرایط بهینه بیش از ۸۵٪ رنگ توسط مرجان آهکی و بیش از ۷۰٪ رنگ توسط جاذب لیکا حذف گردید. با توجه به آزمایش XRD و XRF مرجان آهکی به دلیل داشتن کانی آراگونیت و ساختاری کربناته در جذب و به دام انداختن یون‌های رنگ دارای قدرت بهتر و پایدارتری نسبت به لیکا با ساختاری سیلیکاته به دلیل حضور فراوان کانی کوارتز می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی و سنتیکی نشان داد که

دانشیته مناسب، قابلیت ته‌نشینی سریع و عدم باقیمانده مؤثر در پساب، می‌تواند کاربرد آسان‌تری نسبت به سایر جاذب‌ها داشته باشد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق در قالب پایان نامه کارشناسی ارشد و با حمایت مالی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسید. لذا از زحمات مسئولین محترم حوزه پژوهشی تشکر و قدردانی می‌گردد.

تمامی مدل‌های مورد بررسی دارای ضریب رگرسیون خطی بالائی برای هر دو نوع جاذب می‌باشند که این امر نشان‌دهنده وجود محل‌های قابل جذب هتروژن برای مولکول‌های رنگ می‌باشد که به‌صورت یکنواخت در سطح جاذب توزیع شده‌اند. مرجان آهکی و لیکا به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت نسبت به جاذب‌های اصلی نظیر کربن فعال می‌تواند در آینده به‌صورت گسترده‌ای برای جذب آلاینده‌های محلول در آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از این جاذب‌ها به دلیل دارابودن

References

- 1-Samarghandi MR, Zarrabi M, Noori Sepehr M, Panahi R, Foroughi M. Removal of Acid Red 14 by Pumice Stone as a Low Cost Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Study, Iran J ChemChem Eng. 2012; 31(3): 19-27.
- 2- Samarghandi MR, Zarrabi M, Amrane A, Noori Sepehr M, Noroozi Mehdi, Namdari S, Zarei A. Kinetic of degradation of two azo dyes from aqueous solutions by zero iron powder: determination of the optimal conditions, Desalin Water Treat. 2012 Feb; 49 (3) 137-143.
- 3- Helmes C, Fund Z, Thompson MK, Volets MK, Makie M. A study of azo and nitro dyes for the selection of candidates for carcinogen bioassay. Environ Sci Health part A. 1984 Jan; 19 (1):197-231.
- 4- Samarghandi MR, Zarrabi M, Noori Sepehr M, Amrane A, Safari GH, Bashiri S. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Iran J Environ Health Scie Eng. 2012 Oct; 9 (4): 1-9.
- 5- Xubiao L, Youcai Z, Yining H, Lixia Y, Xinman T, Shenglian L. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer, J Hazard Mater. 2011 Aug; 187 (9): 274-282.
- 6- Sloicarf YM. Method of depolarization of textile wastewater, Dyes Pigm. 1998 May; 37 (3):335-356.
- 7- Magdalena G, Zbigniew H. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958, Desalination 2011 Oct; 278 (11): 219-226.
- 8- Ghosh D, Bhattacharyya KG. Adsorption of methylene blue on kaolinite, Appl Clay Sci. 2002 Sep; 20 (4): 295-300.
- 9- Arh-Hwang C, Shin-Ming C. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans, J Hazard Mater. 2009 Jan; 172 (13): 1111-1121.
- 10- Chakrabarti S, Dutta BK. The adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers, Colloids Surf, A., 2005 Aug; 11(9):286-278.
- 11- Janos P, Buchtova H, Ryznarova M. Sorption of dyes from aqueous solution onto fly ash, Water Res. 2003 Sep.; 37(20): 4938-44.
- 12- Guo Y, Yang, Fu W, Qi J, Li R, Wang Z, Xu H. Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, Dyes Pigm. 2003 Jul; 219 (9):29-56.
- 13- Ozdemir O, Armagan B, Turan M, Celik MS. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. Dyes Pigm. 2004 Jan; 49 (15):60-62.
- 14- Adsorption of Inorganic and Organic Arsenic Compounds by Aluminum-loaded Coral Limestone. Applied Organ metallic Chemistry, VOL.10.747-752(1996).
- 15- Leca Co. What is Leca? Leca coIran. (2006) [cited; Available from: <http://www.Leca.ir/index>.
- 16- Marian AN, Alfred AC, Tanja B, George WF. The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water, J Hazard Mater. 2012 Sep; 217(9): 360- 365.

- 17- Denise AF, Terezinha EM, Carvalho S, Ivone B. Adsorption of Reactive Orange 16 onto zeolite synthesized from fly ash: kinetics and equilibrium studies, Proceedings of the Symposium Brazil-Japan in Economy, Science and Technological Innovation. São Paulo-SP, Brazil, 14-16 June 2008, 117-124.
- 18- Noori Sepehr M, Sivasankar V, Zarrabi M, Senthil KM. Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies, ChemEng J. 2013 Jun; 228 (6): 192-204.
- 19- Xue SW, Yin Z, Yu J, Cheng S. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products, J Hazard Mater. 2008 Aug; 157 (19): 374-385.
- 20- Tae YK, Min BJ, Choi SY, Park SS, Cho SY, Kim SJ. Separation Characteristics of Reactive Orange Dye from Aqueous Solution Using Biosorbent. Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science; San Francisco, USA, 2008Oct, 78-98.
- 21- Meshko LMV, Mincheva M, Rodrigues AE, Adsorption Of Basic Dyes On Granular Activated Carbon And Natural Zeolite, Water Res. 2001 Oct; 35(14):3357-66.
- 22- Fernandes AN, Almeida Ctbm CAP, Debacher NA, Sierra MMD. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat, J Hazard Mater. 2007 May; 144 (19):409-412.
- 23- George ZK, Nikolaos KL. Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives, J Colloid Inter Sci. 2009 Apr; 331 (5): 32-39.
- 24- Ling WL, Tjoon TT, Anees A, Norhashimah M, Yee SW. A Novel Pretreatment Method of Lignocellulosic Material as Adsorbent and Kinetic Study of Dye Waste Adsorption, Water Air Soil Pollut. 2011 May; 218(3):293-306.

A Comparative Study of Removal Efficiency for Reactive Orange 3R from Aqueous Solution Using Coral Limestone Granule and LECA Granule

Shookohi MR¹, Samadi MT¹, Samarghandi MR¹, Zarrabi M², Karimaian K³

¹ Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

² Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

³ Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sannandaj, Iran.

* *Corresponding Author.* Tel: +989183787258 Fax: +988723722502 E-mail: kamal.karimyan@gmail.com

Received: 8 Apr 2013 Accepted: 5 Jul 2013

ABSTRACT

Background & Objectives: Dyes are one of the main pollutants in textile wastewater and due to their molecular structures, they are usually toxic, carcinogen and persistent in the environment. Therefore, the aim of present work was to compare efficiency of LECA and coral limestone to remove Reactive Orange 3R from aqueous solution.

Methods: Present work is a basic-applicable study in which, LECA and coral limestone were used as efficient adsorbents for removal of Reactive Orange 3R. The adsorbent characteristics were determined by X-ray fluorescence and X-ray diffraction methods. Experimental parameters included; adsorbent concentration, contact time, dye concentration, and solution pH, which were tested in a batch system. In addition, data acquired from equilibrium constant were evaluated using various isotherm and kinetic models.

Results: Results showed that dye removal efficiency for both adsorbents was increased with increasing contact time and adsorbent mass, while decreased with increasing solution pH and initial dye concentration. Dye removal efficiency increased with increasing contact time and reached to equilibrium after 180 minutes. At same condition, increasing initial dye concentration from 50 mg/L to 150 mg/L, decreased removal efficiency of coral limestone and LECA by 29 and 33%, respectively. Equilibrium data was fitted onto both Freundlich and Langmuir isotherm models with higher correlation coefficient ($R^2=0.987$) found for Langmuir isotherm model. In addition, data for time-concentration profile was best fitted to both pseudo first order and pseudo second order kinetic model with higher correlation coefficient ($R^2>0.98$) for pseudo second order kinetic model.

Conclusion: Results reveal that coral limestone has higher efficiency than LECA in removal of Reactive Orange 3R dye. Tested adsorbents due to their appropriate density, rapid settling properties, and no residual in solution can be applied in dye removal easier than other adsorbents.

Keywords: Adsorption; Coral Limestone Granule; LECA Granule; Reactive Orange 3R; Textile Industries.