

حذف آلاینده رنگی «آبی بازی ۳» با استفاده از آزولا فیلکولوییدس در محلول‌های آبی، همراه با بررسی پتانسیومتریک دیواره سلولی

روحان رخشائی^۱، زهرا ضمیرایی^۲، سمیه باقی‌پور^۳، محمد پناهنده^۴

نویسنده مسئول: رشت، ضلع غربی باغ محتشم، کوچه شهید سیادت، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی Roohan_Rakhshae@yahoo.com

دریافت: ۹۰/۰۲/۰۳ پذیرش: ۹۰/۰۵/۰۱

چکیده

زمینه و هدف: از سرخس آزولا فیلکولوییدس برای حذف "آبی بازی ۳" که یک رنگینه کاتیونی و سرطان‌زا بوده در یک سیستم ناپیوسته (Batch) استفاده شده است.

روش بررسی: از سیستم‌های ناپیوسته با تهیه غلظت‌های معین آلاینده رنگی و در حضور مقادیر معین جاذب در شرایط بهینه استفاده گردید. با اسیدی کردن و بازی کردن محیط آزولا و در ادامه تیتراسیون پتانسیومتری با محلول‌های بازی و اسیدی استاندارد از گروه‌های اصلی جاذب در دیواره سلولی آزولا ارزیابی به عمل آمد.

یافته‌ها: مشاهده گردید که آزولای غیر زنده راندمان حذف ۸۲٪ برای غلظت اولیه رنگ 200 mg/L در شرایط واکنش زمان تماس h ، $\text{pH} = 6$ ، دمای 25°C و دوز مصرفی 5 g/L آزولا را به دنبال دارد. ظرفیت جذب ماکزیمم (Q_{max}) رنگ به وسیله آزولا فعال شده در سه دمای 5°C ، 25°C و 50°C به ترتیب 0.732 mmol/g ، 0.934 و 1.176 به دست آمد. تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) نیز برای این دماها به ترتیب -0.475 ، -0.762 و -1.185 kJ/mol به دست آمد.

نتیجه‌گیری: حذف رنگ آبی بازی ۳ به کمک آزولا روشی موثر و مقرون به صرفه است.

واژگان کلیدی: آزولا، حذف، آبی بازی ۳، محلول آبی

۱- دکترای شیمی کاربردی، استادیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت

۲- کارشناس ارشد شیمی آلی، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی

۳- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی

۴- کارشناس ارشد مدیریت و برنامه ریزی محیط زیست، کارشناس پژوهشکده محیط زیست جهاد دانشگاهی

مقدمه

حذف رنگ‌های شیمیایی از منابع آبی به وسیله مواد بیولوژیک به عنوان یک روش بیوتکنولوژی در حوزه حفاظت از محیط زیست، به علت دارا بودن مزیت‌هایی نظیر ارزان بودن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۱-۳).

آلاینده‌های رنگی، به طور ویژه در پساب کارخانجات نساجی و تولید رنگ‌های شیمیایی وجود دارد. انواع رنگینه‌هایی که در صنعت برای رنگرزی الیاف سلولزی به کار گرفته می‌شوند و سهم عمده‌ای را در پساب‌های رنگی دارد عبارتند از رنگینه‌های مستقیم، راکتیو، خمی، گوگردی و آزوییک. سایر رنگینه‌ها شامل انواع اسیدی، دیسپرس و کمپلکس فلزی است. در این میان رنگینه‌های آروماتیک بزرگترین و مهم‌ترین بخش رنگینه‌های تجاری را تشکیل می‌دهند که آلاینده‌های بسیار خطرناکی نیز محسوب می‌شوند. (۴-۶)

سرخس آزولا فیلیکولوییدس (*Azolla Filiculoides*) ده‌ها سال است که به واسطه قابلیت تثبیت ازت، در مزارع برنج به عنوان کود سبز استفاده می‌شود (۷). با این هدف بود که آزولا از دو دهه اخیر وارد ایران و در واقع برخی از شالیزارهای گیلان شد.

در این میان رشد بی رویه و کنترل نشده آزولا می‌تواند مشکلات زیادی را برای اکوسیستم‌های گیاهی و جانوری به بار آورد که شالیزارهای شمال ایران نیز از این امر مستثنی نبوده‌اند. حذف آلاینده‌های پساب به کمک آزولا می‌تواند مصرفی مفید برای آن به حساب آید (۷). آزولای موجود در سطح مزارع برنج شمال بسبب وضع خاص اکوسیستم رشد، قابلیت متفاوتی را در رابطه با حذف آلاینده‌ها، نسبت به آزولای موجود در تالاب انزلی دارد.

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 (۸). روابط تعیین غلظت گروه‌های کربوکسیل و کربوکسیلات در پکتین دیواره سلولی آزولا پس از تماس‌ها جداگانه اسیدی و بازی، در طی تیتراسیون پتانسیومتری به صورت زیر است:



$$(\text{COOH})_{\text{total}} = V_{\text{eq(NaOH)}} \cdot C_{\text{NaOH}} / m$$

m جرم جاذب، V_{eq} حجم تیتراست تا نقطه اکی والان و C غلظت تیتراست است (۸).

یکی از قوانین معتبر جذب فیزیکی به وسیله بیومس‌های غیرزنده رابطه لانگمیر است که در بسیاری از موارد صادق است (۹). برای جذب تک لایه‌ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت‌های جذب یکسان (نظیر گروه‌های کربوکسیل موجود در پکتین دیواره سلولی گیاهان از جمله آزولا)، به کار می‌رود. رابطه‌اش به صورت زیر است:

$$C_e/q_e = C_e/Q_{\text{max}} + 1/(Q_{\text{max}} \cdot K_L)$$

که در آن q_e مقدار آلاینده جذب شده بر حسب واحد جرم بیومس (mmol/g) در هر لحظه، Q_{max} حداکثر ظرفیت جذب به وسیله بیومس (mmol/g) و K_L (ثابت جذب تعادلی که به میزان تمایل جذب شونده به بیومس بستگی دارد) $(1/\text{mM})$ که به ترتیب از شیب و عرض از مبدا معادله به دست می‌آیند.

C_e نیز غلظت تعادلی آلاینده (جذب نشده) (mM) است. مقدار q_e که بیانی از راندمان حذف است به ازای هر C_0 به صورت تجربی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_e = (C_0 - C_e) / x_0$$

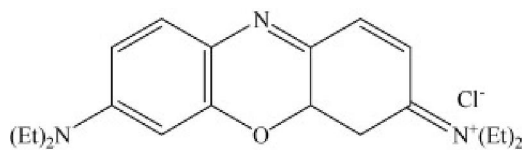
که C_0 و C_e به ترتیب غلظت رنگ در محلول‌های اولیه و نهایی و x_0 ، دوز مصرفی بیومس است که عبارتست از مقدار جرم بیومس در واحد حجم محلول آبی (g/L).

تغییر انرژی آزاد فرایندهای جذب آلاینده‌ها به وسیله بیومس‌ها از رابطه معروف زیر به دست می‌آید (۱۰):

$$\Delta G = -RT \ln k_L$$

که در آن ΔG : تغییر انرژی آزاد گیبس (kJ/mol)، R : ثابت گازها (J/mol.K) و k_L : ثابت تعادل ترمودینامیکی (L/mol) است. k_L در واقع همان ثابت تعادلی است که پیش از این در رابطه لانگمیر معرفی شد. اگر فرایند جذب در یک دمای ثابت انجام شود، از روی ایزوترم مربوط و طبق رابطه لانگمیر می‌توان k_L و در نتیجه ΔG را به دست آورد.

در این مقاله به بررسی حذف یک نوع آلاینده رنگی کاتیونی به نام آبی بازی ۳ (BB) از محیط آبی به کمک آزولا پرداخته می‌شود.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگینه آبی بازی ۳ ($\lambda_{max} = 654$ و $M_w = 359/9$ g/mol)

مواد و روش‌ها آماده‌سازی آزولا

فرایند جذب

برای بررسی‌های تعادلی جهت به دست آوردن ایزوترم‌های جذب، یک سری بشر ۲۵۰ mL (به عنوان راکتورهای جذب ناپیوسته) که ۱۰۰ mL از محلول‌های رنگ به غلظت معین (C_0) به سیستم تزریق می‌شود، تهیه شد. ۱۰۰ mL محلول ۲ g/L آزولا در تماس جداگانه با غلظت‌هایی از ۱۰۰-۵ رنگ (به عنوان محلول‌های رقیق رنگی) و غلظت‌های ۱۰۰-۱۰۰۰ mg/L (به عنوان محلول‌هایی با غلظت بالا) قرار گرفتند. زمان تماس ۶ h و pH اولیه محلول ۶ (به عنوان مقدار بهینه) و سه دمای ۵، ۲۵ و ۵۰ °C و سرعت هم‌زن ۱۰۰ rpm به عنوان شرایط عمل انتخاب شدند. سایر بررسی‌های جذب ناپیوسته، به طریق مشابه برای حذف جداگانه رنگ با غلظت ($C_0 = 200$ mg/L) انجام شد.

پس از انجام فرایند، آزولا از طریق صاف شدن به وسیله کاغذ صافی به قطر منفذ $0/45 \mu m$ از محلول جدا شده و نمونه زیر صافی جهت تعیین غلظت رنگ موجود در آن (C_e) به کار گرفته شد.

برای حذف اثر کاغذ صافی در جذب رنگ یک بار تست شاهد را انجام داده بدین صورت که ۱۰۰ mL محلول ۲۰۰ mg/L رنگ را از کاغذ صافی عبور داده و میزان رنگ موجود در محلول

آزولای تازه به عنوان جاذب از سطح مزاج برنج جمع‌آوری شد. هر ۲ g آزولا را ۳ بار با آب مقطر (هر بار با ۱۰۰ mL به مدت ۳۰ min) شست‌وشو داده شد و سپس زیر نور خورشید و در هوای آزاد خشک گردید. نمونه به دست آمده به عنوان آزولای غیرزنده به اندازه‌های یکنواخت آسیاب و سپس الک شد به طوری که ذرات با قطر متوسط ۲/۰ mL جمع‌آوری گردید. تمامی محلول‌های آزمایشی به وسیله آب مقطر و در دمای 25 ± 1 °C تهیه شد. سرعت هم‌زن هم برای تمامی موارد ۱۵۰ rpm بود. در انتها نمونه‌های به دست آمده در آن 60 °C به مدت ۱۰ h کاملاً خشک گردید.

آماده سازی محلول رنگی و فعال‌سازی آزولا

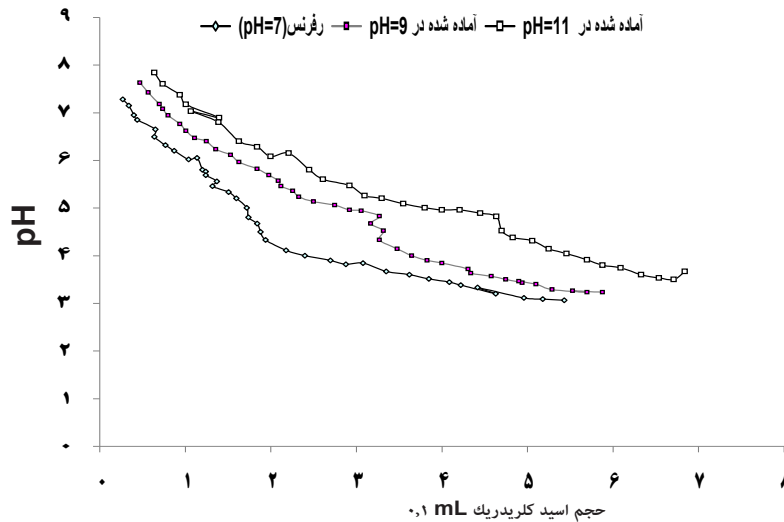
محلول مادر BB به غلظت ۲۰۰ mg/L از نمونه Merck در آب مقطر تهیه شد. منحنی استاندارد با تهیه غلظت‌های ۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰ و ۲۰ mg/L این رنگ در ۶۵۴ nm (طول موج ماکزیمم) رسم گردید. غلظت‌های اولیه موردنظر (C_0) تهیه و به روش رنگ‌سنجی استاندارد شدند. فعال‌سازی آزولا نیز در اثر افزایش آزولا به HCl و NaOH ۰/۱M در ۲ h با سرعت هم‌زدن ۱۵۰ rpm و دمای 25 ± 2 °C صورت گرفته است (۷).

جدول ۱: نتایج محاسبه شده حاصل از تیتراسیون

| pH فعال‌سازی | (COOH) _{total} (mmol/g) | (COO ⁻) _{total} (mmol/g) |
|--------------|----------------------------------|---|
| ۳ | ۲/۲۳ | - |
| ۵ | ۱/۹۷ | - |
| ۷ (مرجع) | ۱/۶۶ | ۰/۸۶ |
| ۹ | - | ۱/۸۲ |
| ۱۱ | - | ۲/۵۷ |

۳۲٪ از رنگ اولیه مورد نظر ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$) را حذف کند و این اثر بر همه آزمایشات جهت تصحیح اعمال گردید.

زیر صافی را تعیین می‌شود. اختلاف غلظت اولیه رنگ با غلظت باقی مانده نشان‌دهنده میزان رنگ جذب شده به وسیله کاغذ صافی است در این بررسی معلوم شد که کاغذ صافی خودش می‌تواند

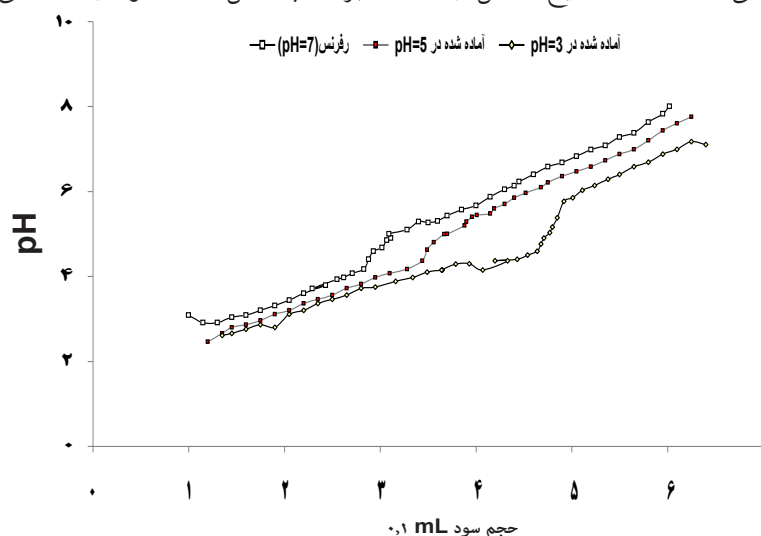


شکل ۲: منحنی تیتراسیون پتانسیومتری نمونه آزولای فعال شده در pH های ۹ و ۱۱ و ۷ (به عنوان مرجع)

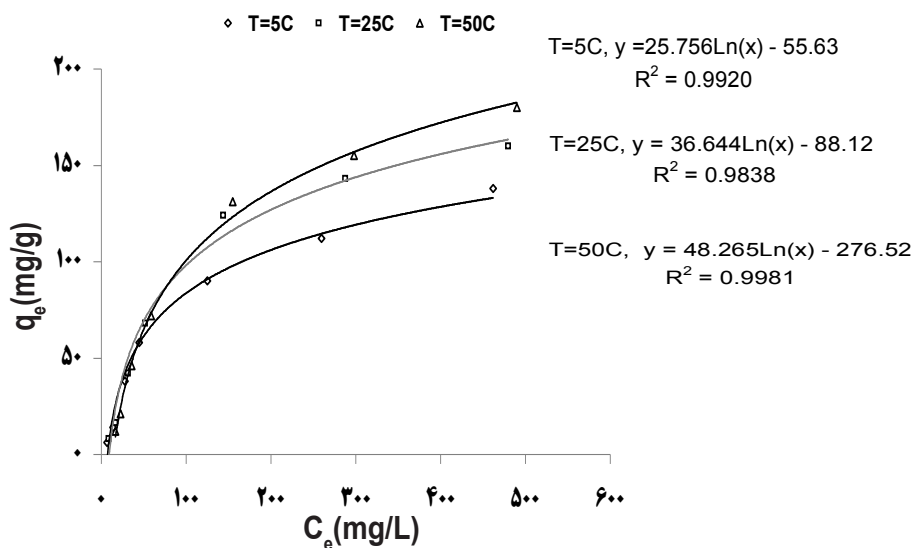
یافته‌ها

تیتراسیون را با توجه به روابط مربوط نشان می‌دهد. دیده می‌شود که افزایش اسیدیته موجب افزایش کربوکسیل و افزایش قلیابیت موجب افزایش کربوکسیلات دیواره سلولی آزولا شده است. جدول ۲ افزایش جذب را با افزایش دما نشان می‌دهد که این امر نشان‌گر گرماگیر بودن فرایند است. مقادیر حذف در فاصله گسترده‌ای از غلظت اولیه رنگ، به صورت شکل ۴ به دست آمده است. شکل نیز ۵٪ حذف برحسب عامل pH محلول را نشان می‌دهد.

بررسی فعال‌سازی پکتین دیواره سلولی آزولا به وسیله تیتراسیون پتانسیومتری در شکل‌های زیر آمده است. شکل ۲ منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری نمونه آزولای فعال شده در pH های قلیایی ۹ و ۱۱ به وسیله سود و در محیط خنثی (به عنوان مرجع) به وسیله اسید کلریدریک را نشان می‌دهد. شکل ۳ منحنی‌های تیتراسیون پتانسیومتری نمونه آزولای فعال شده در دو pH اسیدی ۳ و ۵ به وسیله اسید و در محیط خنثی (به عنوان مرجع) به وسیله سود را نشان می‌دهد. جدول ۱ نتایج حاصل از



شکل ۳: منحنی تیتراسیون پتانسیومتری نمونه آزولای فعال شده در pH های ۳ و ۵ و ۷ (به عنوان مرجع)

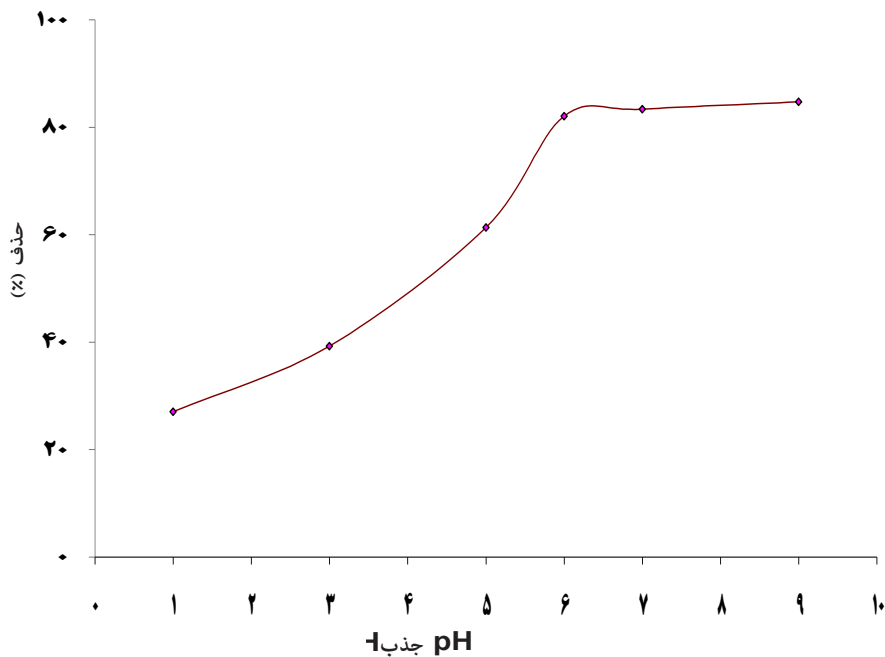


شکل ۴: ایزوترم‌های جذب

بحث

افزایش حذف می‌گردد که این گرماگیری از روی جدول ۲ نیز مشهود است. طبق شکل ۵ با افزایش pH تا ۶٪ حذف رنگ افزایش می‌یابد. طبق انتظار علت کاهش جذب در pH های کم، افزایش تبدیل گروه‌های کربوکسیلات (که باعث تراکم بار منفی پکتین دیواره سلولی می‌شود) به کربوکسیل است. بنابراین میل مولکول‌های با بار مثبت رنگ کاتیونی BB به جاذب که بار منفی کمتری در سطح پکتین خود دارد، کاهش می‌یابد.

نقطه عطف نمودارهای تیتراسیون (شکل‌های ۳ و ۲) در حوالی ۵-۴/۵ pH معرف تعادل کربوکسیل - کربوکسیلات است (۸) که از حجم‌های تیترانت مصرفی تا همین نقطه می‌توان طبق روابط اشاره شده، غلظت‌های کربوکسیل و کربوکسیلات را در جاذب (جدول ۱) به دست آورد. طبق شکل ۴ دیده می‌شود درصد حذف شده رنگ با افزایش غلظت اولیه آن به تدریج کاهش می‌یابد. هم‌چنین افزایش دما موجب



شکل ۵: درصد حذف بر حسب عامل pH محلول

جدول ۲: ثابت‌های ترمودینامیکی

| دما (K) | $Q_{max}(mmol/g)$ | $\Delta G (KJ/mol)$ |
|---------|-------------------|---------------------|
| ۲۷۸ | ۰/۷۳۲ | -۰/۴۵۷ |
| ۲۹۸ | ۰/۹۳۴ | -۰/۷۶۲ |
| ۳۲۳ | ۱/۱۷۶ | -۱/۱۸۵ |

نتیجه‌گیری

حذف آلاینده‌های رنگی از پساب صنایع مختلف با استفاده از سرخس آزولا که خود از مشکلات زیست محیطی مزارع برنج در شمال کشور است، می‌تواند روشی مناسب در حذف این آلاینده‌ها به واسطه ارزان بودن و پاکسازی محیط زیست محسوب گردد. در این مقاله نشان داده شد که درصد حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه آن به تدریج کاهش می‌یابد. در بررسی اثر pH مشاهده گردید که با کاهش pH به علت افزایش تبدیل گروه‌های کربوکسیلات به کربوکسیل جذب کاهش می‌یابد. همچنین حذف بالای رنگ در دقایق اولیه نشان‌گر سینتیک بالای جذب در عین گرماگیر بودن فرایند بوده است.

در بررسی اثر زمان تماس، ۱۰۰ mL محلول ۲ g/L را غلظت اولیه ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$) در زمان‌های متفاوت از ۷-۱ h تحت فرایند جذب قرار گرفت. دیده شد سرعت جذب رنگ در زمان‌های تماس اولیه بالا است به طوری که ۸۰ - ۷۵٪ از حذف رنگ در فاصله زمانی ۰-۳۰ min انجام می‌شود. در ضمن دیده شد که پس از ۶ h جذب در حد ماکزیمم و ثابت بوده است.

در ادامه بررسی بر روی اثر دوز مصرفی آزولا روی میزان حذف، ۱۰۰ mL محلول رنگی با غلظت اولیه رنگ ۲۰۰ mg/L به مدت ۶ h (با توجه به بررسی زمان تماس) در تماس با دوزهای مختلف آزولا از ۵-۰/۲ g/L قرار گرفت. دیده شد که بیشترین درصد حذف رنگ در مقادیر ۵-۴ g/L حاصل می‌شود. علت افزایش راندمان جذب از غلظت ۴-۱ g/L افزایش فرصت تماس مناسب بین مولکول‌های رنگ و توده‌های آزولا است.

منابع

1. Wang J, Huang CP, Allen HE, Cha DK, Kim DW. Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998;208(12):518–28.
2. Papić S, Koprivanac N, Božić AL, Metes A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments*. 2004;62(3):291–8.
3. Alkan M, Dogan M, Turhan Y, Demirbas O, Turan P. Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G Dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2008;139(2):213–23.
4. Mittal A, Gupta VK, Malviya A, Mittal J. Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous, water-soluble Azo Dye (Metanil Yellow) by adsorption over waste materials (Bottom Ash and De-Oiled Soya). *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(2-3):821–32.
5. Zhou T, Li Y, Wong FS, Lu X. Enhanced degradation of 2,4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008;15(5):782–90.
6. Allen SJ, McKay G, Porter JF. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;280(2):322–33.
7. Rakhshae R, Khosravi M, Ganji MT. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;134(1-3):120–9.
8. Rakhshae R, Giahı M, Pourahmad A. Studying effect of cell wall's carboxyl–carboxylate ratio change of Lemna minor to remove heavy metals from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163:165–73.
9. Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;125(1-3):121–9.
10. Niemeyer CM. Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40:4128–58.

Removal of “Basic Blue 3” using *Azolla Filiculoides* from Aqueous Solutions Along with Potentiometric Study of Cell Wall

*Roohan Rakhshae¹, Zahra zamirae², Somaieh Baghipour², Mohammad Panahandeh²

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Rasht Branch, Guilan, Iran

²Environmental Research Institute of Jihad Deneshgahi (Rasht), Guilan, Iran

Received: 23 April 2011 ; Accepted: 23 July 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: *Azolla Filiculoides* as a non-living fern was used in a batch system to remove “Basic Blue 3”, which is a cationic dye and a carcinogenic agent.

Materials and Methods: We used a batch system by applying certain concentrations of dye contaminant and in the presence of a certain amount of adsorbent under optimum conditions. The main groups presenting in the *Azolla* cell wall were evaluated by acidification and alkalization of *Azolla*'s media and then potentiometric titration with standard basic and acidic solutions.

Results: It was observed that the removal efficiency of dye using non-living *Azolla* in accordance with the Langmuir isotherms was 82% for the initial dye concentration of 200 mg/lit under reaction conditions consisting of contact time 6 h, pH= 6, temperature 25 °C, and dose 5 g/lit. Q_{max} (maximum uptake capacity) by the activated *Azolla* at three temperatures 5, 25 and 50 °C was 0.732, 0.934, and 1.176 mmol/g respectively. ΔG (Gibbs free energy changes) was obtained for these temperatures as -0.457, -0.762, and -1.185 kJ/mol respectively.

Conclusion: Removal of basic blue 3 using *Azolla* is an economically and effective method.

Keywords: *Azolla*, Removal, Basic Blue 3, Aqueous solutions

*Corresponding Author: Roohan_Rakhshae@yahoo.com

Tel: +98 131 3232407 , Fax: +98 131 3242006