



## بررسی ایزوترم و سینتیک جذب زیستی رنگزای اسیدی قرمز ۱۴ از محلول آبی با استفاده از گیاه آزولای گونه *A.Filiculodes*

سعیده خلقی<sup>۱</sup>، خشایار بدیعی<sup>۲\*</sup>، سید حمید احمدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

۲- دانشیار، گروه رنگ و محیط زیست، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- دانشیار، گروه شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۳۳۵-۱۸۶

تاریخ دریافت: ۹۰/۹/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۱/۳/۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰

### چکیده

در این تحقیق جذب زیستی رنگزای اسیدی قرمز ۱۴ (AR14) با استفاده از سرخس زنده آزولای گونه *A. Filiculodes*، در یک سیستم ناپیوسته در مدت زمان ۳۳۶ ساعت، مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها برای پنج غلظت اولیه مختلف رنگزای آبی (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ mg/l) در زمان‌های تماس مختلف، در محدوده دمایی ۲۵-۳۰ °C (دمای محیط) و pH برابر با ۷ انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا و زمان تماس، درصد حذف رنگزا AR14 توسط جذب کاهش می‌یابد. بیشترین ظرفیت حذف در غلظت رنگزای آبی ۱۵ mg/l، ۶۴/۵٪ گزارش شد. مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیش، تمکین و دابینین-رادوشکوویچ در غلظت‌های مختلف برای این گونه زنده مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه نتایج تجربی با ایزوترم‌های جذب نشان داد که این فرآیند از ایزوترم دابینین-رادوشکوویچ پیروی می‌کند. همچنین بررسی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم نشان داد که فرآیند با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی: جذب زیستی، رنگزای آبی قرمز اسیدی ۱۴، سینتیک، ایزوترم جذب، گیاه آزولای گونه *A.Filiculodes*

## Bio-Sorption Isotherm and Kinetic Study of Acid Red 14 from Aqueous Solution By Using *Azolla A.Filiculodes*

S. Kholghi<sup>1</sup>, Kh. Badii<sup>2\*</sup>, S. H. Ahmadi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Polymer Engineering, Islamic Azad University, South Tehran Branch, P.O.Box: 11365-4435, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Researches, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Analytical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, P.O. Box 14335-186, Tehran, Iran

Received: 10-12-2011

Accepted: 27-05-2012

Available online: 08-02-2013

### Abstract

In this study, bio-sorption of Acid Red 14 (AR14) dye has been investigated at 336 hours in a batch system by *Azolla A.ficulodes* species. The experiments were done for five different dye initial concentrations (15, 30, 45, 60, 75 mg/L) at different contact times, temperature ranges 25-30°C (environmental temperature) and pH equal to 7. The results showed that removal percentage of AR14 dye was reduced with initial concentration of dye and contact time rising. The highest removal capacity was reported 64.5% in initial concentration of 15 mg/L. The Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isothermal models were investigated for this living species in different concentrations. Comparison of experimental results to models was illustrated that the process imitated from Dubinin-Radushkevich isotherm. In addition, survey of pseudo-first and second order kinetics models presented that the bio-sorption process was compatible to pseudo-second order kinetics equation. *J. Color Sci. Tech.* 6(2013), 337-346 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Bio-sorption, Acid Red 14 dye, Bio-sorption kinetics, Adsorption isotherm, *Azolla A. filiculodes* species

## ۱- مقدمه

کوچک است و به صورت متناوب بر روی هم قرار دارند. ریشه‌های این گیاه به صورت معلق در آب قرار می‌گیرند [۱۵، ۱]. اخیراً توجه‌های بسیاری متوجه آزولا به‌عنوان جاذب زیستی شده‌است. گزارش شده است که به طور وسیع برای حذف یون‌های فلزهای سنگین و رنگزا از محلول‌ها به کار رفته است که معمولاً پتانسیل بالایی در جذب زیستی از خود نشان داده‌اند [۱۶، ۱۷].

در این تحقیق جذب زیستی رنگزای AR14 توسط سرخس زنده آزولا (*A. filiculoides*) مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر دو عامل غلظت رنگزای اولیه و زمان تماس مطالعه شد. همچنین روابط سینتیک و ایزوترم جذب در ارزیابی میزان ظرفیت جذب آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق تلاش گردید که با روشی ساده و اقتصادی از گیاه زنده آزولا که امروزه بطور گسترده در نواحی شمال ایران (حاشیه دریای خزر)، بخصوص سطح وسیعی از تالاب بندر انزلی انتشار یافته و منجر به اختلال در اکوسیستم منطقه شده است، استفاده مفید و متفاوت با عملکرد خطرناک امروزی آن در طبیعت شود.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

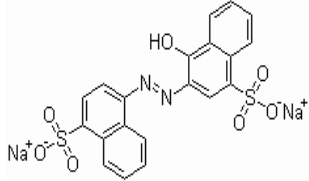
سرخس زنده آزولا گونه *A. filiculoides* که گونه غالب موجود در ایران است، از مرداب انزلی (استان گیلان در شمال کشور) جمع‌آوری شد و به‌منظور سازگاری با شرایط آزمایشگاهی، به مدت ۳۰ روز در آب با pH طبیعی نگهداری و به‌منظور انجام آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته جذب زیستی مورد استفاده قرار گرفت.

رنگزای مورد استفاده در این مطالعه رنگزای AR14 است که از شرکت کیمیا کاو ایران تهیه شد. ساختار شیمیایی و خصوصیات این رنگزا در جدول ۱ آورده شده است. محلول آبی با استفاده از آب مقطر تهیه شد و جهت تنظیم pH، در صورت نیاز، در کل آزمایش از محلول HCl (۱، نرمال) و NaOH (۱، نرمال) استفاده شد.

## ۲-۲- روش کار

آزمایشات جذب زیستی ناپیوسته در بشرهای ۱ لیتری محتوی ۴g سرخس زنده آزولا در ۳۰۰ml محلول پساب شبیه‌سازی شده با رنگزای AR14 در پنج غلظت اولیه ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ mg/l در محدوده دمایی ۳۰-۲۵ °C و pH=۷ به مدت ۱۴ روز انجام گرفت.

جدول ۱: خصوصیات و ساختار شیمیایی رنگزای اسیدی قرمز ۱۴ [۱۸].

نام کالراندکس	فرمول مولکولی	رده شیمیایی	$\lambda_{max}$ (nm)	وزن مولکولی	ساختار شیمیایی
Acid red 14	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	مونو آزو	۵۱۵	۵۰۱	

آلودگی زیست‌محیطی و کنترل آن یکی از نگرانی‌های اصلی جوامع بشری در قرن ۲۱ می‌باشد. با ورود پساب تصفیه نشده از صنایع به داخل اکوسیستم طبیعی، مشکلات جدی گریبان‌گیر محیط‌زیست می‌شود [۱]. در میان پساب‌های صنعتی، پساب رنگی حاصل از صنایع رنگ و نساجی به دلیل ساختار پیچیده آروماتیکی و مصنوعی مواد رنگزا، از مشکل‌ترین و خطرناک‌ترین انواع پساب بشمار می‌روند [۲، ۳]. رنگزاهایی که در صنایع نساجی به کار برده می‌شوند، ساختارهای مختلفی، مانند اسیدی، راکتیو، بازی، دیسپرس، آزو، دی‌آزو، آنتراکینون و کمپلکس فلزی می‌باشند [۴].

روش‌های متنوعی برای حذف ترکیبات رنگی از پساب صنایع مختلف استفاده می‌شود که از آن جمله می‌توان به تصفیه بیولوژیکی، تجمع، جذب سطحی، اکسیداسیون و صاف کردن اشاره نمود [۷-۱۵]. اما تمام این روش‌ها در یک سطح نبوده و نمی‌توان آنها را جانشین یکدیگر دانست. در حالی که روش تجمعی در مراحل اول تصفیه با غلظت بالای آلودگی استفاده می‌شوند، روش‌های بیولوژیکی در مرحله بعدی یا دوم تصفیه و روش جذب سطحی، اکسیداسیون و صاف کردن در مراحل نهایی و برای غلظت‌های کم استفاده می‌شوند. اخیراً به‌منظور تصفیه پساب‌های آلوده، بسیاری از فناوری‌ها به‌سمت هزینه کمتر و زیست‌سازگاری این مواد هدایت گردیده‌اند که به‌عنوان نمونه می‌توان به پسماندهای لیگنوسولولزی ساقه کلزا [۸] و جاذب زیست‌پلمیری کیتوسان [۹] اشاره نمود. در نتیجه روش‌های زیستی انتخاب مناسبی هستند، اما باید به این نکته توجه نمود که کاربرد این روش‌ها در مراحل نهایی تصفیه و با بار آلودگی کم امکان‌پذیر است. در حقیقت آنجا که روش‌های معمول تصفیه پاسخگو نیستند، این روش‌ها به کار می‌آیند [۱۰]. جذب زیستی به حذف آلاینده از محلول‌های آبی با استفاده از موجودات زنده ریز اطلاق می‌شود. محققین موجودات زنده متنوعی را به‌عنوان جاذب زیستی برای حذف مواد رنگزا از محلول‌های آبی مناسب گزارش کرده‌اند که شامل باکتری [۱۱]، قارچ [۱۳، ۱۲] و جلبک [۱۴] می‌گردند. این جاذب‌های زیستی بازده بالایی از حذف رنگزا از محیط‌های آبی از خود نشان داده‌اند. در این میان آزولا گونه *A. filiculoides* یک سرخس آبی است. ساقه‌های آن به صورت ریزوم‌های منشعب شناور می‌باشد. برگ‌های آن

که  $q_e$  میزان رنگزای برداشت شده (mg/g)،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی ماده رنگزا در محلول (mg/l)،  $V$  حجم محلول (L) و  $M$  جرم جاذب (mg) هستند. درصد حذف رنگزا از مقایسه میزان جذب در  $\lambda_{max}$  در زمان‌های مشخص با مقدار اولیه این پارامتر در زمان صفر تعیین گردید.

دستگاه pH متر Metter-Toledo مدل S47 جهت سنجش میزان pH به کار گرفته شد. لازم به توضیح است که در عمل میزان pH آب مقطر مورد استفاده در محدوده pH برابر ۷ بود و در عمل در کمتر موردی نیاز به استفاده از اسید و باز جهت تنظیم pH وجود داشت. باید به این نکته اشاره گردد که به دلیل کار با موجود زنده (گیاه آزولا) تلاش بسیار زیادی در جهت فراهم نمودن شرایط زیستی طبیعی برای گیاه به عمل آمد که یکی از این تلاش‌ها حفظ میزان pH در محدوده ۷ بود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تأثیر عوامل مؤثر بر فرآیند

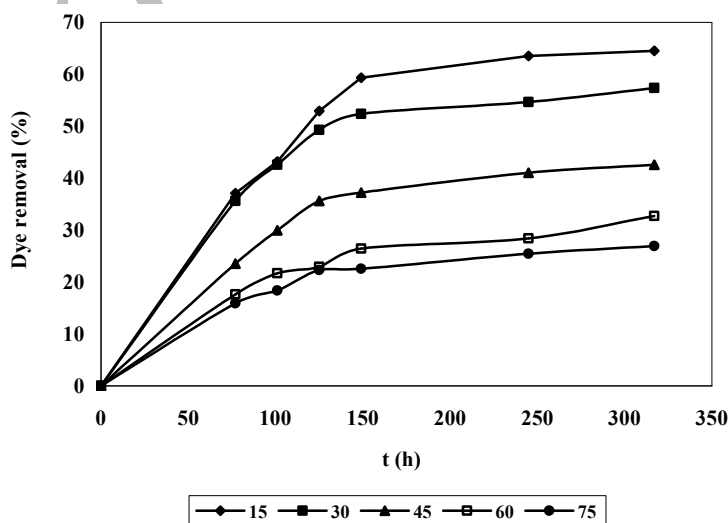
در بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگزا، نقش جذب زیستی آزولا در غلظت‌های اولیه مختلف AR14 (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ mg/l) مطالعه شد. شکل ۱ بازده جذب زیستی AR14 را نشان می‌دهد. همچنین تغییرات درصد حذف نهایی رنگزای آلی با غلظت اولیه آن در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه رنگزا در محلول، درصد حذف رنگزا کاهش می‌یابد. هر چند که نیروی محرک برای جذب زیستی اختلاف غلظت بین رنگزا روی جاذب و رنگزا در محلول است [۱۹] ولی ظرفیت جاذب در حذف آلاینده و وجود مراکز فعال جذب‌کننده حائز اهمیت بالاتری است که این اختلاف بخوبی در مورد AR14 قابل مشاهده است.

غلظت مواد رنگزا در یک پساب صنعتی معمولاً بسیار بالا بوده و به بیش از ۱۰۰۰۰ ppm می‌رسد، ولی حذف آلودگی در این محدوده بالا از وظایف روش‌های مرحله اول رفع آلودگی است و این در شرایطی است که این روش‌ها از توانایی کافی برای حذف کامل آلاینده‌ها برخوردار نیستند. به همین دلیل ابتدا میزان آلودگی به مقدار زیادی با استفاده از روش‌های مرحله اول الی سوم تصفیه کاهش داده می‌شود و آنچه که از این مراحل دست نخورده باقی می‌ماند با استفاده از روش‌های تصفیه نهایی که تصفیه زیستی از آن دسته است، حذف می‌گردد.

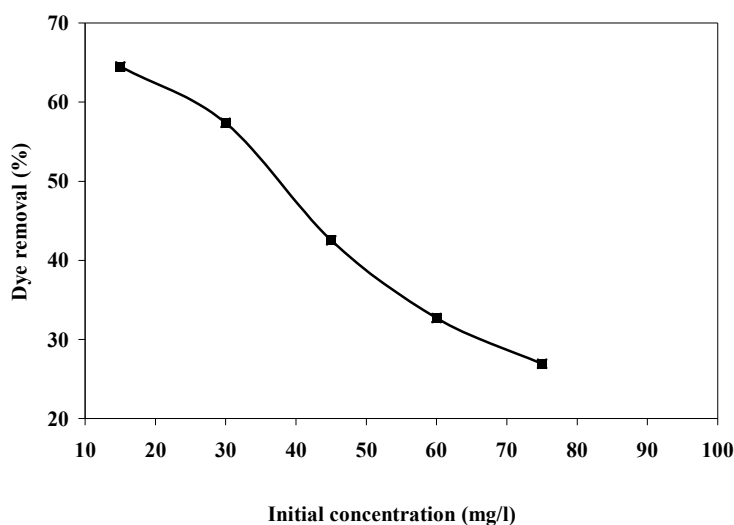
سیستم روشنایی با استفاده از ۲ عدد لامپ ۴۰ واتنی مهتابی با نورهای سفید و زرد، جهت شبیه‌سازی نور خورشید، تأمین شد. شدت نور توسط نورسنج Testo 545 اندازه‌گیری گردید. برای سنجش تغییرات غلظت در طول فرآیند با عنایت به قله طیف نور مرئی برای رنگزای AR14 در  $\lambda_{max} = 515nm$ ، از یک اسپکتروفوتومتر UV/Visible، مدل GENOVA MK3 استفاده شد.

بشرها داخل یک محفظه که دور تا دور آن با کاغذ آلومینیومی، جهت جلوگیری از نفوذ هرگونه نور خارجی، پوشش داده شده است، قرار داده شدند. به منظور شبیه‌سازی نور خورشید از لامپ‌های مهتابی زرد و سفید هم‌زمان استفاده گردید و نمونه‌ها در داخل محفظه در معرض این لامپ‌ها قرار داده شدند. تغییرات غلظت رنگزا در پساب توسط اسپکتروفوتومتر تعیین گردید. مقدار رنگزای جذب شده از اختلاف بین رنگزای اضافه شده و محتوی رنگزای جذب شده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد:

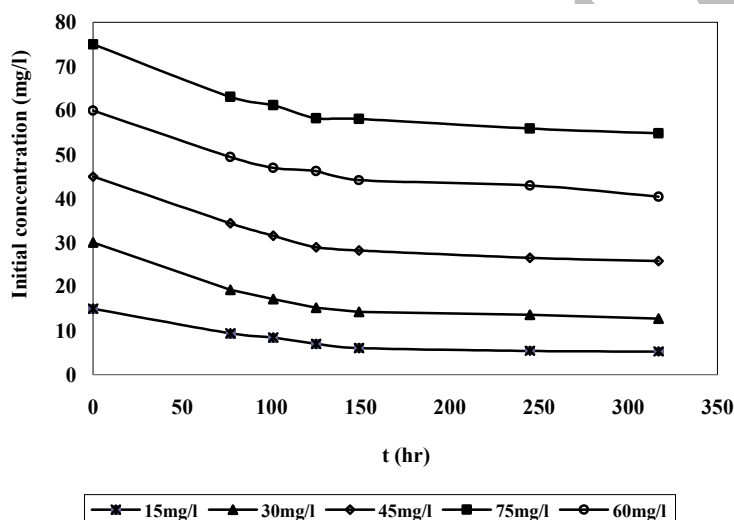
$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V \quad (1)$$



شکل ۱: اثر تغییر غلظت اولیه AR14 بر روی پتانسیل جذب زیستی *A. filicoides* در غلظت‌های اولیه (◆) ۱۵، (■) ۳۰، (▲) ۴۵، (□) ۶۰ و (●) ۷۵ mg/l، در محدوده دمایی ۲۵ - ۳۰ °C و pH = ۷



شکل ۲: تغییر درصد حذف نهایی با غلظت اولیه AR14 در محدوده دمایی  $30 - 25 - 20$  °C و  $pH = 7$ .



شکل ۳: غلظت اولیه AR14 در پساب شبیه‌سازی شده در طول دوره آزمایش برای پنج غلظت اولیه مختلف.

شکل ۳ سیر نزولی غلظت اولیه رنگزای AR14 در پساب شبیه‌سازی شده در حضور گیاه آژولا را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان از مقدار ماده رنگزا در پساب کاسته می‌شود. به طوری که غلظت رنگزا در در  $15 \text{ mg/l}$  به  $5,3 \text{ mg/l}$  و در  $75 \text{ mg/l}$  به  $54,8 \text{ mg/l}$  کاهش یافت.

### ۳-۲- بررسی ایزوترم جذب

به طور کلی برای نشان دادن نتایج تعادل جذب و اندازه‌گیری میزان آن در شرایط مختلف از مدل‌های تعادل جذب استفاده می‌گردد. این مدل‌ها چگونگی توزیع مولکول‌های جذب شونده در فاز مایع و فاز جامد در هنگام حصول تعادل را نشان می‌دهند. مهم‌ترین مدل‌های

این دو شکل نشان می‌دهند، با تغییر غلظت از  $15$  به  $75 \text{ mg/l}$  بازده حذف رنگزا از  $64,5\%$  به  $26,9\%$  کاهش می‌یابد. این تفاوت بیانگر آن است که در غلظت‌های بالاتر تعداد مکان‌های در دسترس جذب کمتر و در نتیجه حذف رنگزا به میزان غلظت اولیه بستگی دارد. زمان تماس جاذب با رنگزا یکی از عوامل مهم در تصفیه زیستی پساب است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب و بازده حذف رنگزا توسط جاذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. در روزهای اول سرعت جذب بالا است، ولی پس از مدت کوتاهی کاهش می‌یابد. این کاهش تا زمان پرشدن منافذ موجود در سطح جاذب ادامه خواهد یافت و پس از آن جاذب قادر به ادامه فعالیت نیست و پس از گذشت یک هفته، تغییر چندانی در بازده جذب مشاهده نمی‌شود.

در مدل فروندلیش فرض بر این است که سطح ماده جاذب همگن نیست و مقدار جذب ماده از محلول تابع غلظت تعادلی ماده جاذب شونده در محلول است. این معادله بر این فرض است که با افزایش پوشش سطحی، انرژی جذب سطحی به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد که این مسأله ناشی از ناهمگنی سطح است. شکل خطی شده معادله آن به صورت رابطه ۴ است [۲۱]:

$$\log(q_e) = 1/n(\log(C_e)) + \log(K_f) \quad (4)$$

$n$  و  $K_f$  پارامترهای فروندلیش که به ترتیب بیانگر شدت جذب و ظرفیت جذب هستند.  $1/n$  با مقادیر ۰ تا ۱ بیانگر ناهمگنی سطح است. هر چه  $n$  به صفر نزدیکتر شود، ناهمگنی سطح افزایش می‌یابد. اگر مقدار  $1/n$  کمتر از ۱ شود، بیانگر جذب ایزوترم فروندلیش و اگر مقدار آن بیشتر از ۱ شود، بیانگر جذب اشتراکی خواهد بود. به عبارت دیگر مقدار  $1/n$  کمتر از ۱ بیانگر این است که جذب ماده رنگی بر روی جاذب در غلظت‌های کمتر رنگ بهتر از غلظت‌های زیاد رنگ است. بنابراین در مورد جذب زیستی رنگزا توسط جاذب زیستی می‌توان نتیجه گرفت، که سطح جاذب ناهمگن بوده و در غلظت‌های کمتر سرعت جذب بیشتر است. با رسم منحنی لگاریتم  $q_e$  به صورت تابعی از لگاریتم  $C_e$  می‌توان مقادیر  $n$  و  $K_f$  را محاسبه کرد. شکل ۵ و جدول ۲ نتایج این ایزوترم را نشان می‌دهند.

- 1- Langmuir
- 2- Freundlich
- 3- Temkin
- 4- Dubinin-Radushkevich (D-R)
- 5- Brunauer-Emmett-Teller

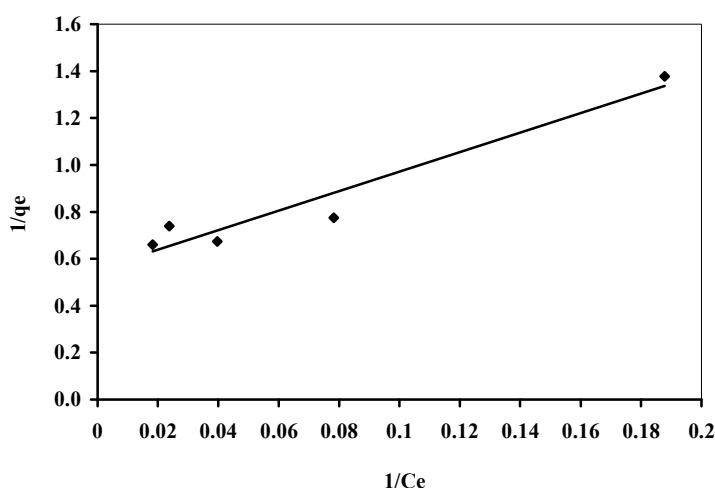
جذب، شامل مدل خطی ایزوترم لانگمیر<sup>۱</sup>، مدل فروندلیش<sup>۲</sup>، مدل تمکین<sup>۳</sup>، مدل دابینین-رادوشکویچ<sup>۴</sup> و مدل برناتور-امت - تله<sup>۵</sup> هستند. سه مدل اول در جذب شیمیایی نیز کاربرد دارند. تبعیت هر سیستم با رسم منحنی مربوط به هر تعادل و بررسی ضریب همبستگی مدل ( $R^2$ ) با نتایج تجربی مشخص می‌گردد. در این میان مدل لانگمیر اولین ایزوترم جذب ارایه شده است و بر مبنای فرضیاتی علمی استوار است. مهم‌ترین این فرضیات آن است که مواد جاذب شونده (اتم، ملکول یا یون) به نقاط مشخصی بر روی سطح جاذب متصل می‌شود و فرآیند جذب تک لایه‌ای روی می‌دهد. به علاوه، هیچگونه برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شونده روی نمی‌دهد. معادل خطی آن بصورت رابطه ۲ بیان می‌شود [۲۰]:

$$1/q_e = (1/K_L q_m)(1/C_e) + 1/q_m \quad (2)$$

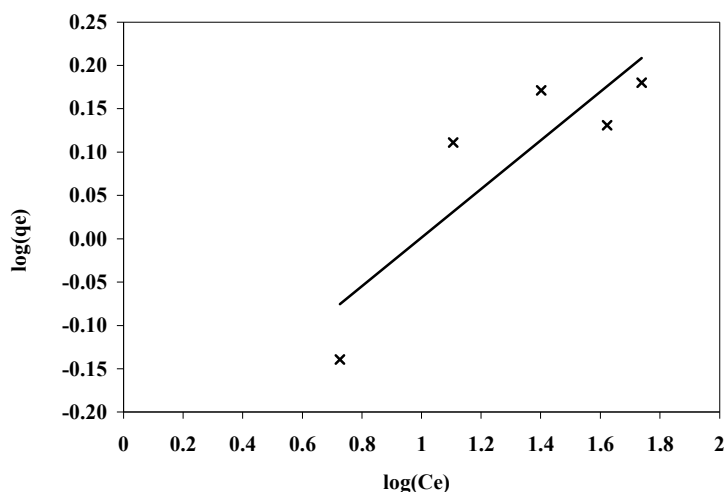
که در آن  $q_e$  مقدار آلاینده جذب شده بر واحد جرم جاذب در شرایط تعادل،  $q_m$  (mg/g) حداکثر ماده جذب شده برای ایجاد یک لایه از ماده جذب شده،  $C_0$  (mg/g) غلظت تعادلی آلاینده در محلول (mg/l) می‌باشد. مشخصه اصلی ایزوترم ثابت تعادل بدون بعد  $R_L$  است که با رابطه ۳ بیان می‌شود:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (3)$$

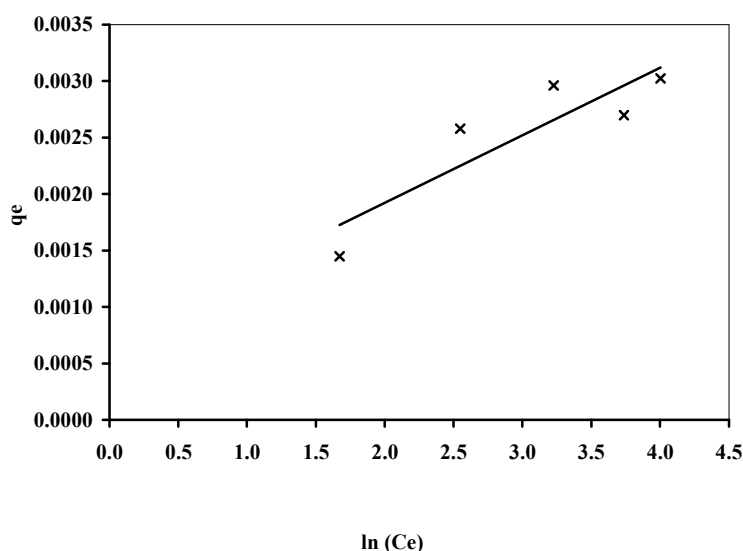
در اینجا  $C_0$  غلظت اولیه رنگ (mg/l) است. مقدار  $R_L$  مشخص‌کننده طبیعت جذب است که در آن  $R_L > 1$  جذب نامطلوب،  $R_L = 1$  جذب خطی،  $0 < R_L < 1$  جذب مطلوب و  $R_L = 0$  جذب معکوس هستند. نتایج استفاده از این ایزوترم برای بیان فرآیند حاضر در شکل ۴ و جدول ۲ آورده شده‌اند.



شکل ۴: مقایسه ایزوترم لانگمیر با داده‌های آزمایشگاهی برای رنگزای آلی AR14.



شکل ۵: مقایسه ایزوترم فروندلیش با داده‌های آزمایشگاهی برای رنگزای آلی AR14.



شکل ۶: مقایسه ایزوترم تمکین با داده‌های آزمایشگاهی برای رنگزای آلی AR14.

جدول ۲: پارامترهای مدل لانگمیر، فروندلیش، تمکین و دابینین - رادوشکوویچ برای جذب رنگزای AR14 توسط آزولا.

رنگزا	ایزوترم لانگمیر				ایزوترم فروندلیش			ایزوترم تمکین		ایزوترم دابینین - رادوشکوویچ		
	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (L/g)	1/n	R <sup>2</sup>	b(kJ/mol)	R <sup>2</sup>	E(kJ/mol)	q <sub>m</sub> (mg/g)
AR14	۰.۹۳۵	۱.۸۰	۲.۳۱	۰.۰۲۸۰	۰.۷۶۱	۰.۵۲۶	۰.۲۸	۰.۷۸۱	۴۲۰۰	۰.۹۷۷	۱۳.۵۰	۰.۰۰۳

۵ بیان می‌شود:

$$q_e = B \cdot \ln(A) + B \cdot \ln(C_e) \quad (5)$$

که در آن  $B = RT/b$ ،  $R$  ثابت عمومی گازها با مقدار  $8.314 \text{ J/mol.K}$  و  $T$  درجه حرارت مطلق بر حسب کلوین هستند. ثابت  $A$  (L/g) پیوند

در مدل تمکین، با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های احتمالی موجود بین جذب‌شونده - جذب‌شونده و گونه‌های جذب‌شونده - جاذب، نظریه جذب سطحی تصحیح می‌گردد. گرمای جذب سطحی تمام مولکول‌ها در لایه جذب به‌صورت خطی با مقدار پوشش کاهش می‌یابد. فرم خطی شده ایزوترم جذب سطحی تمکین به صورت رابطه

۱۳,۵۱ می باشد که نشان از پیوندهای شیمیایی که از طریق نیروهای الکترووالانسی بین جاذب و رنگزا برقرار می شود، دارد [۲۴].

به طور کلی با توجه به نتایج آزمایش (جدول ۲) جذب زیستی از دیدگاه ایزوترم جذب دابینین-رادوشکوویچ مطلوب می باشد. هرچند که نتایج مربوط به ایزوترم لانگمیر نیز تطبیق خوبی با داده های تجربی نشان می دهند، ولی نتایج مربوط به مدل سینتیکی که در بخش (۳-۳) تحلیل می گردند، نشان از وجود پدیده جذب شیمیایی دارد که با طبیعت کاملاً فیزیکی مدل لانگمیر در تضاد است. البته ذکر این نکته لازم است که در مقادیر  $R^2$  نزدیک به یک تغییرات کوچک می تواند به دقت به مراتب بالاتری در تطبیق داده های تجربی و مدل منجر گردد که این نکته نیز در انتخاب مدل ایزوترم دابینین-رادوشکوویچ در نظر گرفته شده است.

این طبیعت فیزیکی، شیمیایی و زیستی سبب گردیده است که دو مدل فروندلیش و تمکین به هیچ عنوان توانایی تطبیق با داده های تجربی را نداشته باشند. همچنین تطبیق به نسبت خوب داده ها با مدل لانگمیر نشان از تک لایه بودن فرآیند در بخش فیزیکی دارد که این فرآیند با طبیعت مدل فروندلیش در تضاد بوده و خود دلیلی محکم برای عدم تطبیق نتایج آزمایشات تجربی با این مدل است.

به هر صورت این نتایج نشان از این نکته دارند که فرآیند جذب زیستی یک پدیده فیزیکی ساده نبوده و از ساختاری شیمیایی نیز برخوردار است. در چنین شرایطی می توان چنین فرض نمود که گیاه آلاینده را به عنوان یک ماده خوراکی در نظر گرفته و طی فرآیندی زیستی به تبدیل آن می پردازد که این نکته می تواند به حذف دائمی ماده رنگزای آلی منتهی گردد، هرچند که در این فرآیند امکان آسیب به گیاه را نمی توان از نظر دور داشت، ولی در صورت چنین اتفاقی نیز، آلاینده سمی از طبیعت حذف خواهد گردید و نیاز به نگرانی در مورد دفع جاذب زیستی پس از استفاده وجود ندارد.

تعادلی متناظر با بیشینه انرژی پیوند و ثابت B نماینده گرمای جذب سطحی است [۲۲]. شکل ۶ و جدول ۲ نتایج بررسی و مقایسه نتایج تجربی با ایزوترم تمکین را نشان می دهند.

به منظور محاسبه میانگین انرژی آزاد جذب زیستی که دلالت بر سازوکارهای موجود دارد (مانند جذب فیزیکی و شیمیایی)، از ایزوترم دابینین-رادوشکوویچ (D-R) که فرم خطی آن به صورت رابطه ۶ می باشد استفاده می شود [۲۳]:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (۶)$$

در این رابطه  $q_m$  و  $q_e$ ، به ترتیب، مقدار جذب شده روی جاذب و بیشینه ظرفیت جذب زیستی (mol/g) هستند.  $\beta$  ضریب فعالیت است که به انرژی میانگین جذب زیستی وابسته می باشد و با استفاده از محاسبه شیب نمودار خطی  $\ln(q_e)$  در مقابل  $\varepsilon^2$  به دست می آید. در این مدل پارامتر فعالیت  $\varepsilon$  از رابطه ۷ به دست می آید:

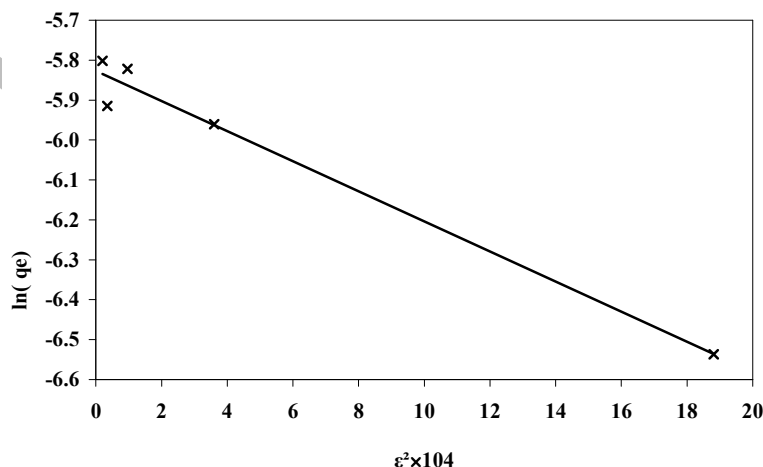
$$\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad (۷)$$

در شکل ۷ این ایزوترم با داده های تجربی مقایسه شده اند. نتایج این مقایسه در جدول ۲ ارائه گردیده است.

انرژی ظاهری جذب زیستی (kJ/mol) در این فرآیند از رابطه ۸ محاسبه می شود:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (۸)$$

این انرژی نوع سازوکار موجود در فرآیند جذب را نمایش می دهد. اگر E در محدوده ۸ تا ۱۶ kJ/mol باشد، جذب زیستی شیمیایی و اگر کمتر از ۸ kJ/mol باشد، فرآیند فیزیکی است. همان طور که از نتایج جدول ۲ به دست می آید، E در جذب زیستی AR14 kJ/mol



شکل ۷: مقایسه ایزوترم دابینین-رادوشکوویچ با داده های آزمایشگاهی برای رنگزای آلی AR14.

## ۳-۳- بررسی سینتیک جذب

مدل های سینتیکی برای سازوکار جذب و نرخ پتانسیل مراحل کنترلی به کار می رود که کمک فراوانی برای انتخاب شرایط ایده آل در فرآیند ناپیوسته است. در این تحقیق مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند.

پارامترهای مدل شبه مرتبه اول براساس ظرفیت جامد موجود در فرآیند جذب سطحی تعیین می شود که فرم خطی آن به طور عمومی به صورت رابطه ۹ است [۲۵]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (9)$$

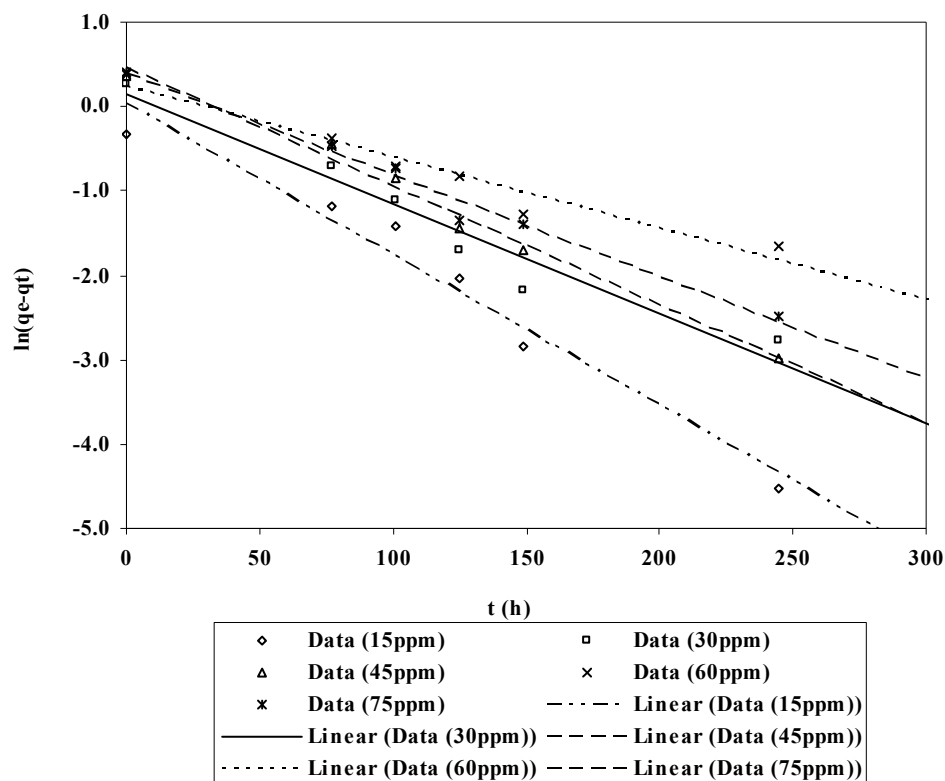
که  $q_e$  میزان رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg/g)،  $q_t$  مقدار رنگزای جذب شده در زمان  $t$  و  $k_1$  ثابت سرعت سنتیک مرتبه اول (1/min) که از شیب نمودار خط  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  به دست می آید، هستند.

اما مدل شبه مرتبه دوم براساس جذب فاز جامد است که شکل خطی آن به صورت رابطه ۱۰ می باشد [۲۶]:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t \quad (10)$$

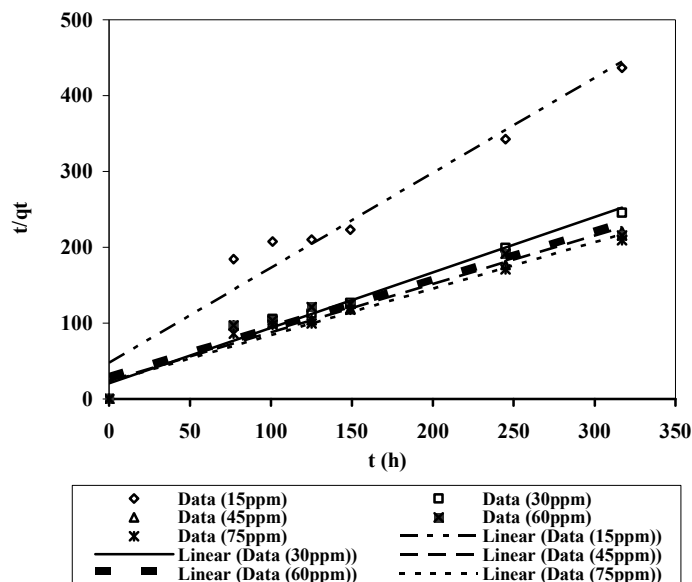
در این رابطه  $k_2$  ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک مرتبه دوم (g/mg.min) است که از رسم نمودار  $t/q_t$  در مقابل  $t$  و به دست آوردن عرض از مبدأ این نمودار، به دست می آید.

نتایج به دست آمده از تطبیق آزمایش های تجربی با این دو مدل سینتیکی در شکل های ۸ و ۹، به ترتیب، برای مدل های شبه مرتبه اول و دوم نمایش داده شده اند. نتایج ارزیابی این شکل ها در جدول ۳ ارائه شده اند. این نتایج نشان می دهد که به طور کلی برای غلظت های مختلف از رنگزای آلی مورد آزمایش، مدل سینتیکی مرتبه دوم، مدل مناسبی برای جذب زیستی با استفاده از گیاه آزولا می باشد. این مسأله نشان دهنده طبیعت فیزیکی و شیمیایی پدیده جذب زیستی برای گیاه آزولا است. همین نکته است که برتری مدل ایزوترم دابینین-رادوشکوویچ را در برابر مدل لانگمیور را تأیید و تقویت می کند. این نکته در بخش (۲-۳) پیشتر توضیح داده شده است.



شکل ۸: مقایسه نتایج تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول.





شکل ۹: مقایسه نتایج تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم.

جدول ۳: پارامترهای سنتیک مدل‌های شبه اول و شبه دوم برای جذب زیستی AR14 بر روی آزولا در غلظت‌های مختلف.

مدل شبه واکنش درجه دوم				مدل شبه واکنش درجه اول			غلظت اولیه رنگزا (mg/l)	رنگزا
u (mg/(g.min))	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> ((mg.min) <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)		
۰,۰۱۱	۰,۹۷۶	۰,۹۳۹	۰,۰۱۳	۰,۹۶۵	۰,۰۱۷	۱,۰۱۷	۱۵	
۰,۰۴۸	۰,۹۷۳	۱,۳۶۹	۰,۰۲۵	۰,۹۴۸	۰,۰۱۳	۱,۱۵۲	۳۰	
۰,۰۲۰	۰,۹۸۲	۱,۹۶۴	۰,۰۰۵	۰,۹۸۸	۰,۰۱۴	۱,۷۴۱	۴۵	
۰,۰۴۰	۰,۹۶۲	۱,۴۳۸	۰,۰۱۶	۰,۹۴۶	۰,۰۱	۱,۱۹۸	۶۰	
۰,۰۴۴	۰,۹۵۵	۱,۵۶۹	۰,۰۱۸	۰,۸۲۲	۰,۰۰۸	۱,۱۴۷	۷۵	

ایجاد شرایط مناسب به حذف شیمیایی آلاینده می‌پردازد و در نتیجه جذب زیستی AR14، یک فرآیند جذب شیمیایی است. همچنین از بررسی سینتیک واکنش‌های شبه درجه اول و دوم مشاهده شد که در مقدار ثابتی از جذب، این پدیده از سینتیک شبه واکنش درجه دوم پیروی می‌کند که نشان از تأثیر متقابل رنگزای آلی و سطوح جذب دارد و تقویت‌کننده نظریه فیزیکی شیمیایی بودن فرآیند جذب زیستی به‌وسیله آزولا است. ظرفیت تعادل با افزایش غلظت رنگزا و کم شدن محل‌های جذب بر روی جاذب، کاهش می‌یابد که این از کاهش درصد جذب در مقابل غلظت اولیه رنگزا مشخص است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نشان داده شد که آزولا گونه *A. filiculoide* که گونه غالب در نواحی شمال ایران می‌باشد، می‌تواند به‌عنوان یک جاذب طبیعی ارزان قیمت و قابل دسترس، در مراحل تکمیلی تصفیه پساب مورد استفاده قرار گیرد. حذف رنگزا آلی وابسته به غلظت اولیه و زمان تماس بود. مشاهده گردید که بیشترین جذب در غلظت ۱۵ mg/l است. نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیش، تمکین و دابینین-رادوشکوویچ نشان داد که از جذب زیستی به‌وسیله گیاه آزولا از ایزوترم دابینین-رادوشکوویچ پیروی می‌کنند و با توجه به میزان انرژی ظاهری جذب، فرآیند جذب زیستی یک فرآیند فیزیکی ساده نبوده و گیاه با

## ۵- مراجع

1. T. V. N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water, macro alga *Azolla Filiculoides*. *J. Hazard. Mater.* B125(2005), 121-129.
2. C. A. Fewson, Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. *Trends Biotechnol.* 6(1988), 148-153.
3. Y. Fu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewater: A review. *Bioresour. Technol.* 79(2001), 251-262.
4. I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour. Technol.* 58(1996), 217-227.
5. G. McKay, J. F. Porter, G. R. Prasad, The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low cost materials. *Wat. Air Soil Poll.* 114(1999), 423-438.
6. P. C. Vanderviere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72(1998), 289-302.
7. Kh. Badii, F. Doulati Ardejani, M. Aziz Saberi, Sh. Abdolreza, R. Hashemi Nasab, Adsorption of basic organic colorants from and aqua binary mixture by diatomite. *Prog. Color Colorants Coat.* 3(2010), 41-46.
8. Y. Hamzeh, E. Azadeh, S. Izadyar, Removal of reactive Remazol Black B from contaminated water by lignocellulosic waste of canola stalks. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 77-85 (in Persian).
9. M. H. Rasoulifard, N. Taheri Qazvini, E. Farhangnia, A. Heidari, S. M. M. Doust Mohamadi, Removal of Direct Yellow 9 and Reactive Orange 122 from contaminated water using Chitosan as a polymeric bioadsorbent by adsorption process. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 17-23 (in Persian).
10. S. Venkatamohan, N. Chandrasekhar Rao, Y. K. Krishna Prasad, J. Karthikeyan, Treatment of simulated Reactive Yellow 22 (azo) dye effluents using *Spirogyra* species. *Waste Manage.* 22(2002), 575-582.
11. Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Proc. Biochem.* 40(2004), 997-1026.
12. T. L. Hu, Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. *Water Sci. Technol.* 34(1996), 89-95.
13. K. A. Gallagher, M. G. Healy, S. J. Allen, Biosorption of synthetic dye and metal ions from aqueous effluents using fungal biomass, in: D. L. Wise (Ed.), *Global Environmental Biotechnology*, Elsevier, UK, 1997, 27-50.
14. Y. Fu, T. Viraraghavan, Removal of C.I. Acid Blue 29 from an aqueous solution by *Aspergillus niger*. *AATCC Mag.* 1(2001), 36-40.
15. G. A. Peters, J. C. Meeks, The *Azolla-Anabaena* symbiosis: Basic biology. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 40(1989) 193-210.
16. Z. Aksu, S. Tezer, Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Proc. Biochem.* 40(2005), 1347-1361.
17. B. Volesky, Biosorption for the next century in Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium, El Escorial, Spain (1999), 20-23.
18. R. Idel-aouad, M. Valiente, A. Yaacoubi, B. Tanouti, M. Mesas, Rapid decolorization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.* 186(2011) 745-750.
19. Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Proc. Biochem.* 39(2003), 599-613.
20. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40(1918), 1361-1403.
21. H. Freundlich, Ueber die adsorption in loesungen. *Z. Phys. Chem.* 57(1907), 385-470.
22. C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, *Carbon.* 42(2004), 83-94.
23. M. M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surface. *Chem. Rev.* 60(1960), 235-266.
24. A. Sar, M. Tuzen, Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 157(2008), 448-454.
25. Khenifi, Z. Boubberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. *Adsorption.* 13(2007), 149-158.
26. Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 72(1998), 115-124.