

## ارزیابی کاربرد آهن عنصری در حذف رنگ های آزو از پساب صنایع

منیره مجلسی<sup>۱</sup>

احمد رضا یزدا نبخش<sup>۱</sup>

امیر شیخ محمدی<sup>۲\*</sup>

[Amir.sheikh123@yahoo.com](mailto:Amir.sheikh123@yahoo.com)

مهديه سردار<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۱/۱۵

تاریخ دریافت: ۸۸/۷/۱۸

### چکیده

رنگ زاهای آزو به عنوان دسته ای از رنگ زاهای کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف دارند که پتانسیل جهش زایی و سرطان زایی برخی از این نوع رنگها در مطالعات اولیه معلوم شده است. مواد رنگزای آزو نه تنها رنگ نامطلوبی به آب می دهد، بلکه این رنگ زاهای دارای پتانسیل جهش زایی و سرطان زایی در افراد بوده و سبب تولید محصولات جانبی سمی در محیط های آبی می گردد. هدف از این تحقیق کاربرد آهن عنصری به عنوان یک روشی موثر برای حذف رنگ آزوی اسید زرد ۳۶ از محلول های آبی بوده است. این آزمایش در یک مقیاس آزمایشگاهی انجام یافته است. در این آزمایش یک محلول سنتتیک از رنگ مورد نظر ساخته شد و کارایی حذف پودر آهن در حذف رنگ اسید زرد ۳۶ از محلول های آبی بررسی شده و تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس،  $pH$  و میزان پودر آهن در کارایی حذف به وسیله پودر آهن بررسی گردید. نتایج آزمایش ها نشان داد که  $pH$  محلول در دستیابی به حداکثر حذف بسیار موثر می باشد. همچنین از نتایج آزمایش ها می توان دریافت که زمان حلالیت پودر آهن در شرایط اسیدی به عنوان یک عامل بسیار مهم در دستیابی به حداکثر حذف رنگ موثر است. به طوری که با افزایش زمان حلالیت پودر آهن، زمان رنگبری کاهش می یابد. نتایج آزمایش ها نشان داد که  $pH$  نقش بسیار مهمی در کارایی حذف رنگ دارد و بیشترین کارایی حذف رنگ در

۱- دکترای بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی لرستان\* (مسئول مکاتبات)

۳- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت و عضو گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی لرستان

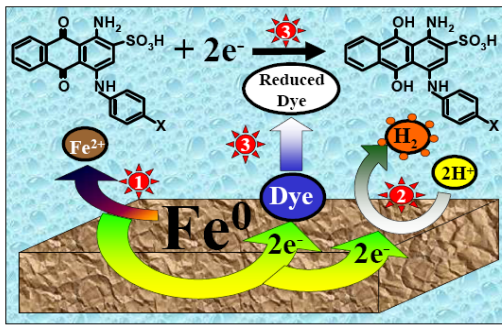
$pH$  های پایین مشاهده شد. به طوری که با افزایش  $pH$  از ۳ به ۱۱ با پودر آهن ۳/۳۳ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰۰ دقیقه درصد حذف از حدود ۹۴.۸۴٪ به ۱۶.۲۴٪ کاهش می یابد. در مجموع با توجه به سهولت روش و کارایی مناسب این سیستم، استفاده از این روش جهت حذف رنگ های آزو از محیط های آبی تو صبه می شود.

**واژه های کلیدی:** حذف رنگ، پودر آهن، رنگ آزو، محلول سنتتیک.

## مقدمه

اکسیژن منابع آبی را مصرف نموده و به علت سمیتشان زندگی آب زیان را به خطر می اندازد (۷). کاربرد مواد رنگی به علت توسعه صنعتی و تقاضای روزافزون، در حال افزایش است. امروزه حدود ۱۰ هزار ماده رنگی در صنایع مختلف استفاده می گردد که تولید سالانه آن ها بالغ بر  $7 \times 10^5$  تن بوده و حدود ۵۰٪ از آن ها رنگ زاهای آزو می باشد (۸). تخمین زده شده است که تا ۱۵٪ مواد رنگ زا در طی فرآیندهای رنگرزی و پرداخت، از بین می رود و به صورت پساب وارد محیط زیست می شود. بنابراین، لزوم حذف این آلاینده ها ضروری به نظر می رسد. فرایند های بیولوژیکی برای تصفیه پساب های حاوی این رنگ ها تاثیر چندانی نداشته و فرایندهای تصفیه متداول از قبیل جذب سطحی، انعقاد و لخته سازی نیز روش مناسبی نمی باشد، زیرا این روش ها به طور عمده پسماند های جامدی تو لید می کند که متعاقبا مشکلات زیست محیطی دیگری به دنبال خواهد داشت (۹). روش های مختلف فیزیکی - شیمیایی نظیر اولترا فیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال، زغال، تراشه های چوب، و سیلیکاژل، به منظور حذف رنگ و COD از پساب به کار گرفته شده که در حوضه کاربری بودن، از موفقیت نسبی برخوردار بوده است. ولی از آن جا که روش های مذکور، تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می کند و فرایند های تخریبی نیست، تکنیک های فراگیر به حساب نمی آید (۱۰). در سال های اخیر کاربرد آهن صفر به عنوان یک عامل احیا کننده در حذف ترکیباتی نظیر حلال های کلرینه، آلیفاتیک های ها لوژنه (VOCS)، آرو ماتیک های پلی هالوژنه نظیر DDT, PCBS و حتی آرسنیک مورد مطالعه زیادی قرار

یکی از عمده ترین صنایع آلاینده محیط زیست پساب های صنعتی می باشد. صنایع نساجی و رنگرزی یکی از صنایع مهم و پایه بوده و یکی از شاخصه های توسعه هر کشوری محسوب می شود. علاوه بر صنایع نساجی و رنگرزی، سایر صنایع از قبیل صنایع تولید مواد آرایشی، چرم سازی، داروسازی، کاغذ سازی و کارخانه های تولید رنگ نیز پساب رنگی تولید می کنند (۱). ترکیبات آزو، از بزرگ ترین گروه رنگ های آلی سنتزی را تشکیل می دهد. در نمایه رنگ ها، بیش از ۲۰۰۰ ترکیب آزو قید شده است (۲). بر اساس تعریف اتحادیه اروپا برای طبقه بندی مواد خطرناک، بروز سمیت حاد ناشی از رنگ زاهای آزو پدیده شایعی نیست. حساسیت شغلی به رنگ زاهای آزو از سال ۱۹۳۰ میلادی در بین کارگران صنعت نساجی مشاهده شده است. اولین مشاهدات به صورت بروز اگزمای شغلی در ۲۰٪ کارگران رنگرزی پنبه با رنگ آزوی قرمز بود. بیشتر رنگ های حساسیت زای موجود در البسه از گروه رنگ های دیسپرس می باشد که برای رنگرزی الیاف پلی استر به کار می رود (۳ و ۴). در سال های اخیر، صنایع، تحت فشار شدید مسؤلان و افکار عمومی قرار دارند تا پساب های خود را قبل از تخلیه به محیط های طبیعی، به نحو مطلوبی تصفیه نمایند. از این رو یافتن روش های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب ناپذیر است (۵). به همین دلیل استانداردهای بین المللی زیست محیطی (ایزو ۱۴۰۰۰، ۱۹۹۶) در مورد تخلیه پساب های رنگی از نظر قانونی بسیار شدیدتر و سخت تر شده است (۶). رنگ ها در فاضلاب صنایع تحت شرایط تغییرات شیمیایی و بیولوژیکی



شکل ۲- تغییر شکل آهن برای واکنش با رنگ،

واکنش ۲ و ۳ در رقابت برای الکترون رخ می دهد (۱۷)

### مواد و روش ها

این روش یک روش آزمایشگاهی می باشد که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت نا پیوسته انجام گرفته است. آزمایش ها در ظروف شیشه ای با عمل اختلاط توسط دستگاه جارتست صورت گرفت. پارامترهای ما در این آزمایش شامل پنج محدوده pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، زمان تماس (۸۰، ۱۰۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه) و پودر آهن (۰/۶۶، ۲/۱، ۳۳، ۲/۶۶، ۳/۳۳ گرم در لیتر) بود. در این جا محلول سنتتیک با غلظت ۶۰ میلی گرم در لیتر از رنگ مورد نظر ساخته شد. سپس در پنج ظرف شیشه ای به طور جداگانه به مقدار ۱۵۰ میلی لیتر از رنگ آزو اضافه گردید. سپس توسط اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم pH در محدوده دلخواه تنظیم شد. در این جا برای اندازه گیری pH از pH متر مدل Sartorius PP-50 استفاده شد. سپس به هر یک از ظروف به طور جداگانه مقادیر متفاوتی از پودر آهن اضافه گردید. بعد از افزودن پودر آهن مورد نظر، عمل اختلاط در ظروف توسط دستگاه جارتست صورت گرفت و در زمان های مختلف نمونه هایی از تمامی ظروف برداشته شد. در نهایت غلظت رنگ با قی مانده توسط دستگاه اسپکترو فتومتر UV-Visible در طول موج غالب ۴۳۵ نانومتر تعیین گردید. نمودار کالیبراسیون رنگ اسید زرد ۳۶ در شکل ۳ مشخص شده است. مشخصات ماده رنگی آزوی اسید زرد ۳۶ در جدول ۱ ارایه شده است. ساختار شیمیایی رنگ زا نیز در شکل ۳ آمده شده است.

گرفته است (۱۲-۱۰). آهن صفر ظرفیتی در سال های اخیر به دلیل فراوانی، کاهش سمیت، کاهش هزینه ها و موثر بودن در کاهش هزینه ها، به عنوان فلز مهم ترین معمول برای کاهش آلاینده ها به کار می رود (۱۳). در حالی که بیشتر مطالعات کاربرد آهن صفر ظرفیتی را برای کاهش مواد آلی پیشنهاد می نمایند، ولی گزارش شده است که بیشتر انواع براده های فولاد را می توان جانشین آهن صفر ظرفیتی نمود. البته این عمل با تفاوت در عملکرد واکنش خواهد بود. (۱۳ و ۱۴) کاهش میزان آلاینده ها توسط آهن صفر ظرفیتی به صورت زیر امکان پذیر است.

۱- انتقال مستقیم الکترون از آهن صفر ظرفیتی در سطح فلز آهنی

۲- واکنش با  $Fe^{2+}$  و  $H_2$  که در اثر خوردگی و اکسید شدن آهن رخ می دهد که در شکل ۱ به وضوح نمایان شده است. با مصرف آهن صفر ظرفیتی دو الکترون تولید می شود که این دو الکترون برای کاهش آلاینده های موجود به کار می رود. سازه کار کلی کاهش رنگ در شکل ۲ در چند مرحله زیر انجام می گیرد:

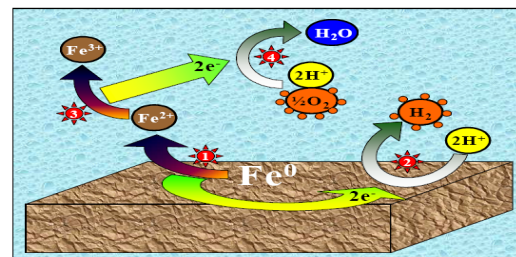
۱- انتشار آلاینده از میان محلول به سطح فلز

۲- جذب شدن بر سطح فلز

۳- انتقال الکترون از آهن صفر ظرفیتی به آلاینده در نتیجه واکنش شیمیایی

۴- تولید یک محصول واسطه

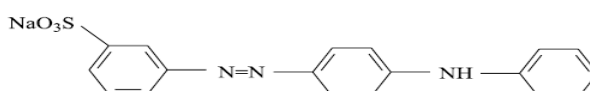
۵- واجدبندی محصول جامد و انتشار به محلول (۱۵ و ۱۶)



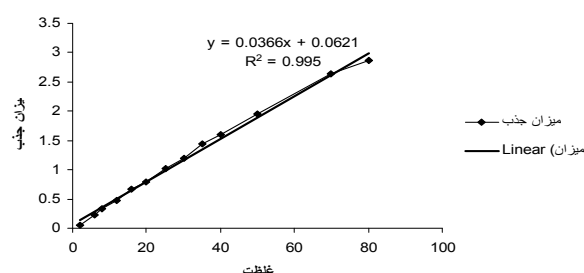
شکل ۱- سازه کار خوردگی آهن، ۳ و ۴ در حضور اکسیژن رخ می دهد (۱۷)

جدول ۱- مشخصات رنگ آزوی اسید زرد ۳۶

MW	تعداد پیوند آزو	طول موج ماکزیمم (نا نو متر)	فرمول شیمیایی	نام تجاری
۳۷۵/۴	مو نو آزو	۴۳۵ نا نو متر	(AY36 C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S)	Acid yellow 36



شکل ۳- ساختار شیمیایی اسید زرد ۳۶



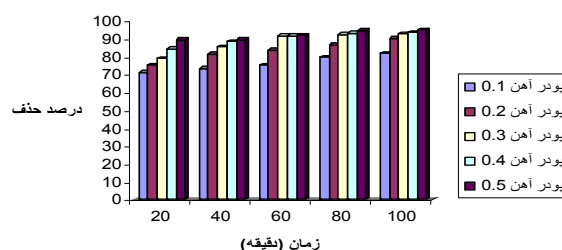
شکل ۴- منحنی کالیبراسیون جهت اندازه گیری غلظت محلول رنگی

اسید زرد ۳۶ در طول موج غالب ۴۳۵ نا نو متر

## نتایج

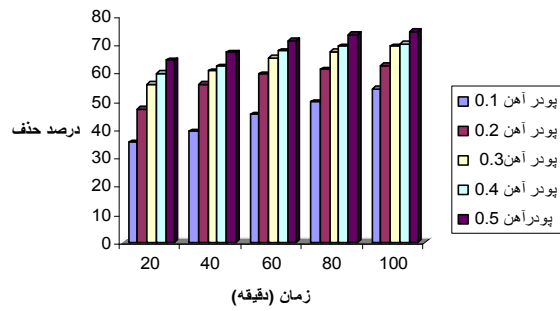
افزایش می یابد. همچنین مشخص گردید که با کاهش pH کارایی فرآیند به طور چشم گیری افزایش می یابد.

نتایج حاصل از آزمایش های تحقیق حاضر در شکل های زیر نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش غلظت اولیه پودر آهن و زمان تماس کارایی فرآیند



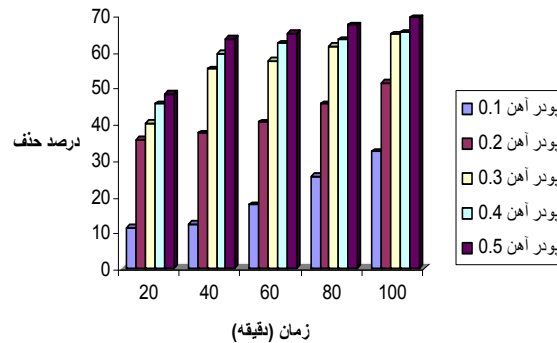
شکل ۵- بررسی تاثیر pH=۳ بر کارایی فرآیند (غلظت رنگ: ۶۰mg/L،

پودر آهن: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ گرم در ۱۵۰ میلی لیتر)



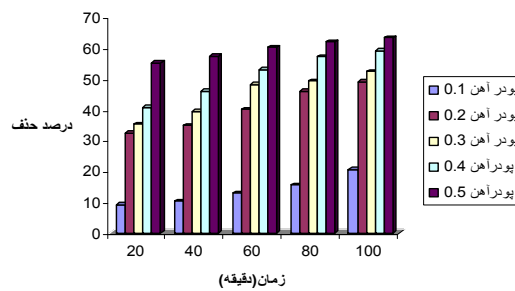
شکل ۶- بررسی تاثیر  $pH=5$  بر کارایی فرآیند (غلظت رنگ:  $60\text{mg/L}$ ،

پودر آهن:  $0/1$ ،  $0/2$ ،  $0/3$ ،  $0/4$ ،  $0/5$  گرم در  $150$  میلی لیتر)



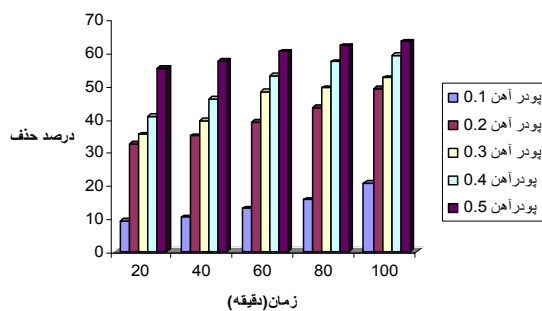
شکل ۷- بررسی تاثیر  $pH=7$  بر کارایی فرآیند (غلظت رنگ:  $60\text{mg/L}$ ،

پودر آهن:  $0/1$ ،  $0/2$ ،  $0/3$ ،  $0/4$ ،  $0/5$  گرم در  $150$  میلی لیتر)



شکل ۸- بررسی تاثیر  $pH=9$  بر کارایی فرآیند (غلظت رنگ:  $60\text{mg/L}$ ،

پودر آهن:  $0/1$ ،  $0/2$ ،  $0/3$ ،  $0/4$ ،  $0/5$  گرم در  $150$  میلی لیتر)



شکل ۹- بررسی تاثیر pH=۱۱ بر کارایی فرآیند (غلظت رنگ: ۶۰ mg/L،

پودر آهن: ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ گرم در ۱۵۰ میلی لیتر)

### بحث و نتیجه گیری

حدود ۱۱ نیز آهن به سرعت به آهن سه ظرفیتی تبدیل شده و رسوب نموده و از چرخه فرایند خارج می شود که این عمل به نوبه خود سبب کاهش کارایی فرایند می گردد. در نهایت بهترین pH برای حذف رنگ pH=3 انتخاب شد. نتایج آزمایش ها نشان داد که با افزایش pH درصد حذف رنگ کاهش می یابد، به طوری که (همان طوری که از شکل های ۵ و ۹ نیز مشخص است) در غلظت رنگ ۶۰ میلی گرم در لیتر و زمان ۶۰ دقیقه با افزایش pH از حدود pH=3 به pH=۱۱ درصد حذف رنگ از ۹۲/۱۱٪ به ۱۴/۲۱٪ کاهش می یابد که این نشان دهنده نقش مهم pH در فرایند حذف رنگ می باشد. در نهایت مشخص شد که یک رابطه خطی بین pH و مقدار پودر آهن مصرفی وجود دارد، به طوری که با افزایش pH میزان پودر آهن مصرفی افزایش خواهد یافت. یعنی در میزان pH بالا ما به پودر آهن زیادی نیاز خواهیم داشت. همچنین به طور و ضوح مشخص شد که زمان انحلال پودر آهن در شرایط pH اسیدی یک عامل بسیار مهم در میزان زمان رنگ زدایی می باشد. زمان افزایش طولانی در انحلال پودر آهن سبب ازدیاد تولید یون های آهن دو ظرفیتی است که این به نوبه خود سبب افزایش کارایی حذف رنگ می شود. بنابراین در پایان می توان به طور وضوح دریافت که افزایش پودر آهن و زمان واکنش، همراه با pH در شرایط اسیدی در حذف رنگ اسید زرد ۳۶ بسیار موثر می باشد. در مقایسه ای که در مورد حذف رنگ اسید زرد ۳۶ با استفاده از فرایند الکترو کوآگولاسیون با کاربرد الکترودهای آهن انجام یافته است، مشخص

استفاده از پودر آهن برای حذف مواد آلی از محلول های آبی امروزه جایگاه ویژه ای را کسب نموده است. پودر آهن می تواند به عنوان منبعی از یون های آهن (به عنوان کاتالیست هتروژنوس برای فعال سازی فرایند حذف رنگ می باشد. پودر آهن برای حذف رنگ از فاضلاب صنایع حاوی رنگ اسید زرد ۳۶ بسیار موثر می باشد. نتایج آزمایش ها نشان داد که استفاده از پودر آهن دارای مزیت هایی می باشد. زیرا می توان آن را از براده فلزات دور انداخته شده تهیه نمود که از لحاظ اقتصادی این امر بسیار حایز اهمیت است. استفاده از پودر آهن از لحاظ بهره برداری آسان بوده و به براده های آهن اجازه باقی ماندن در محیط را می دهد و با این حال کاتالیست (براده های آهن) می تواند به طور مداوم به کار رود (۱۸). مطالعات انجام شده در این تحقیق نشان داد که pH محلول در دست یابی به حداکثر حذف رنگ موثر می باشد و کاهش رنگ محلول یک فرایند کاملا هدایت شده است که در حضور پودر آهن و شرایط اسیدی با شدت فراوانی انجام می گیرد. یکی از اشکالات عمده این روش نیاز به اسیدی کردن محیط می باشد. در محلول های آبی تحت شرایط اسیدی، پودر آهن یون های  $Fe^{2+}$  را در محلول رها می کند. کاملا مشخص است که پودر آهن در pH پایین تر نسبت به pH بالاتر حلالیت بیشتری دارد (۱۹). با بررسی نتایج مشخص گردید که در pH پایین تر از ۳ به علت واکنش بسیار آهسته آهن با رنگ سبب کاهش بازدهی فرایند می شود. همچنین در pH قلیایی در

- suspensions. *J. Hazard. Mater*, 144, 265-273
7. Ahmed M. N and Ram R. N., 1992. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent. *Environ. Pollut*, 77, 79-85
  8. Zhu C., Wang L., Kong L., Yang X., Wang S., Zheng F., Chen F., Maizhi H., 2000. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO<sub>2</sub>+UV in aqueous solution. *Chemosphere*, 41, 303-309.
  9. Mohan S. V., Roa C. N., Prasad K. K., Karthikeyan J., 2002. Treatment of simulated reactive yellow 22 (azo) dye effluents using *Spirogyra* species. *Waste Manage*, 22, 575-582.
  10. Zawaideh L. L and Zhang T. C., 1998. "The effect of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe<sup>0</sup>-water system." *J. Wat. Sci. Tech*, 38, 107-115
  11. Matheson L. J and Tratnyek P. G. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *J. Environ. Sci. Technol*, 28, 2045-2053.
  12. Sun H., Wang L., Zhang R., Sui J and Xu G. 2006. Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. *J. Hazard Mater.*, 129, 297-303.
  13. Bigg T and Judd S. J., 2000. Zero-valent iron for water treatment. *Environmental Technology*, 21, 661-670.
  14. Gould J. P., 1982. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metabolic iron. *Water Research.*, 16, 871-877.
  15. Chen J. L., Al-Abed S. R., Ryan J. A., and Li Z., 2001. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by

گردید که این فرایند قادر به حذف ۸۵٪ از رنگ اسید زرد ۳۶ می باشد که این نشان می دهد که در مقایسه با فرایند پودر آهن، این فرایند دارای کارایی حذف کم تری می باشد. (۲۰). آقای بار بینوسکی نیز فرایند فنتون اصلاح شده در حضور پودر آهن را به جای یون های آهن برای رنگ زدایی فاضلاب حاوی رنگ اسید قرمز ۱۸ به کار بردو در نهایت دریافت که کاربرد فرایند فنتون اصلاحی به عنوان یک روش کارآمد در حذف رنگ آزوی اسیدی مطرح است (۲۱).

#### منابع

1. Andre B., Santos D., Francisco J., Jules B., Lier V., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98, 2369-2385.
2. Christie R. M., (2001). *Colour chemistry*, Royal Society of Chemistry Cambridge, 206, 180-190
3. Bajaj A. K., Pandey R. K., Misra K., Chatterji A. K., Tiwari A., Basu S., 1998. Contact depigmentation caused by an azo dye in alta. *Contact Dermatitis*, 38, 189-93.
4. Ancona A., Serviere L., Trejo A., Monroy F., 1982. Dermatitis from an azo-dye in industrial leather protective shoes. *Contact Dermatitis*, 8, 220-1.
5. Mahmoodi N. M., Arami M., Gharanjig K., Nourmohammadian F., 2007. Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis: Pilot Scale Study. *J. Color Sci. Tech*, 1, 1-6.
6. Caliman F., Cojocarru C., Antoniadis A., Poullos L., 2007. Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the peresence of TiO<sub>2</sub>

19. TANG W. Z., CHEN R. Z., 1996. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/iron powder system. *Chemosphere*. 32, 947
20. Kashefialasl M., Khosravi M., Marandi R., 2006. Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes-*Int. J. Environ. Sci. Tech*, 2, 365-73
21. Barbusiński K., 2005. The modified Fenton Process for Decolorization of Dye Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14, 281-285
- zero- valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 83, 243-254.
16. Matheson L. J and Tratnyek P. G., 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environmental Science & Technology*, 28, 2045-2053.
17. Epolito, W. J. et al., 2005. Decolorization kinetics of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4 (In preparation).
18. Barbusiński K., 2004. The Modified Fenton Process for Decolorization of Dye Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14, 281-285