

Removal of Congo Red Dye from Textile Wastewater by Aqueous Two-Phase Systems

*Gh. Khayati*¹, *M. Avani*²

1. Assoc. Prof., Department of Chemical Engineering,
University of Guilan, Rasht, Iran
(Corresponding Author) khayati@guilan.ac.ir
2. Former Graduate Student in Chemical Engineering,
Department of Chemical Engineering,
University of Guilan, Rasht, Iran

(Received March 26, 2017 Accepted Aug. 10, 2017)

To cite this article :

Khayati, Gh., Avani, M., 2018, "Removal of congo red dye from textile wastewater by aqueous two-phase systems." Journal of Water and Wastewater, 29 (4), 109-117. Doi: 10.22093/wwj. 2017.80866.2374 (In Persian)

Abstract

The high volume of wastewater generated in the textile industry and the related die may sometimes be discharge into the environment. Azo dyes are an important class of dye compounds that are being widely used in textile industry. Several physical and chemical techniques are usually used for the removal of dyes from wastewater and a few of them have been accepted in the textile industries. Specific aim of this study was to investigate the potential use of aqueous two-phase systems in removal of the azo Congo Red dye from the textile wastewater effluent. In this study, the various aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol (PEG) with 1000, 4000 and 8000 g/mole of different types of salts including Sodium Sulfate, Sodium Sulfite and Sodium Carbonate. The results of this study showed that the polyethylene glycol with 1000 g/mole including sodium sulfite was most suitable for the removal of the Congo Red dye from textile wastewater with the efficiency of about 98.8 percent. This result was obtained under operating condition consisting of: 25 w/w percent polyethylene glycol 1000 with 10.7 w/w percent sodium sulfite. From the results of this study we can conclude that the ATPS is an effective method for successful removal of Congo red dye from textile industry.

Keywords: Gongo Red Dye, Aqueous Two Phase System, Poly Ethylene Glycol, Sodium Salts.



حذف رنگ کنگو قرمز از پساب صنایع نساجی توسط سیستم‌های دوفازی آبی

غلام خیاطی^۱، محمد اوانی^۲

۱- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران
(نویسنده مسئول) khayati@guilan.ac.ir

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(دریافت ۹۶/۱/۶ پذیرش ۹۶/۵/۱۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

خیاطی، غ.، اوانی، م.، ۱۳۹۷، "حذف رنگ کنگو قرمز از پساب صنایع نساجی توسط سیستم‌های دوفازی آبی"

مجله آب و فاضلاب، ۲۹ (۴)، ۱۱۷-۱۰۹. Doi: 10.22093/wwj.2017.80866.2374

چکیده

رنگ‌های آزو یک دسته مهم از ترکیبات رنگزا هستند که به‌طور گسترده در صنایع نساجی استفاده می‌شوند. حجم بالای پساب تولیدی در صنایع نساجی ممکن است منجر به دفع این ترکیبات به محیط زیست و آسیب به آن می‌شود. در دو دهه گذشته، چندین روش فیزیکی و شیمیایی برای حذف رنگ از پساب گزارش شده است که تعداد اندکی از آنها در صنایع نساجی پذیرفته شده‌اند. هدف پژوهش حاضر بررسی پتانسیل استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی برای حذف رنگ قرمز کنگو از پساب خروجی صنایع نساجی بود. در این پژوهش سیستم‌های دوفازی آبی مختلف شامل پلی‌اتیلن گلايکول با وزن مولکولی متوسط ۱۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۸۰۰۰ گرم بر مول و نمک‌های مختلف سدیم سولفات، سدیم سولفیت و سدیم کربنات برای حذف رنگ کنگو قرمز از پساب مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد که سیستم متشکل از پلی‌اتیلن گلايکول با وزن مولکولی ۱۰۰۰ و نمک سدیم سولفیت برای حذف رنگ کنگو قرمز از پساب مناسب‌تر است و در بهترین شرایط عملیاتی (۲۵ درصد وزنی، وزنی پلی‌اتیلن گلايکول ۱۰۰۰ و ۱۰/۷ درصد وزنی، وزنی سدیم سولفیت)، راندمان حذف رنگ قرمز کنگو ۹۸/۸ درصد به‌دست آمد. نتایج نشان داد که استفاده از سیستم‌های دو فاز آبی برای حذف رنگ قرمز کنگو روش بسیار مناسبی است.

واژه‌های کلیدی: رنگ قرمز کنگو، سیستم دو فاز آبی، پلی‌اتیلن گلايکول، نمک‌های سدیم

۱- مقدمه

صنایع نساجی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان آب به‌شمار می‌روند؛ لذا مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرایند در این صنایع تولید می‌شود. گرچه پساب صنایع نساجی از نظر پارامترهای آلاینده‌گی نظیر COD، BOD، TSS و TDS دارای کیفیت مناسب مناسبی نیستند، اما در بین تمام این موارد، رنگ‌ها به‌دلیل این که حتی در غلظت‌های کم به‌راحتی توسط چشم قابل تشخیص هستند، از جایگاه ویژه‌ای موضوعات مربوط به محیط‌زیست برخوردار می‌باشند. امروزه بیش از ده هزار نوع رنگ با ظرفیت تولید سالانه ۷۰۰ هزار تن به‌صورت تجاری تولید می‌شود که ۵ تا ۱۰ درصد آن وارد فاضلاب و پساب‌های صنعتی

با توجه به کاهش منابع آب و بروز مشکلات محیط‌زیستی، ضروری است که پساب‌های صنعتی تا حد ممکن قبل از تخلیه به محیط تصفیه و بازیافت شوند تا محیط زیست و در نتیجه انسان و سایر موجودات زنده از صدمات ناشی از آلودگی محفوظ بمانند. رنگ‌ها از جمله آلاینده‌هایی هستند که می‌توانند موجب آلودگی شدید خاک و آب شوند. رنگ‌های مصنوعی به‌طور گسترده‌ای در حوزه‌های بسیاری از فناوری‌های پیشرفته مانند صنایع کاغذ، پلاستیک، لاستیک، چرم‌سازی، تولید مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند.



می‌توانند مورد بررسی قرار گیرند (Khayati and Mohamadian, 2016, Khayati et al., 2016). سیستم دو فاز آبی، از اختلاط محلول دو ماده آب‌دوست که غلظت آنها از میزان مشخصی فراتر رود، تشکیل می‌شود. به طوری که در این سیستم‌ها هر فاز به طور عمده شامل آب (۷۰ تا ۹۰ درصد وزنی) است. سیستم‌های دو فاز آبی به طور متداول از اختلاط دو پلیمر یا یک پلیمر با یک نمک در محلول آبی تشکیل می‌شوند. با این حال، در سال‌های اخیر تشکیل سیستم‌های دو فاز آبی از اختلاط الکل‌های آب‌دوست با نمک و همچنین استفاده از اختلاط مایعات یونی و یک نمک مورد توجه قرار گرفته است. سیستم‌های دوفازی آبی پلیمر-نمک نسبتاً از سیستم‌های دو فاز آبی پلیمر-نمک به علت مشخصه‌هایی مانند هزینه کم، گرانبوی پایین و جدایش سریع دارای کاربردهای گسترده‌تری است. در پلی‌اتیلن گلاکول (PEG) پرکاربردترین پلیمر محلول در آب مورد استفاده در سیستم‌های دو فاز آبی است. از ویژگی‌های پلی‌اتیلن گلاکول می‌توان به غیر سمی بودن، غیر فرار بودن و نیز قابلیت تجزیه بیولوژیک پس از رها شدن در محیط زیست اشاره نمود (Bulgariu and Bulgariu, 2007). قیمت کم، پایداری در محیط‌های اسیدی و قلیایی و دسترسی آسان به دلیل تولید در حجم انبوه، از دیگر ویژگی‌های این پلیمر است. این سیستم‌ها توانمندی خود را برای جدایش و تخلیص مواد بیولوژیک از جمله پروتئین‌ها، آنزیم‌ها و اسیدهای آلی در مقایسه با روش‌های کلاسیک استخراج نشان داده‌اند (Khayati et al., 2014, 2015).

اخیراً استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی برای حذف آلاینده‌ها از آب به طور گسترده‌ای افزایش یافته است به طوری که **موراری** و همکاران در سال ۲۰۱۷ حذف سورفکتانت‌های آنیونی از پساب را توسط سیستم‌های دوفازی آبی متشکل از پلی‌اتیلن گلاکول با نمک‌های سولفات بررسی کردند (Murari et al., 2017). همچنین وو و همکاران در سال ۲۰۱۶ با استفاده از سیستم‌های دوفازی مبادرت به حذف مایعات یونی آب‌دوست از محلول آبی نمودند (Wu et al., 2016).

جداسازی در سیستم‌های دوفازی آبی به وزن مولکولی PEG اجزای تشکیل دهنده سیستم دو فاز آبی بستگی دارد زیرا این پارامترها از طریق تغییر میزان برهمکنش‌های آب‌گریزی که به

می‌شود (Khandare and Govindwar, 2015). در صورتی که پساب‌های حاوی رنگ بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند، می‌توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را تحت تأثیر قرار دهند. علاوه بر این که تخلیه رنگ به محیط از لحاظ زیبایی شناختی مسئله‌ساز است، وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فتوسنتز گیاهان را کاهش می‌دهد و به علت سمی بودن این ترکیبات، باعث مرگ و میر آبزیان می‌شود (Daneshvar et al., 2003, Daneshvar et al., 2004, Georgiev et al., 2009).

از سوی دیگر فاضلاب‌های دارای رنگ باعث عوارض مختلفی نظیر اختلالات در دستگاه ایمنی، تنفسی، گردش خون، عصبی و رفتاری در انسان می‌شود و برخی از این مواد رنگی سرطانزا می‌باشند (Moghaddam et al., 2011). بنابراین ارائه روشی کارآمد و مقرون به صرفه به منظور حذف مواد رنگزا در پساب، قبل از تخلیه آن به محیط بسیار ضروری و حائز اهمیت است.

با توجه به اهمیت مسئله حذف رنگ، انتخاب روش مناسب برای این کار نیز بسیار مهم است. روش‌های متعددی برای جداسازی و حذف رنگ از محلول آبی پیشنهاد شده است که از جمله می‌توان به جذب سطحی (Crini, 2006)، فرایندهای غشایی (Yu et al., 2010)، ترسیب شیمیایی (Zhu et al., 2007)، انعقاد و لخته‌سازی (Moghaddam et al., 2011)، تعویض یونی (Azizi et al., 2010, Dabrowski et al., 2004) و همچنین استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (Klavarioti et al., 2009) اشاره نمود. غالباً این روش‌ها مستلزم سرمایه‌گذاری‌های کلان و مصرف انرژی زیاد هستند و منجر به جداسازی کامل رنگ می‌شوند (Espinosa et al., 2004, Febrianto et al., 2009). از جمله اقتصادی‌ترین و پرکاربردترین گزینه‌های حذف رنگ، استفاده از میکروارگانسیم‌ها و به‌کارگیری روش‌های بیولوژیکی است. اما سمیت بالای رنگ‌های سنتتیک و عدم قابلیت زیست تخریب پذیری برخی از این ترکیبات، از جمله محدودیت‌های جدی در استفاده از روش‌های بیولوژیک است. لذا معرفی روش‌های جدید در حذف این گونه آلاینده‌ها می‌تواند گامی در جهت کاهش هرچه بیشتر این ترکیبات سمی از پساب‌های صنعتی باشد. براساس تجارب گذشته استفاده از سیستم‌های دوفازی آبی^۱ برای این منظور

¹ Aqueous Two-Phase Systems (ATPS)



نمک‌های مختلف سدیم سولفات (Na_2SO_4)، سدیم سولفیت (Na_2SO_3) و سدیم کربنات (Na_2CO_3) که حاوی یک میلی لیتر از محلول آبی ۵۰۰ ppm رنگ قرمز کنگو بودند با محلول پلی اتیلن گلاکول با وزن مولکولی متوسط ۱۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۸۰۰۰ گرم بر مول مخلوط شد. ابتدا لوله‌ها به شدت تکان داده شدند سپس جداسازی فازها توسط سانتریفیوژ در ۴۰۰۰ دور بر دقیقه طی ۲۰ دقیقه انجام شد. پس از جدایش فازها، به منظور تعیین نسبت حجمی فازها، حجم هر فاز به دقت اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین غلظت رنگ در نمونه‌ها، نمونه‌گیری از فاز بالا و پایین با استفاده از یک سرنگ پلاستیکی با سرسوزن کوتاه و بلند انجام شد.

تمامی آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و pH برابر ۶ با سه بار تکرار انجام شدند. نتایج براساس میانگین این تکرارها گزارش شد.

۲-۳- روش‌های آنالیز

اندازه‌گیری غلظت رنگ قرمز کنگو برای هر نمونه به روش اسپکتروفتومتری در طول ۴۹۸ نانومتر انجام شد. برای ارزیابی عملکرد استخراج رنگ، درصد حذف رنگ به صورت نسبت تفاضل غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ در فاز پایین بر غلظت اولیه رنگ تعریف شد.

$$R\% = \frac{C_{ob} - C_{ib}}{C_{ob}} \times 100 \quad (1)$$

که در آن R% درصد استخراج رنگ و C_{ob} و C_{ib} به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ در فاز پایین بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

۳- نتایج و بحث

یکی از چالش‌های مهم در استخراج ترکیبات و مولکول هدف در استفاده از سیستم‌های دو فاز آبی، تعیین سیستم مناسب است. در این پژوهش از سیستم دو فاز پلیمر (پلی اتیلن گلاکول) و نمک به دلیل مزایایی مانند ویسکوزیته کم در مقایسه با سیستم‌های پلیمر-پلیمر و هزینه ناچیز در مقایسه با پلیمرهایی مانند پلی پروپیلن گلاکول و دکستران برای حذف رنگ قرمز کنگو از

برهمکنش بین پلی اتیلن گلاکول و نواحی آب‌گریز مولکول هدف مربوط می‌شود، تأثیر می‌گذارند (Berna and Leman, 2013). همچنین جداسازی در سیستم‌های دو فاز آبی تا حدودی متأثر از عواملی چون pH، دما، خواص سطحی، اندازه و غلظت مولکول هدف و نوع پلیمر و نمک است (Khayati, 2013). انتخاب نوع و غلظت مناسب نمک از مهم‌ترین فاکتورهای جداسازی در سیستم‌های دو فاز آبی است. افزایش غلظت نمک تا حدی می‌تواند موجب کاهش حجم آزاد موجود در فاز نمکی شده و باعث حرکت مولکول هدف به سمت فاز پلیمری شود (Nandini and Rastogi, 2011).

بر اساس بررسی‌های به عمل آمده تاکنون پژوهشی در مورد حذف رنگ قرمز کنگو (از جمله رنگ‌های گروه آزو) از محیط آبی توسط سیستم‌های دو فاز آبی نمک - پلیمر انجام نشده است. لذا در پژوهش حاضر، امکان حذف رنگ قرمز کنگو به عنوان یکی از رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی از محیط آبی، توسط سیستم دو فاز آبی متشکل از پلیمر پلی اتیلن گلاکول با وزن‌های مولکولی ۱۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۸۰۰۰ به همراه نمک‌های سدیم سولفیت، سدیم سولفات و سدیم کربنات مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر پارامترهایی نظیر وزن مولکولی پلیمر، غلظت پلیمر و نوع غلظت نمک در حذف رنگ بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک^۱ آلمان تهیه شدند. برای آماده‌سازی کلیه محلول‌ها از آب مقطر دی یونیزه استفاده شد. کلیه نمک‌های مورد استفاده ۲۴ ساعت قبل از انجام آزمایش، در آون خشک شدند.

۲-۲- تهیه سیستم‌های دو فاز آبی

همه سیستم‌های دو فاز آبی در لوله سانتریفیوژ مدرج ۱۵ میلی لیتر با حجم برابر از محلول‌های نمکی و محلول پلی اتیلن گلیکول انجام شد. به منظور بررسی اثر وزن مولکولی PEG و نوع نمک بر چگونگی استخراج رنگ در سیستم‌های دو فاز آبی، محلول

¹ Merck



دیگر، نمک‌های سولفات، نسبت به نمک‌های کربنات در استخراج رنگ کارایی بیشتری داشته و برای جداسازی رنگ مناسب‌تر بودند. نمک‌های مورد بررسی دارای کاتیون مشترک با آنیون‌های مختلف هستند. در شکل ۱ اختلاف میان نتایج نمک‌های مختلف سدیم سولفیت، سدیم سولفات و سدیم کربنات در سیستم‌های دو فاز از

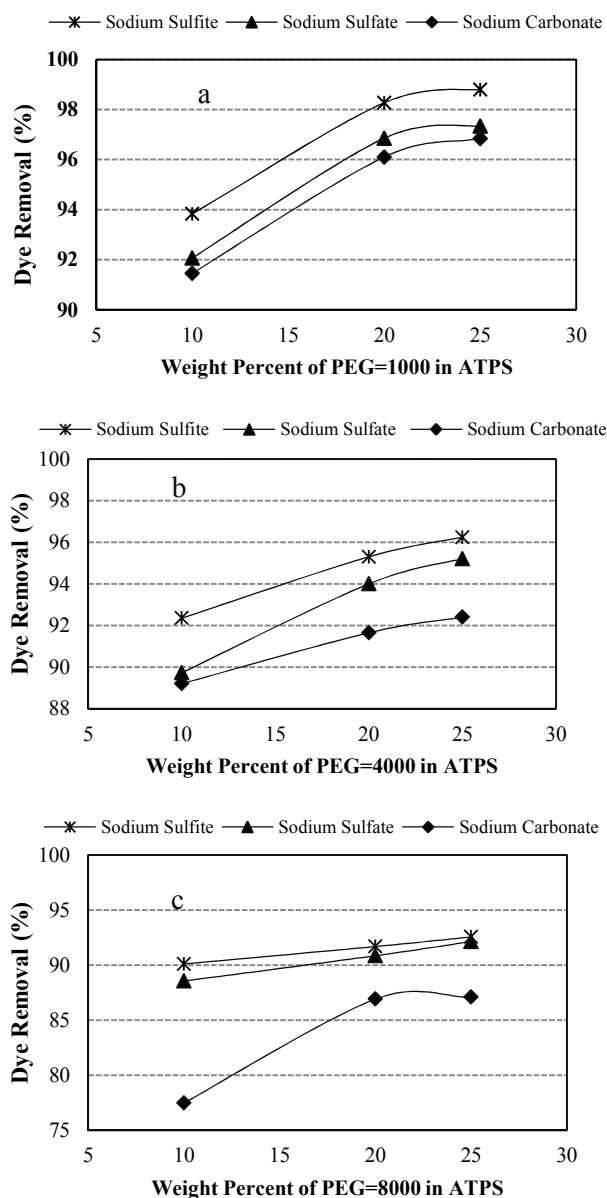


Fig. 1. The effect of the salt type on dye removal efficiency in PEG/salts ATPS: (a) PEG=1000; (b) PEG=4000; (c) PEG=8000

شکل ۱- اثر نوع نمک بر درصد حذف رنگ در سیستم دو فاز از مختلف متشکل از (a) PEG=1000، (b) PEG=4000 و (c) PEG=8000

محللول آبی استفاده شد (Berna & Leman, 2013). تفکیک مولکول‌های آلی در سیستم‌های دو فاز از آبی یک فرایند پیچیده است که وابسته به عوامل مختلف از جمله نوع و غلظت نمک، اندازه مولکول، خواص سطح و بار خالص آن، وزن مولکولی پلیمر، pH، دمای سیستم و غیره می‌باشد (Lima et al., 2002).

۳-۱- تأثیر نوع نمک در سیستم دو فاز از بر میزان راندمان حذف رنگ

اثر نوع نمک‌های مختلف سدیم سولفیت، سدیم سولفات و سدیم کربنات تشکیل دهنده سیستم‌های دو فاز از آبی بر میزان حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نمک‌ها غالباً به منظور بهبود تفکیک مولکول‌های هدف بین فازها در ATPS مورد استفاده قرار می‌گیرند (Wang et al., 2008). اثر نمک‌ها بر عملکرد حذف رنگ از محللول آبی در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که تفکیک رنگ به شدت به نوع نمک مورد استفاده در سیستم دو فاز از وابسته است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، سیستم دو فاز از متشکل از نمک سدیم سولفیت در مقایسه با دیگر نمک‌ها، بالاترین درصد استخراج رنگ را به خود اختصاص داد. به طوری که در محیط حاوی نمک سولفیت سدیم با PEG1000 بیش از ۹۸ درصد رنگ قرمز کنگو در محیط غنی از پلیمر جمع شد. در سیستم‌های پلیمر-نمک، ۳ فاکتور مهم سبب جدایش فازها و تفکیک مولکول هدف بین فازها می‌شود (Ananthapadmanabhan and Goddard, 1987).

۱- دافعه میان آنیون‌های حاصل از انحلال نمک تشکیل دهنده فاز سنگین و اتم‌های اکسیژن پلیمر (اتم‌های اکسیژن پلیمر دارای بار جزئی منفی هستند).
۲- تفاوت میان ثابت دی‌الکتریک^۱ محللول‌های آبی فاز سبک و سنگین.

۳- هیدراسیون قوی آنیون‌های حاصل از انحلال نمک تشکیل دهنده فاز سنگین در آب.

به علاوه به علت ماهیت آبی هر دو فاز و کشش سطحی کم در سیستم دو فاز از آبی، سطح تماس بسیار زیاد بین فازها وجود دارد و انتقال جرم مناسب از یک فاز به فاز دیگر انجام می‌شود. از طرف

¹ Dielectric constant



همچنین شکل ۱ نشان داد که در کلیه سیستم‌ها، با افزایش درصد وزنی پلیمر، میزان استخراج رنگ افزایش یافت. در واقع، با افزایش درصد وزنی PEG در سیستم دوفازی آبی، حجم فاز پلیمری افزایش می‌یابد و باعث می‌شود که فاز پلیمری دارای آبگریزی کمتری شود و در نتیجه استخراج رنگ به حجم زیاد فاز غنی از پلیمر نیاز داشته باشد (Khayati and Alizadeh, 2013)، که این حجم در درصدهای وزنی بالاتر PEG در سیستم دو فازی به دست می‌آید. همچنین افزایش در غلظت پلیمر موجب افزایش گروه‌های هیدروکسیل می‌شود که نتیجه آن افزایش جذب آب به فاز غنی از پلیمر است. نتیجه این امر کاهش حجم فاز پایین است که سبب افزایش غلظت نمک در آن می‌شود و افزایش غلظت در فاز پایین، پدیده خروج نمک را تقویت کرده و در نتیجه درصد حذف رنگ و حرکت مولکول‌های رنگ به سمت فاز غنی از پلیمر بیشتر می‌شود.

۳-۲- تأثیر وزن مولکولی پلیمر تشکیل دهنده سیستم دوفازی بر میزان راندمان حذف رنگ

پژوهش پیشین نشان داده است که سیستم دو فازی آبی حاوی پلی اتیلن گلایکول با درجه پلیمریزاسیون^۸ متفاوت، بر چگونگی تفکیک مولکول هدف در سیستم‌های دو فازی آبی تأثیر می‌گذارد (Khayati and Anvari, 2012, Khayati and Alizadeh, 2013, Khayati et al., 2014; Khayati et al., 2015, Khayati and Mohamadian 2016, Khayati et al., 2016) شکل ۲ اثر وزن مولکولی پلیمر پلی اتیلن گلایکول (۱۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۸۰۰۰ گرم بر مول) را بر درصد استخراج رنگ در سیستم‌های دوفازی آبی متشکل از نمک‌های سدیم سولفیت، سدیم سولفات و سدیم کربنات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش وزن مولکولی پلیمر، درصد استخراج رنگ در کلیه سیستم دوفازی کاهش یافت. این به این معناست که با افزایش وزن مولکولی PEG، مولکول‌های رنگ در فاز پایین (نمکی) جمع می‌شوند. این امر می‌تواند به دلیل افزایش مشخصه آبگریزی پلی اتیلن گلایکول با افزایش طول زنجیره آن باشد (Huddleston et al., 1991)، که این امر موجب کاهش تمایل حرکت مولکول‌های رنگ به فاز بالا (غنی از پلیمر) در صورت استفاده از وزن مولکولی

میزان استخراج رنگ می‌تواند به علت پدیده اثر خروج نمک^۱ در این سیستم‌ها باشد. توانایی خروج نمک یک آنیون، به شارژ یونی^۲، شعاع هیدراسیون^۳ و برهمکنش ویژه^۴ آن با پلیمر بستگی دارد (Roy and Lahiri, 2009). توانایی Salting-Out همچنین به انرژی آزاد گیبس یونها نیز وابسته است (Rogers et al., 1996). به عبارت دیگر، زمانی که یون‌های یک نمک مقدار انرژی آزاد گیبس هیدراسیون منفی تری داشته باشند، توانایی Salting-Out بالاتری خواهند داشت. بنابراین آنیون‌های سولفیت با $\Delta G_{hyd} = -1230 \text{ KJ/mol}$ ، در مقایسه با آنیون‌های سولفات با $\Delta G_{hyd} = -1080 \text{ KJ/mol}$ (Marcus, 1991)، توانایی Salting-Out بیشتری دارند و در نتیجه مولکول‌های آب بیشتری را هیدراته^۵ می‌کنند که این عمل باعث کاهش تعداد مولکول‌های آزاد آب برای هیدراته کردن مولکول‌های رنگ می‌شود و در نتیجه مولکول‌های رنگ به درون فاز پلیمری تجمع می‌یابند. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که میزان استخراج رنگ در سیستم‌های حاوی نمک سدیم کربنات در مقایسه با نمک‌های سدیم سولفیت و سدیم سولفات با توجه به انرژی گیبس هیدراسیون کمتر یون کربنات با $\Delta G_{hyd} = -1300 \text{ KJ/mol}$ (Marcus, 1991)، کمتر می‌باشد. دلیل این امر می‌تواند ناشی از دیگر عوامل تأثیرگذار در استخراج، مانند پایداری^۶ گونه‌های استخراج شونده باشد. در واقع، علاوه بر عواملی چون هیدراسیون یونها، پایداری نسبتاً بالای گونه‌های استخراج شونده نیز برای مهاجرت مولکول‌های هدف به فاز پلیمری تأثیرگذار می‌باشد. چنین به نظر می‌رسد که گونه‌های تشکیل شده در سیستم‌های دو فازی آبی PEG-1000، PEG-4000 و PEG-8000 همراه با نمک سدیم کربنات، دارای ثابت پایداری^۷ پایین تری در مقایسه با دیگر گونه‌های تشکیل شده، برای مهاجرت به فاز پلیمری هستند. فریرا و همکاران در سال ۲۰۱۴ نیز گزارش کردند که انتخاب نوع نمک مناسب در سیستم دو فازی آبی، می‌تواند منجر به حذف کامل رنگ‌های کلروانیلیک اسید و سودان III از پساب طی یک مرحله شود (Ferreira et al., 2014).

1 Salting out
2 Ionic charge
3 Hydration radius
4 Specific interaction
5 Hydration
6 Stability
7 Stability constant

⁸ Polymerization



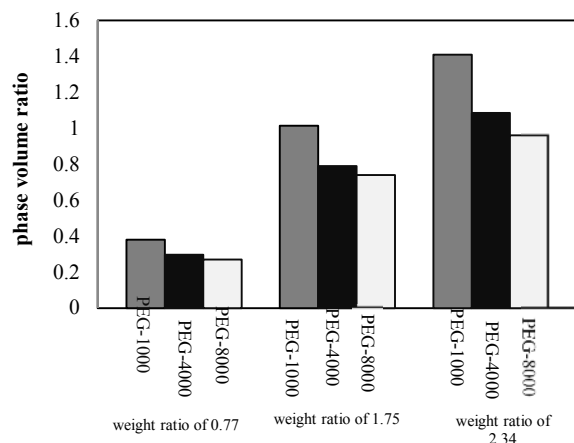


Fig. 3. The effect of molecular weight of PEG on phase volume ratio (PEG/Na₂SO₃) in ATPS

شکل ۳- اثر وزن مولکولی PEG بر نسبت حجمی بین دو فاز (فاز بالا به فاز پایین) در سیستم دوفازی آبی نمک سولفیت سدیم و پلی اتیلن گلیکول

پروپونیک از محیط آبی می شود (Khayati, 2013, Khayati et al., 2014). همچنین شکل ۳ اثر وزن مولکولی پلیمر را بر نسبت حجمی بین دو فاز (نسبت حجم فاز بالا به حجم فاز پایین پس از تعادل) نشان می دهد. همان طور مشاهده می شود، در کلیه نسبت های جرمی مورد مطالعه، با افزایش وزن مولکولی PEG، نسبت حجمی بین فازهای سیستم های دوفازی آبی متشکل از نمک سدیم سولفیت کاهش یافت. به عبارت دیگر افزایش وزن مولکولی پلیمر موجب افزایش حجم فاز پایین (فاز نمکی) شد. در واقع این نتایج نشان می دهد که در وزن های مولکولی زیاد پلیمر، مولکول های رنگ ترجیح می دهند در فاز پایین باقی بمانند. چنین نتایج مشابهی توسط خیاطی و همکاران در حذف کاتیون مس از محلول آبی در سیستم پلی اتیلن گلیکول با نمک سولفات سدیم مشاهده شد (Khayati et al., 2016). به طوری که با افزایش طول زنجیره پلیمری نسبت حجم محلول غنی از نمک نسبت به فاز غنی از پلیمر افزایش یافت.

۴- نتیجه گیری

سیستم دوفازی آبی روش نوینی است که می تواند جایگزین روش های متداول حذف ترکیبات رنگی از پساب شود. در این پژوهش، بررسی سیستم های دوفازی آبی متشکل از نمک های

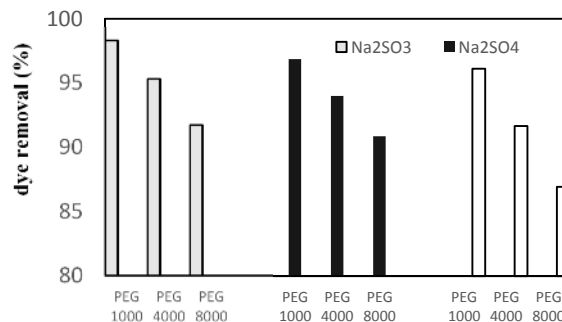


Fig. 2. The effect of molecular weight of PEG with different PEG Sodium salts ATPS on dye removal efficiency

شکل ۲- اثر وزن مولکولی پلیمر پلی اتیلن گلیکول بر درصد حذف رنگ در سیستم دوفازی آبی با نمک های مختلف سدیم

بالاتر می شود. به عبارت دیگر، هر چه طول زنجیره مولکولی PEG (با افزایش وزن مولکولی) افزایش یابد، گروه های هیدروکسیل کاهش یافته و اثر آبگریزی PEG افزایش می یابد (Khayati and Alizadeh, 2013)، که این امر باعث کم اثر شدن نیروهای بین مولکولی PEG و مولکول رنگ شده لذا ذرات رنگ در فاز نمکی تجمع می یابند. از طرف دیگر، افزایش طول زنجیره مولکولی PEG باعث کاهش حجم آزاد محلول می شود (Schmidt et al., 1994)، که این امر نیز موجب کاهش فضای خالی، برای مهاجرت مولکول های رنگ به فاز پلیمری می شود. خیاطی و همکاران در سال ۲۰۱۶ نیز حداکثر بازدهی استخراج (۵۸/۲ درصد) کاتیون های روی را از محیط آبی در سیستم دوفازی آبی PEG2000 و سولفات سدیم نسبت به سیستم های دوفازی آبی با پلیمر های PEG4000 و PEG8000 مشاهده کردند (Khayati et al., 2016). همچنین نتایج مشابهی برای حذف برخی از آلاینده ها نظیر سورفکتانت آنیونی و مایعات یونی در سیستم های دوفازی آبی توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است (Murari et al., 2017, Wu et al., 2016).

به علاوه از آنجا که افزایش وزن مولکولی پلیمر موجب افزایش ویسکوزیته محیط فاز غنی از پلیمر می شود، این پدیده نیز در کاهش درصد استخراج رنگ به علت ایجاد محیط ناهمگن و کاهش انتقال جرم می تواند تأثیرگذار باشد. قبلاً نیز گزارش شده بود که افزایش وزن مولکولی پلیمر موجب کاهش میزان استخراج اسید



می‌یابد. به علاوه مشاهده شد با افزایش وزن مولکولی پلیمر، درصد حذف رنگ در سیستم دو فاز با کاهش می‌یابد به طوری که در سیستم دو فاز آبی شامل ۲۵ درصد وزنی پلیمر با وزن مولکولی ۱۰۰۰ گرم بر مول و ۱۰/۷۱ درصد وزنی نمک سدیم سولفیت، بالاترین درصد حذف رنگ قرمز کنگو ۹۸/۸ درصد به دست آمد.

سدیم سولفات، سدیم سولفیت و سدیم کربنات به همراه پلیمر پلی اتیلن گلاکول با وزن مولکولی ۱۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۸۰۰۰ گرم بر مول، برای حذف رنگ قرمز کنگو از پساب نساجی نشان داد که تفکیک رنگ به شدت به نوع نمک مورد استفاده در سیستم دو فاز وابسته است. همچنین نتایج نشان داد که در این سیستم‌ها، با افزایش درصد وزنی پلیمر، میزان حذف رنگ افزایش

References

- Ananthapadmanabhan, K.P. & Goddard, E.D. 1987. Aqueous biphasic formation in polyethylene oxide-inorganic salt systems. *Langmuir*, 3(1), 25-31.
- Azizi, A., Moghaddam, M.A. & Arami, M. 2010. Performance of pulp and paper sludge for reactive blue 19 dye removal from aqueous solutions: Isotherm and kinetic study. *Journal of Residuals Science & Technology*, 7(3), 173-179.
- Berna, K.L. & Leman, T. 2013. Initial purification of catalase from *Phanerochaete chrysosporium* by partitioning in poly (ethylene glycol)/salt aqueous two phase systems. *Separation and Purification Technology*, 105, 8-14.
- Bulgariu, L. & Bulgariu, D. 2007. The extraction of Zn (II) in aqueous PEG1550-(NH₄)₂SO₄ two-phase system using Cl⁻ ions as extracting agent. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(3), 289-297.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P. & Robens, E. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56, 91-106.
- Daneshvar, N., Hejazi, M.J., Khataee, A.R. & Rangarany, B. 2004. Photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide phosalone in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Science and Health B*, 39, 285-295.
- Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A.R. 2003. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 by UV/ZnO Process. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 157, 111-116.
- Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M. & Tenorio, J.A.S. 2004. An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, 135, 311-319.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indrawati, N. & Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Material*, 162, 616-645.
- Georgiev N.I., Bojinov V.B. & Nikolov P.S. 2009. Design and synthesis of a novel pH sensitive core and peripherally 1,8-naphthalimide-labeled PAMAM dendron as light harvesting antenna. *Dyes and Pigments*, 81, 18-26.
- Huddleston, J.G., Ottomar, K.W., Ngonyani, D.M. & Lyddiatt, A. 1991. Influence of system and molecular parameters upon fractionation of intracellular proteins from *Saccharomyces* by aqueous two-phase partition. *Enzyme Microbial. Technology*, 13, 24-32.
- Ferreira, A.M., Coutinho, J.A.P., Fernandes, A.M. & Freire, M.G. 2014. Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, 128, 58-66.
- Khandare, R.V. & Govindwar, S.P. 2015. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, 33, 1697-1714.



- Khayati G. 2013. Optimization of propionic acid extraction by aqueous two-phase system using response surface methodology. *Chemical Engineering Communications*, 200, 667-677.
- Khayati, G. & Alizadeh, S. 2013. Extraction of Lipase from *Rhodotorula glutinis* fermentation culture by aqueous two-phase partitioning. *Fluid Phase Equilibria*, 353, 132-134.
- Khayati, G. & Anvari, M. 2012. Aqueous two-phase systems composed of different molecular weight of polyethylene glycol and diammonium phosphate for extraction of Bovine Serum Albumin. *Italian Journal of Food Science*, 24, 279-283.
- Khayati, G., Anvari, M. & Shahidi, N. 2015. Partitioning of β -galactosidase in aqueous two-phase systems containing polyethyleneglycol and phosphate salts. *Fluid Phase Equilibria*, 385, 147-152.
- Khayati, G., Gilani, H.G. & Keyvani, Z.S. 2016. Extraction of Cu (II) ions from aqueous media using PEG/Sulphate salt aqueous two-phase system. *Separation Science and Technology*, 51, 601-608.
- Khayati, G. & Mohamadian, O. 2016. Effective extraction of Zn (II) ions using aqueous two-phase partitioning. *Chemical Engineering Communications*, 203, 236-241.
- Khayati, G., Talesh, S.A. & Yazdanshenas, M. 2014. Partitioning of propionic acid in polyethylene glycol/different salts of sulfate aqueous two-phase systems. *Separation Science and Technology*, 49, 2741-2747.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D. 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402-417.
- Lima, A.S., Alegre, R.M. & Meirelles, A.J.A. 2002. Partitioning of pectinolytic enzymes in polyethylene glycol/potassium phosphate aqueous two-phase systems. *Carbohydrate Polymers*, 50, 63-68.
- Nandini, K.E. & Rastogi, N.K. 2011. Liquid-liquid extraction of lipase using aqueous two-phase system. *Food Bioprocess Technology*, 4, 295-303.
- Marcus, Y. 1991. Thermodynamics of solvation of ions, Part 5, Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87, 2995-2999.
- Moghaddam, S.S., Moghaddam, M.R. & Arami, M. 2011. Response surface optimization of acid red 119 dye from simulated wastewater using Al based waterworks sludge and polyaluminium chloride as coagulant. *Journal of Environmental Management*, 92, 1284-1291.
- Murari, G.F., Penido, J.A., da Silva, H.M., Lôbo Baêta, B.E., de Aquino, S.F., de Lemos, L.R. et al. 2017. Use of aqueous two-phase PEG-salt systems for the removal of anionic surfactant from effluents. *Journal of Environmental Management*, 198, 43-49.
- Rogers, R.D., Bond, A.H., Bauer, C.B., Zhang, G. & Griffin, S.T. 1996. Metal ion separation in polyethylene glycol-based aqueous biphasic system: Correlation of partitioning behavior with available thermodynamic hydration data. *Journal of Chromatography*, 685, 221-229.
- Roy, S. & Lahiri, K. 2009. Extraction of Hg(I), Hg(II) and Methylmercury using polyethylene glycol based aqueous biphasic system. *Applied Radiation and Isotopes*, 76, 1781-1784.
- Schmidt, A.S., Ventom, A.M. & Asenjo, J.A., 1994. Partitioning and Purification of α -Amylase in aqueous two-phase systems. *Enzyme Microbial Technology*, 16, 131-142.
- Wang, W., Wan, J., Ning, B., Xia, J. & Cao, X. 2008. Preparation of a novel light-sensitive copolymer and its application in recycling aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography A*, 1205, 171-176.
- Wu, H., Yao, S., Qian, G. & Song, H. 2016. Development of tropine-salt aqueous two-phase systems and removal of hydrophilic ionic liquids from aqueous solution. *Journal of Chromatography A*, 1461, 1-9.
- Yu, S., Liu, M., Ma, M., Qi, M., Lü, Z. & Gao, C. 2010. 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*, 350, 83-91.
- Zhu, M.X., Lee, L., Wang, H.H. & Wang, Z. 2007. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 735-741.

