

مقاله پژوهشی

بررسی حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی با استفاده از خاکستر ساقه گیاه پرسیکا

ادریس بذرافشان*^۱، فردوس کرد مصطفی پور^۲

^۱دانشیار بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان

^۲استادیار بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان

*نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان

پست الکترونیکی: ed_bazrafshan@yahoo.com

وصول: ۱۳۹۱/۱/۲۰؛ اصلاح: ۱۳۹۱/۲/۲۴؛ پذیرش: ۱۳۹۱/۳/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: متیلن بلو رایج ترین ماده رنگی جهت رنگ آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است. استنشاق این ماده می تواند سبب اختلال در تنفس شده و حال آنکه مواجهه مستقیم با آن نیز می تواند سبب آسیب های دائمی چشم، احساس سوزش در نقاط در معرض تماس، تهوع و استفراغ، تعریق زیاد، اختلالات ذهنی و متهموگلوبینمیما گردد. در مطالعه حاضر، خاکستر ساقه گیاه پرسیکا به عنوان یک جاذب ارزان قیمت جهت حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد و روش کار: در مطالعه حاضر که یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است با هدف بررسی کارایی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا در حذف رنگ متیلن بلو اثر پارامترهای مختلف بهره برداری شامل pH (۱۳-۲)، غلظت اولیه رنگ ($200-20\text{ mg/L}$)، زمان تماس ($270-5$ دقیقه) و دوز جاذب ($10-0\text{ g/L}$) مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته ها: نتایج مطالعه حاضر نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب خاکستر ساقه گیاه پرسیکا معادل $156/22\text{ mg/g}$ در pH معادل ۱۳ و غلظت اولیه رنگ 80 mg/L و در این شرایط راندمان حذف رنگ بیش از ۹۷٪ بود. همچنین داده های تعادل با مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شد که حاصل امر نشانگر تطابق بهتر داده های حاصل از مطالعه حاضر با مدل جذب فروندلیچ ($0/9314$) $R^2 =$ نسبت به معادله جذب لانگمویر ($0/8836$) $R^2 =$ می باشد.

نتیجه گیری: در پایان چنین نتیجه گیری می شود که خاکستر ساقه گیاه پرسیکا از توانایی مطلوبی در حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی و فاضلابهای صنعت نساجی برخوردار است.

واژه های کلیدی: رنگ متیلن بلو، جذب سطحی، جاذب طبیعی، ساقه گیاه پرسیکا

مقدمه

سبب بروز آلرژی، درماتیت، تحریک پوستی [۵]، سرطان [۶] و نیز جهش های ژنتیکی در انسان می شوند [۷]. متیلن بلو رایج ترین ترکیب رنگی مورد استفاده به منظور رنگ آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است. استنشاق این ترکیب می تواند سبب اختلال در تنفس شده و حال آنکه مواجهه مستقیم با آن می تواند باعث بروز آسیب های دائمی به چشم های انسان و حیوانات، سوختگی های موضعی، تهوع و استفراغ، افزایش تعریق، اختلالات ذهنی و متهموگلوبینمیما شود [۸،۹].

در حال حاضر آلودگی محیط زیست به عنوان یک مشکل و معضل جهانی مطرح می باشد [۱]. رنگ ها از جمله خطرناک ترین گروه های ترکیبات شیمیایی یافت شده در پسابهای صنعتی بوده که بنا به دلایلی از قبیل کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرآیند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت قابل ملاحظه ای برخوردار می باشند [۲،۳]. این ترکیبات همچنین از نقطه نظر زیبایی شناختی بر کیفیت آب برای مصارف شرب و سایر مصارف اثر منفی برجای گذاشته [۴] و در عین حال

تصفیه نامناسب و دفع غیر اصولی فاضلابهای رنگی حاصل از صنایع نساجی، رنگرزی، چاپ و صنایع مرتبط زمینه ساز بروز مشکلات و معضلات زیست محیطی فراوانی در سرتاسر جهان شده است [۱۳-۱۰]. حذف رنگ از فاضلاب معمولاً با روشهای فیزیکی، فیزیکی - شیمیایی، بیولوژیکی و یا شیمیایی انجام می پذیرد [۱۶-۱۴]. فرایند معمول تصفیه پسابهای نساجی در برگیرنده مراحل متعددی بوده که خود تابع مشخصات فرایند تولید محصول می باشد [۱۷]. تصفیه معمول شامل یک فرایند انعقاد/ لخته سازی می باشد. این فرایند خود می تواند بصورت مجزا و یا همراه با فرایندهای تصفیه بیولوژیکی به منظور حذف جامدات معلق و مواد آلی و نیز بهبود حذف رنگ ها از پسابهای صنعت نساجی مورد استفاده قرار می گیرد [۱۸، ۱۹]. اما با این حال، این روش معایبی از قبیل تولید مقادیر زیادی لجن را نیز در بر دارد. لجن حاصل غنی از ترکیبات رنگی و نیز سایر مواد مورد استفاده در فرایند نساجی می باشد. این نکته خود به عنوان یک معضل زیست محیطی مطرح بوده که دفع آن را با در نظر گرفتن موازین زیست محیطی بسیار مشکل می نماید [۱۷]. همچنین تصفیه بیولوژیکی [۱۲، ۲۰]، ازن زنی [۱۲، ۲۱، ۲۲]، اکسیداسیون شیمیایی و فرایندهای فتوکاتالیستی [۱۳، ۲۳، ۲۴]، فرایندهای غشایی [۱۰، ۱۲، ۲۵]، نانو ذرات [۲۶]، فرایندهای فتوشیمیایی و سونوشیمیایی [۲۷] و تصفیه آنزیمی [۲۸-۳۰] به منظور حذف رنگ از پسابهای نساجی مورد استفاده قرار گرفته اند. در عین حال برخی از این روشها بنا به دلایلی از جمله هزینه های بهره برداری و مشکلات مربوطه از کارایی و کاربرد محدودی برخوردار می باشد.

کارآمدترین روش جهت حذف رنگ های سنتتیک از پسابهای صنعتی فرایند جذب می باشد، زیرا ترکیبات رنگی موجود در فاضلاب به سادگی به فاز جامد منتقل می شود. از طرفی، ماده جاذب مورد استفاده می تواند مجدداً احیاء شده و در فرایند جذب مورد استفاده قرار گیرد و یا اینکه پس از استفاده در محلی خشک بدون تماس مستقیم با محیط نگهداری شود [۳]. همچنین، ثابت شده است که فرایند جذب بدلیل هزینه سرمایه گذاری حداقل، سهولت طراحی و بهره برداری و عدم حساسیت به

ترکیبات سمی یک راهکار تصفیه مطمئن می باشد. اما در عین حال استفاده از جاذب های گران قیمت خود می تواند یک عامل محدود کننده محسوب شود، با توجه به اینکه برخی از جاذب ها از قیمت بالایی برخوردار می باشند.

کربن فعال [۳۱، ۳۲]، کربن متخلخل [۳۳]، خاک رس [۳۴، ۳۵]، بیوپلیمرهایی نظیر چیتوزان [۳۶، ۳۷] و محصولات جانبی فعالیت های کشاورزی [۳۸، ۳۹] از جمله جاذب هایی هستند که به منظور تصفیه فاضلابها مورد استفاده قرار گرفته اند.

به منظور کاهش هزینه آماده سازی، استفاده از مواد ارزان قیمت (نظیر باقی مانده های محصولات کشاورزی و صنعتی) جهت تولید کربن فعال به عنوان گزینه ای بالقوه همواره مد نظر قرار گرفته است [۴۰]. در کنار کاهش هزینه، تبدیل زائدات کشاورزی به جاذب هایی ارزان قیمت و حل مشکل دفع بیومس، ارزش زائدات کشاورزی را بیش از پیش افزایش داده است. کربن حاصل از زائدات کشاورزی مزایایی از قبیل محتوای پائین خاکستر، سختی معقول و سطح مقطع بالا و ساختاری به اندازه کافی متخلخل را دارا می باشند [۱۳، ۴۰]. انتخاب پیش ساز کربن فعال تا حد زیادی تابع دسترس پذیری، قیمت و درجه خلوص آن بوده اما فرایند ساخت و کاربردهای مورد نظر محصول نیز حائز اهمیت می باشند [۴۱]. بنابراین ارزیابی بیومس به عنوان پیش ساز کربن فعال بصورتی تجدید پذیر با قابلیت استفاده وسیع، قیمت ارزان و عدم تهدید محیط زیست همواره مد نظر می باشد [۴۱، ۴۰].

گیاه پرسیکا با نام علمی (Salvadora Persica) از جمله گیاهانی محسوب می شود که در محدوده کشورهای مختلفی از جمله هندوستان، نپال، مالزی، پاکستان، ایران، عراق، عربستان، کشورهای آفریقایی نظیر اتیوپی، مصر، سودان و برخی کشورهای دیگر رشد می کند. ساقه این گیاه از زمان های بسیار دور و پس از ظهور اسلام به عنوان گیاه مسواک جهت تمیز نمودن دندان مورد استفاده قرار می گرفته و در حال حاضر نیز در بسیاری از کشورهای مسلمان به همین منظور استفاده می شود [۴۲]. در عین حال به نظر می رسد ساقه این گیاه از قابلیت جذب بالایی برای انواع رنگها برخوردار باشد. بنابراین در مطالعه حاضر، جذب سطحی رنگ متیلن بلو از محلول های آبی توسط

تصفیه فیزیکی دیگری بر روی جاذب ها قبل از انجام فرایند جذب انجام نگرفت.

تجربیات حذف رنگ توسط خاکستر ساقه گیاه پرسیکا در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری روی همزن مغناطیسی انجام می پذیرفت. هر آزمایش شامل آماده سازی محلول رنگی ۱۰۰ میلی لیتری با یک غلظت اولیه و pH معین بود. تنظیم pH نمونه ها توسط محلول های NaOH یا HCl ۰/۱N انجام می پذیرفت. در ادامه جرم معینی از خاکستر ساقه گیاه پرسیکا (دوز جاذب) به محلول اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله برای مدت زمانی معین بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. بعد از گذشت مدت زمان معین، نمونه های با حجم ۱۰ میلی لیتر توسط پی پت برداشت و در دستگاه سانتریفوژ با ۴۰۰۰ دور دقیقه برای مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. در ادامه غلظت نهایی رنگ متیلن بلو در سوپرناتانت حاصل توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل T80 PG Ltd) در طول موج ۶۶۵ نانومتر سنجش شد. سپس مقدار رنگ متیلن بلو جذب شده، $q_e(\text{mg/g})$ ، با استفاده از معادله زیر تعیین مقدار شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (۱)$$

که در این معادله C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/L) می باشد. V ، حجم محلول (L) و M مقدار جاذب مورد استفاده (g) می باشد. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

$$\% = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (۲)$$

که در این معادله C_0 و C_f به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی رنگ (پس از جذب) می باشند. تمامی آزمایشات در مطالعه حاضر بصورت دوبار تکرار و در دمای آزمایشگاه انجام پذیرفت. گستره پارامترهای مورد مطالعه بطور خلاصه شامل غلظت اولیه رنگ (۲۰-۲۰۰ mg/L)، pH اولیه محلول (۱۲-۲)، دوز جاذب (۹-۲۰ g/L) و زمان اختلاط (۲۷۰-۵ min) بود. در پایان نتایج حاصل از آزمایشات جذب با کمک نرم افزار اکسل در قالب نمودار ارائه و در عین حال با توجه به دو بار تکرار تمامی

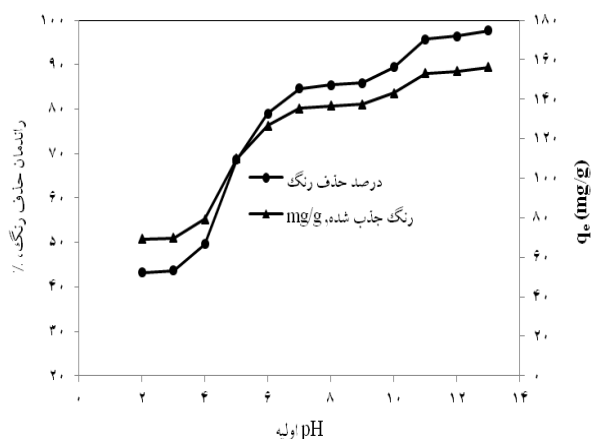
خاکستر حاصل از ساقه گیاه پرسیکا مورد مطالعه قرار گرفته است. در این راستا تاثیر پارامترهایی از قبیل pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه رنگ متیلن بلو و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفته اند. علاوه براین ایزوترم جذب نیز برای تفسیر داده های حاصل مورد استفاده قرار گرفته است.

روش کار

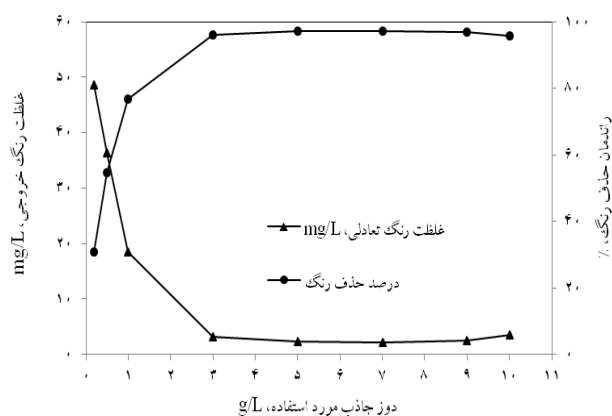
مطالعه حاضر که یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی می باشد در سال ۱۳۹۰ در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان انجام پذیرفت. در این مطالعه حذف ترکیب متیلن بلو بعنوان یک رنگ کاتیونی رایج مصرفی در صنایع نساجی با وزن مولکولی معادل ۳۱۹/۸۶ g/mol و حداکثر جذب (λ_{max}) ۶۶۵ nm مورد مطالعه قرار گرفت. رنگ متیلن بلو ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) مورد استفاده در این مطالعه از نوع آزمایشگاهی و ساخت کارخانه مرک آلمان بود. فرمول شیمیایی این ترکیب در شکل شماره ۱ نمایش داده شده است [۴۳]. برای انجام فرایند، محلول های رنگی با غلظت های در گستره ۲۰-۲۰۰ mg/L از طریق ترقیق محلول استوک رنگ (۱۰۰۰ mg/L) با آب مقطر تهیه شد. سایر ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از نوع آزمایشگاهی بودند. خاطر نشان می شود تعداد کل نمونه های مورد بررسی در این مطالعه با در نظر گرفتن متغیرهای مورد بررسی و دو بار تکرار آزمایشات معادل ۸۲ نمونه بود.

گیاه پرسیکا مورد استفاده در آزمایشات که در واقع به عنوان زائدات کشاورزی شناخته می شوند از مرحله فراوری آن تهیه و پس از شستشوی اولیه با آب مقطر جهت حذف ناخالصی هایی از قبیل شن، ماسه، برگ و ترکیبات رنگی و محلول در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۲ ساعت خشک شدند. سپس مواد خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه برای ۲ ساعت سوزانیده شده و در یک آسیاب خانگی خرد شدند و پوسته های خرد شده سپس توسط الک های ۶۰-۲۰۰ مش دانه بندی شدند. جاذب های پودری حاصل در ظرفی بدون منفذ تا زمان استفاده نگهداری می شدند. هیچ ترکیب شیمیایی و یا

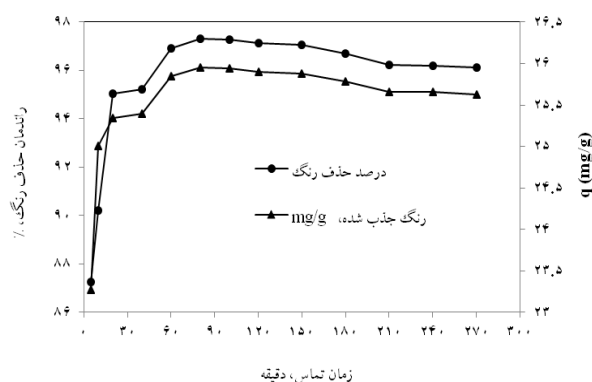
تماس ۸۰ دقیقه معادل ۹۷/۳۱٪ (۲۵/۹۵ mg/g) حاصل گردید.



شکل ۲: اثر pH اولیه محلول بر جذب رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا

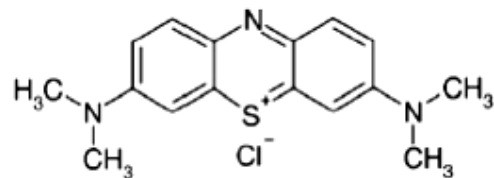


شکل ۳: اثر دوز جاذب بر جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط جاذب خاکستر ساقه گیاه پرسیکا



شکل ۴: اثر زمان تماس بر جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط جاذب خاکستر ساقه گیاه پرسیکا

آزمایشات، مقادیر بصورت میانگین گزارش شد. همچنین از آزمون آماری رگرسیون خطی جهت تعیین معادلات ایزوترم جذب استفاده شد.



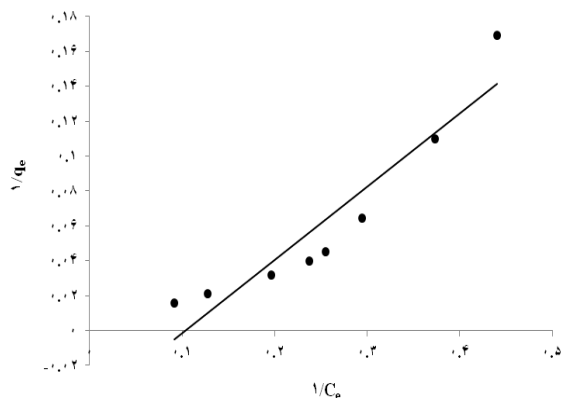
شکل ۱: ساختار شیمیایی ترکیب رنگ متیلن بلو [۴۳]

یافته ها

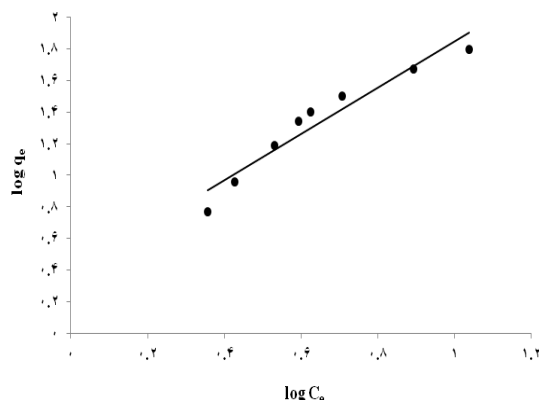
در مطالعه حاضر اثر pH بر روی ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو توسط خاکستر ساقه گیاه پرسیکا در گستره pH معادل ۲-۱۳ با غلظت اولیه رنگ ۸۰ mg/L و دوز جاذب ۵ g/L برای مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه در شکل ۲ نمایش داده شده است. همانطور که از شکل ۲ مشاهده می شود، با افزایش مقدار pH از ۲ به ۱۳ میزان جذب رنگ متیلن بلو افزایش یافته است. حداکثر جذب معادل ۱۳۵۶/۲۲ mg/g (۹۷/۶۴٪) برای pH معادل ۱۳ حاصل گردید.

همچنین به منظور تعیین اثر دوز جاذب بر روی فرایند جذب سطحی، مقدار ۰/۲-۱۰/۰ g/L جاذب برای آزمایشات جذب در مقدار ثابت pH برابر ۱۱، غلظت اولیه رنگ (۸۰ mg/L) و درجه حرارت ۲۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۶۰ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت که نتایج حاصله در شکل ۳ ارائه شده است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش دوز جاذب به ۳/۰ g/L شدیداً افزایش یافته، به نحویکه در این pH راندمان حذف به ۹۶/۱۱٪ رسید.

شکل ۴ اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب خاکستر ساقه گیاه پرسیکا نشان می دهد. بر این اساس، ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب طی مراحل اولیه جذب به سرعت افزایش یافته و سپس با سرعتی کندتر متناسب با زمان روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی مدت زمانی معادل ۸۰ دقیقه طی می نماید. حداکثر راندمان حذف رنگ متیلن بلو در زمان

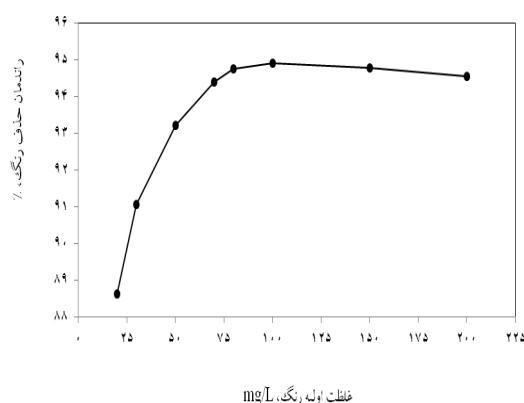


شکل ۶: ایزوترم جذب لانگمویر برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا



شکل ۷: ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا

در شکل ۵ اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر جذب سطحی آن توسط جاذب خاکستر ساقه گیاه پرسیکا نمایش داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه رنگ، مقدار رنگ جذب شده نیز افزایش می یابد به نحوی که می توان گفت حذف رنگ تحت تاثیر غلظت اولیه رنگ می باشد. برای مثال، زمانی که غلظت اولیه رنگ از ۲۰ به ۲۰۰ mg/L افزایش می یابد، ظرفیت تعادلی جذب توسط خاکستر ساقه گیاه پرسیکا نیز از ۵/۹۱ mg/g (۰/۸۸/۶۴) به ۶۳/۰۴ mg/g (۰/۹۴/۵۶) افزایش می یابد.



شکل ۵: اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بر جذب سطحی آن توسط جاذب خاکستر ساقه گیاه پرسیکا

شکل های ۶ و ۷ ایزوترم های تعادلی برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا را نشان می دهد و اینکه داده های جذب تعادلی با استفاده از ایزوترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ آنالیز شده اند. همچنین تمامی این نتایج در جدول ۱ ارائه گردیده است.

جدول ۱: پارامترهای ایزوترم برای جذب سطحی رنگ متیلن بلو بر روی جاذب در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	k_f	n	R^2
۲۲/۷۸	۰/۱۰۴	۰/۸۸۳۶	۲/۴۲	۰/۶۸	۰/۹۳۱۴

بحث

این نکته در مطالعات قبلی به اثبات رسیده است که pH محلول می تواند بر بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاینده های مختلف، تفکیک گروه های کاربردی بر روی سایت های فعال جاذب و نیز ساختار مولکول رنگ اثرگذار باشد [۴۴]. pH محلول، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تاثیر قرار می دهد و لذا pH محلول بعنوان یک پارامتر مهم در طی فرایند جذب رنگ مطرح می باشد.

همانطور که از شکل ۲ مشاهده می شود، با افزایش مقدار pH از ۲ به ۱۳ میزان جذب رنگ متیلن بلو افزایش یافته است. به عبارتی، جذب سطحی متیلن بلو توسط جاذب مورد نظر کاملاً متأثر از مقدار pH محلول است. حداکثر جذب معادل ۱۵۶/۲۲ mg/g (۹۷/۶۴٪) برای pH معادل ۱۳ حاصل گردید. این نتایج با یافته های ارائه شده توسط سایر محققین همخوانی دارد [۴۷-۴۵].

گزارش شده است که واکنش جاذب با رنگ های کاتیونی عمدتاً از طریق کنش و واکنش های صورت گرفته بین باندهای هیدروژن و نیروهای واندروالسی است [۴۸]. در مقادیر پائین pH محلول، غلظت بالای یون های هیدروژن سبب ترغیب پروتون دهی (protonation) گروه های کاربردی شده و از این رو جاذب ها بار مثبت بیشتری را در خود جای داده که این امر مانع از جذب رنگ های کاتیونی بر روی جاذب می شود. به عبارت دیگر، یون های هیدروژن اضافی، با مولکول های رنگ کاتیونی برای جذب بر روی سایت های فعال رقابت می کنند. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب ها به میزان زیادی در مقادیر pH پائین کاهش می یابد. زمانی که pH محلول افزایش می یابد، تعداد سایت های در دسترس با بار مثبت کاهش یافته که این امر به مفهوم آن است که تعداد سایت های باردار منفی افزایش می یابد. همانطور که سطح جاذب ها بار منفی بیشتری را به خود می گیرد، کنش و واکنش بین جاذب ها و مولکول های رنگی کاتیونی نیز افزایش می یابد. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب ها با افزایش مقدار pH افزایش می یابد [۴۶]. غلظت جاذب یک پارامتر مهم و تاثیر گذار در فرایند جذب بوده و از این رو تعیین کننده ظرفیت جاذب (خاکستر ساقه گیاه پرسیکا)

برای یک غلظت اولیه معین از رنگ متیلن بلو است. به منظور تعیین اثر دوز جاذب بر روی فرایند جذب سطحی، مقدار ۰/۲-۱۰/۰ g/L جاذب برای آزمایشات جذب در مقدار ثابت pH برابر ۱۱، غلظت اولیه رنگ (۸۰ mg/L) و درجه حرارت ۲۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۶۰ دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، درصد حذف رنگ متیلن بلو با افزایش دوز جاذب شدیداً افزایش یافته، به نحوی که در pH معادل ۱۱ راندمان حذف به ۹۶/۱۱٪ رسیده است. این نتیجه بر اساس این حقیقت قابل تفسیر است که سایت جذب در طی فرایند جذب بصورت اشباع نشده باقی مانده و حال آنکه تعداد سایت های در دسترس برای سایت جذب با افزایش دوز جاذب افزایش می یابد. در عین حال حداکثر راندمان جذب متیلن بلو بر روی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا معادل ۹۷/۲۴٪ (۱۱/۱۱ mg/g) با دوز جاذب ۷ g/L حاصل شد. با این وجود، افزایش بیشتر مقدار جاذب، افزایش معنی دار راندمان را به دنبال نداشت. این مشاهدات پیشنهاد می کند که با افزودن دوز معینی از جاذب، حداکثر جذب حاصل شده و از این رو مقدار آلاینده ثابت باقی می ماند [۴۹]. همچنین زمانی که دوز جاذب افزایش می یابد، درصد حذف رنگ متیلن بلو نیز افزایش یافته در حالی که مقدار رنگ متیلن بلو جذب شده به ازاء گرم جاذب مصرفی کاهش می یابد [۵۰].

زمان تماس یکی از مهمترین پارامترهای تاثیر گذار برای کاربردهای عملی در فرایند جذب است. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب طی مراحل اولیه جذب به سرعت افزایش یافته و سپس با سرعتی کندتر متناسب با زمان روند صعودی را تا رسیدن به حالت تعادل طی مدت زمانی معادل ۸۰ دقیقه طی می نماید. حداکثر راندمان حذف رنگ متیلن بلو در زمان تماس ۸۰ دقیقه معادل ۹۷/۳۱٪ (۲۵/۹۵ mg/g) حاصل گردید، از این رو در مطالعه حاضر زمان تماس ۸۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در واکنش جذب انتخاب شد. عموماً، نرخ حذف آلاینده (جذب شونده) در ابتدا سریع بوده اما به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته تا اینکه به حالت تعادل می رسد. این پدیده ناشی از این حقیقت است که

که در این معادله q_e مقدار رنگ جذب شده به ازاء مقدار معین جاذب مصرفی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی محلول (mg/L) و q_m مقدار حداکثر رنگ متیلن بلو مورد نیاز برای تشکیل یک لایه تکی (mg/g) می باشد. در عین حال معادله لانگمویر می تواند برای سهولت ترسیم نمودار و تعیین ثابت های جذب (K_L) و حداکثر ظرفیت جذب تک لایه جاذب (q_m) بصورت زیر خطی شود. مقادیر q_m و K_L با ترسیم نمودار خطی $1/q$ در برابر $1/C_e$ حاصل می شود:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} \quad (۴) \text{ معادله}$$

معادله فروندلیچ کاملاً تجربی و بر اساس جذب بر سطح ناهمگون بوده که معمولاً به صورت زیر نمایش داده می شود:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۵) \text{ معادله}$$

که در این معادله، K_f و $1/n$ ثابت های جذب فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب می باشند. ثابت های تعادل فروندلیچ با ترسیم نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ بر اساس داده های تجربی (عرض از مبدا منحنی حاصل تحت عنوان K_f و شیب خط تحت عنوان $1/n$) حاصل می شوند. در عین حال معادله فروندلیچ در شکل لگاریتمی برای تعیین ثابت های جذب فروندلیچ بصورت زیر می تواند خطی شود:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۶) \text{ معادله}$$

بر اساس داده های حاصل از مطالعات مربوط به معادلات جذب و نتایج جدول ۱، ضریب همبستگی مدل فروندلیچ بالاتر از مقدار آن برای مدل لانگمویر بوده که این امر بیانگر تناسب بهتر مدل جذب فروندلیچ جهت توصیف تعادل جذب رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا می باشد.

نتیجه گیری

رنگ متیلن بلو سبب سوختگی چشم شده که ممکن است آسیب دائمی چشم ها را به دنبال داشته باشد. استنشاق این ترکیب سبب کوتاهی تنفس و تنفس های کوتاه و سریع شده در حالیکه ورود آن به بدن از طریق سیستم گوارشی سبب سوختگی های موضعی، تهوع و استفراغ،

در ابتدا و مراحل اولیه جذب شمار زیادی از سایت های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده اما با گذشت زمان سایت های سطحی خالی باقی مانده در جذب آلاینده ها با مشکل مواجه می شوند که این امر می تواند به نیروهای بازدارنده بین مولکول های جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع باشد. نتایج مشابه توسط Cengiz و Cavos گزارش شده است [۵۱].

غلظت اولیه رنگ فراهم کننده یک نیروی محرکه قابل ملاحظه جهت غلبه بر کل مقاومت حاصل از انتقال جرم رنگ بین فازهای مایع و جامد است [۴۵]. همانطور که در شکل ۵ نمایش داده شده است، با افزایش غلظت اولیه رنگ، مقدار رنگ جذب شده نیز افزایش می یابد به نحوی که می توان گفت حذف رنگ تحت تاثیر غلظت اولیه رنگ می باشد. نتایج مشابه در خصوص جذب متیلن بلو بر روی کربن فعال حاصل از گیاه بامبو (نی) [۵۲]، زائدات کتان [۴۷] و خاکستر فرار [۵۳] حاصل شده است. این افزایش در نسبت رنگ حذف شده ممکن است احتمالاً مربوط به شیفیت تعادل در طی فرایند جذب باشد. روند مشابهی در خصوص این موضوع پیرامون جذب رنگ قرمز کنگو از محلول آبی توسط خاکستر فرار غنی از کلسیم مشاهده شده است [۵۴].

در واقع غلظت اولیه رنگ فراهم کننده یک نیروی محرکه قوی و مهم جهت غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد است، به نحوی که افزایش غلظت های اولیه سبب ترغیب ظرفیت جذب رنگ می شود. این نتایج با یافته های سایر محققین همخوانی دارد [۵۱، ۴۵].

مطالعه ایزوترم های جذب می تواند توصیف کننده چگونگی وقوع واکنش بین ماده جذب شوند با ماده جاذب باشد. در واقع معادله ایزوترم فراهم کننده ارتباط بین غلظت رنگ در محلول و مقدار رنگ جذب شده بر سطح فاز جامد بوده در شرایطی که هر دو فاز در حال تعادل با یکدیگر قرار دارند. مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی تک لایه بر سطحی حاوی تعداد محدودی از سایت های جذب یکسان و مشابه صحیح بوده و معادله جذب آن به شکل زیر می باشد:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۳) \text{ معادله}$$

References

1. Paul J, Rawat KP, Sarma KSS, Sabharwal S, Decoloration and degradation of Reactive Red-120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes* 2011; 69: 982-987.
2. Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Vaghetti JCP, Simon NM, Calvete T, Veses RC, Applications of Brazilian-pine fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials* 2009; 164: 1213-1222.
3. Lima EC, Royer B, Vaghetti JCP, Simon NM, Cunha BM, Pavan FA, Benvenuti EV, Cataluna-Veses R, Airolidi C, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials* 2008; 155: 536-550.
4. Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Macedo TR, Airolidi C, A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 181: 366-374.
5. Brookstein DS, Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives, *Dermatologic Clinics* 2009; 27: 309-322.
6. Lima ROA de, Bazo AP, Salvadori DMF, Rech CM, Oliveira DP, Umbuzeiro GA, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source, *Mutation Research Genetic Toxicology Environmental Mutagenesis* 2007; 626: 53-60.
7. Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB, Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 174: 694-699.
8. Ponnusami V, Madhuran R, Krithika V, Srivastava SN, Effects of Process Variables on Kinetics of Methylene Blue Sorption onto Untreated Guava (*Psidium guajava*) Leaf Powder: Statistical Analysis, *Chemical Engineering Journal* 2008; 140: 609.
9. Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A, Adsorption of Methylene Blue on Low-cost Adsorbents: A Review, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 177: 70-78.
10. Koyuncu I, Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration

تقریب زیاد، اختلالات ذهنی و متهموگلوبینمی می شود. بنابراین تصفیه پسابهای حاوی چنین رنگی بدلیل اثرات بهداشتی و زیبایی شناختی بر منابع آبی پذیرنده از اهمیت قابل ملاحظه ای برخوردار است.

از نتایج مطالعه حاضر چنین نتیجه گیری می شود که خاکستر ساقه گیاه پرسیکا می تواند به نحوی موثر و

کارآمد جهت حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد. درصد حذف رنگ تابع مقدار جذب، pH، غلظت اولیه رنگ و زمان تماس بین رنگ و جذب است. همچنین این جذب قادر به حذف حدود ۹۷٪ رنگ متیلن بلو از محلول هایی با غلظت اولیه رنگ در گستره ۲۰-۲۰۰ mg/L می باشد. جذب رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر ساقه گیاه پرسیکا توسط ایزوترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ توصیف شد که بیانگر کارایی بهتر ایزوترم جذب فروندلیچ با داده های حاصل از مطالعه حاضر است. حذف رنگ از محلول های آبی در غلظت های پائین رنگ تحت تاثیر جذب بر سایت های سطحی جذب جامد بوده و حال آنکه در غلظت های رنگ بالا جذب در سطح و تبادل داخلی هر دو بوقوع می پیوندد. در پایان بر اساس نتایج حاصل از مطالعه حاضر می توان نتیجه گیری نمود که خاکستر ساقه گیاه پرسیکا از ظرفیت بالایی در جذب رنگ متیلن بلو از محیط های آبی برخوردار بوده و لذا می تواند بعنوان یک راهکار عملی جهت حذف این نوع رنگ از پسابهای صنعت نساجی که از این نوع رنگ استفاده می نمایند مورد استفاده قرار گیرد. با این گسترش زمین های زیر کشت درخت پرسیکا در کشور می تواند بعنوان یکی از محدودیت های استفاده از این روش در کوتاه مدت باشد هر چند که با برنامه ریزی دقیق می توان با کشت این درخت بویژه در مناطق جنوبی کشور از مزایای متعدد آن بهره کافی را برد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب سپاسگزاری خود را از معاونت محترم تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان جهت حمایت مالی و کارشناسان آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان به خاطر کمک های بی دریغشان اعلام می دارند.

23. Clark T, Bruce M, Anderson S, Decolorisation of extraction stage bleach plant effluent by combined hypochlorite oxidation and anaerobic treatment, *Water Science and Technology* 1994; 29 (5-6): 421-432.
24. Solozhenko EG, Soboleva NM, Goncharuk VV, Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation, *Water Research* 1995; 29: 2206-2210.
25. Yu S, Liu M, Ma M, Qi M, Gao ZLC, 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* 2010; 350: 83-91.
26. Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasser S, Khairi A, Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles, *Desalination* 2009; 238: 309-316.
27. Maleki A, Mahvi AH, Ebrahimi R, Zandsalimi Y, Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution, *Korean Journal of Chemical Engineering* 2010; 27: 1805-1810[Persian].
28. Gholami-Borujeni F, Mahvi AH, Nasser S, Faramarzi MA, Nabizadeh R, Alimohammadi M, Enzymatic Treatment and Detoxification of Acid Orange 7 from Textile Wastewater, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2011; 165: 1274-1284[Persian].
29. Gholami-Borujeni F, Mahvi AH, Naser S, Faramarzi MA, Nabizadeh R, Alimohammadi M, Application of immobilized horseradish peroxidase for removal and detoxification of azo dye from aqueous solution, *Research Journal of Chemistry and Environment* 2011; 15: 217-222[Persian].
30. Dehghani MH, Mesdaghinia AR, Nasser S, Mahvi AH, Azam K, Application of SCR technology for degradation of reactive yellow dye in aqueous solution, *Water Quality Research Journal of Canada* 2008; 43: 183-187[Persian].
31. Malik PK, Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 2004; B113: 81-88.
32. Demirbas E, Kobya M, Sulak MT, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresource Technology* 2008; 99: 5368-5373.
33. Asouhidou DD, Triantafyllidis KS, Lazaridis NK, Matis KA, Kim SS, Pinnavaia TJ, Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous and cross flow velocity, *Desalination* 2002; 143: 243-253.
11. Netpradit S, Thiravetyan P, Towprayoon S, Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, *Water Research* 2003; 37: 763-772.
12. Allegre C, Moulin P, Maisseu M, Charbit F, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *Journal of Membrane Science* 2006; 269: 15-34.
13. Liu HL, Chiou YR, Optimal decolorization efficiency of reactive red 239 by UV/ZnO photocatalytic process, *Journal of the Chinese Institute of Engineers* 2006; 37: 289-298.
14. Vijayaraghavan K, Yun YS, Biosorption of reactive black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp, *Dyes Pigments* 2008; 76: 726-732.
15. Aksu Z, Karabayır G, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye, *Bioresource Technology* 2008; 99 (16): 7730-7741.
16. Namasivayam C, Kavitha D, Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes Pigments* 2002; 54: 47-58.
17. Vandevivere PC, Bianchi R, Verstrate W, Treatment and reuse of waste-water from the textile wetprocessing industry, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1998; 72: 289-302.
18. Tunay O, Color removal from textile wastewaters, *Water Science and Technology* 1996; 34: 9-16.
19. Anjaneyulu Y, Chary NS, Raj DSSD, Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies-a review, *Environmental Science and Biotechnology* 2005; 4: 245-273.
20. Kapdan IK, Kargi F, Simultaneous biodegradation and adsorption of textile dyestuff in an activated sludge unit, *Process Biochemistry* 2002; 37: 973-981.
21. Cooper P, Removing colour from dyehouse waste waters-a critical review of technology available, *J. Soc. Dyes and Pigments* 1993; 109: 97-100.
22. Kusvuran E, Gulnaz O, Samil A, Yildirim O, Decolorisation of malachite green decolorisation kinetics and stoichiometry of ozone-malachite green and removal of antibacterial activity with ozonation processes, *Journal of Hazardous Materials* 2011; 186: 133-143.

45. Anbia M, Asl Hariri S, Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3, *Desalination* 2010; 261: 61-66.
46. Yu S, Liu M, Ma M, Qi M, Gao ZLC, 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* 2010; 350: 83-91.
47. Ertas M, Acemioglu B, Hakki Alma M, Usta M, Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Chemical Engineering Journal* 2010; 183: 421-427.
48. Das SK, Bhowal J, Das AR, Guha AK, Adsorption behavior of rhodamine B on *Rhizopus oryzae* biomass, *Langmuir* 2006; 22: 7265-7272.
49. Chakravarty P, Sarma NS, Sharma HP, Removal of Pb (II) from aqueous solution using heartwood of *Areca catechu* powder, *Desalination* 2010; 256: 16-21.
50. Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Dias SLP, Pavan FA, Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 2009; 155: 627-636.
51. Cengiz S, Cavas L, Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var, *cylindracea*, *Bioresource Technology* 2008; 99: 2357-2363.
52. Hameed BH, Din ATM, Ahmad AL, Sorption of methylene blue onto bamboobased activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 2007; 141: 819-825.
53. Basava Rao VV, Ram Mohan Rao S, Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by fly ash, *Chemical Engineering Journal* 2006; 116: 77-84.
54. Acemioglu B, Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; 269: 303-309.
- carbons, *Microporous and Mesoporous Materials* 2009; 117: 257-267.
34. Lambert SD, Graham NJD Sollars CJ, Fowler GD, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Science and Technology* 1997; 36: 173-180.
35. Lazaridis NK, Karapantsios TD, Georgantas D, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Research* 2003; 37: 3023-3033.
36. Chiou MS, Li HY, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials* 2002; 93: 233-248.
37. Rosa S, Laranjeira MCM, Riela HG, Favere VT, Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 2008; 155: 253-260.
38. Wang XS, Zhou Y, Yiang Y, Sun C, The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products, *Journal of Hazardous Materials* 2008; 157: 374-385.
39. Cicek F, Ozer D, Ozer A, Ozer A, Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *Journal of Hazardous Materials* 2007; 146: 408-416.
40. Bhatnagar A, Sillanpää M, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-a review, *Chemical Engineering Journal* 2010; 157: 277-296.
41. Prahas D, Kartika Y, Indraswati N, Ismadji S, Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal* 2008; 140: 32-42.
42. Wu C, Darout I, Skaug N J, Chewing sticks: timeless natural toothbrushes for oral cleansing, *Journal of Periodontal Research* 2001; 36: 275-284.
43. Wang S, Zhu ZH, Coomes A, Haghseresht F, Lu GQ, The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from waste water, *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 284: 440-444.
44. Ai L, Zhang C, Liaoa F, Wang Y, Li M, Meng L, Jiang J, Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal* 2011; 198: 282- 290.

Original Article

Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica

Bazrafshan E^{*1}, Kord Mostafapour F²

¹ Associate Professor of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

² Assistant Professor of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

***Corresponding Author:**
Health Promotion Research
Center, Zahedan University of
Medical Sciences, Zahedan,
Iran
Email:
ed_bazrafshan@yahoo.com

Abstract

Background & Objectives: Methylene blue (MB) is the most commonly used substance for dying cotton, wood and silk. On inhalation it can cause difficult breathing, while on the direct contact it may cause permanent injury of the eyes of human and animals, burning sensations, nausea, vomiting, profuse sweating, mental confusion and methemoglobinemia. In the present study, *Salvadora persica* stem ash was used as a low cost adsorbent for the successful removal of Methylene blue (MB) dye from aqueous solutions.

Materials & Methods: This research is an experimental study that was performed to survey efficiency of the *Salvadora persica* stem ash on removal of methylene blue from aqueous solutions. The effect of various operating parameters such as initial concentration of dye (20-200 mg L⁻¹), contact time (5-270 min), adsorbent dosage (0.2-10 g L⁻¹) and pH (2-13) was investigated.

Results: The findings of this study were showed that the *Salvadora persica* stem ash was able to remove up to 97% of MB dye (156.22 mg/g) from solutions with various initial dye concentrations at initial pH 13. Also, the equilibrium data were also fitted to the Langmuir and Freundlich equilibrium isotherm models. It was found that the data fitted to Freundlich (R²=0.9314) better than Langmuir (R²=0.8836) model.

Conclusion: Finally it was concluded that the *Salvadora Persica* stem ash can be used for textile industry wastewater treatment.

Keywords: Methylene blue (MB), Adsorption, Natural adsorbent, *Salvadora persica* stem

Submitted:2012 Apr 8

Revised:2012 May13

Accepted:2012 Jun 7