

مقاله پژوهشی

قابلیت کربن پوست پرتقال در حذف رنگزای مستقیم مشکی ۲۲ از محیط های آبی

حمید غلامی^۱، میترا غلامی^۲، عبدالمجید قلیزاده^{۳*}، ایوب رستگار^۴

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

^۲ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

^۳ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

^۴ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

*نویسنده مسئول: بجنورد، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

پست الکترونیک: gholizadeh_eng@yahoo.com

وصول: ۱۳۹۱/۲/۱۲ اصلاح: ۱۳۹۱/۳/۳ پذیرش: ۱۳۹۱/۳/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: تصفیه پسابهای صنایع نساجی بدلیل دارا بودن رنگ و آلودگی زیاد از دغدغه های مهم کارشناسان بهداشت محیط است. جذب به عنوان روش موثری در تصفیه پسابهای رنگی مطرح است. لذا هدف این تحقیق بررسی قابلیت جذب ارزان و در دسترس خاکستر پوست پرتقال در تصفیه ی محلول رنگ مشکی مستقیم ۲۲ است.

مواد و روش کار: در این پژوهش، خاکستر پوست پرتقال در شرایط آزمایشگاهی تهیه گردید. حذف رنگ مشکی مستقیم ۲۲ از محلول آبی در یک سیستم بسته توسط این جاذب با بررسی تاثیر پارامترهای زمان تماس، pH غلظت اولیه محلول رنگی و اثر مقدار جاذب بررسی شد. اندازه گیری ها توسط اسپکتروفتومتر UV-Visible و در طول موج ۵۸۵/۵ نانومتر انجام شد. نهایتاً آنالیز ایزوترم و سینتیک جذب انجام شد.

یافته ها: نتایج نشان داد کارایی خاکستر پوست پرتقال برای حذف رنگ انتخابی بالا بوده و تعادل سریع در طی ۹۰ دقیقه بدست آمد. در $pH=2$ حداکثر حذف رنگ (۹۵/۲٪) مشاهده شد. کارایی جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ و کاهش دوز جاذب کاهش یافت. مطالعات ایزوترم نشان دهنده جذب چند لایه ای رنگ روی کربن پوست پرتقال و انطباق با مدل فروندلیچ است. مدلهای سینتیک نیز بیانگر همبستگی فرایند جذب با مدل شبه درجه دوم بود.

نتیجه گیری: pH با تاثیر بر سطح سلول ها، واکنش های فیزیکی-شیمیایی و مکانهای جذب، بر مکانیسم جذب تاثیرگذار است. در غلظت های کم محلول رنگی، مکانهای جذب، رنگ را راحت تر جذب کرده، اما در غلظت های بالاتر یونهای رنگی می بایستی به مکانهای درونی تر نفوذ کنند. با توجه به نتایج، کربن پوست پرتقال بعنوان یک دورریز کشاورزی، دارای کارایی مناسب برای حذف رنگزای مشکی مستقیم ۲۲ می باشد.

واژه های کلیدی: جذب، رنگ مشکی مستقیم ۲۲، خاکستر پوست پرتقال

مقدمه

امروزه صنعت نساجی در جهان و در کشور ما به شدت گسترش یافته است و با مصرف هزاران نوع مواد شیمیایی رنگزا، حدود ده هزار رنگ مختلف با تولید جهانی سالانه بیش از ۷۰۰ هزار تن رنگ تولید می کنند. از این مقدار حدود ۱۰-۵٪ از طریق پساب صنایع نساجی و رنگرزی

وارد محیط زیست می گردد [۱،۲]. رنگزاهای پیگمان های شیمیایی و طبیعی زیادی نظیر رنگزای مستقیم به منظور رنگرزی در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می گیرند [۳]. رنگزاهای مستقیم دارای گروه سولفونات در ساختار خود بوده و جزو رنگزاهای آنیونیک محسوب می شود. از این رنگزا عموماً برای رنگرزی کالاهای سلولزی استفاده

می شود [۴]. در کنار توسعه صنعت رنگرزی، حجم بالایی از فاضلاب حاوی رنگ نیز تولید می گردد [۵]. تخلیه ی پساب های تصفیه نشده و یا با تصفیه ی ناکافی حاوی مواد رنگزا می تواند باعث اختلالاتی در محیط زیست شود. این رنگها عموماً با فیبرهای نساجی نظیر کتان پیوند کوالانسی برقرار می کنند و به دلیل قابلیت تجزیه پذیری کم و استفاده گسترده از این آنها، سبب تاثیراتی بر فرایند های متداول تصفیه پساب صنایع نساجی در چند دهه اخیر شده است [۶،۷]. امروزه تخلیه پساب این صنایع به آب های طبیعی باعث مشکلات جدی شده است. این ترکیبات رنگی برای زندگی آبریان سمی بوده و باعث بد منظره گی محیط زیست می گردند [۳،۸]. حضور آلایندهای رنگی حتی در مقادیر کمتر از یک میلی گرم در لیتر از نظر ظاهری قابل رویت و مهم می باشند [۹]. لذا حذف آنها از محیط های آبی ضرورت می یابد. روش های شیمیایی و فیزیکی زیادی نظیر انعقاد شیمیایی، اکسیداسیون، جداسازی غشایی و روش های متداول بیولوژیکی برای حذف مواد رنگزا از پساب صنایع نساجی مورد بررسی قرار گرفته اند. هرچند این روش های بیولوژیکی و شیمیایی روش های موثری در حذف مواد رنگزا می باشند اما نیازمند تجهیزات و انرژی زیادی بوده، یا فاقد توجیه اقتصادی می باشند و اغلب باعث تولید محصولات جانبی نامطلوبی می گردند [۱۰].

امروزه فرایند جذب سطحی به عنوان گزینه ای جهت حذف بهینه ی مواد رنگزا در محلول های آبی مطرح است. این روش توانایی حذف ترکیبات آلی و غیر آلی نظیر فلزات، مواد رنگزا و ترکیبات تولید کننده ی بو را دارا می باشند [۱۱]. در حال حاضر متداولترین جاذب در حذف مواد رنگزا کربن فعال می باشد. کربن فعال تجاری که به صورت پودری (PAC) یا گرانوله (GAC) به بازار عرضه می شود، عمدتاً از مواد طبیعی نظیر پوست نارگیل بدست می آید. این ماده دارای ظرفیت بالای جذب و درجه ی بالایی از واکنش سطحی می باشد [۱۲]. با این حال، بدلیل بومی نبودن مواد اولیه آن، کربن فعال نسبتاً گران قیمت بوده، هزینه ی راهبری بالایی داشته و احیای آن همراه با مشکلات فراوانی می باشد [۱۳]. لذا نیاز به جاذب های در دسترس و با هزینه ی کمتر ضروری به نظر می

رسد. در سال های اخیر جاذب های مختلفی جهت حذف مواد رنگزا از پساب های رنگی مورد بررسی قرار گرفته اند. ماده اولیه این جاذب ها ممکن است جلبک، باکتری، قارچ، لجن تولیدی فرایند تصفیه ی فاضلاب، محصولات فرعی فرایند تخمیر در صنایع و یا پسماندهای محصولات کشاورزی باشد. مطالعات زیادی درباره معرفی جاذبهای دردسترس انجام شده است و جاذب های زیادی برای حذف مواد رنگی از پساب ها بکار گرفته شده اند از جمله این موارد می توان به پوست موز [۱۴]، شلتوک برنج [۱۵]، لجن فعال خشک شده [۱۶]، لجن صنایع کاغذ [۱۷]، چیتوزان [۱۸] و غیره اشاره کرد.

پوست پرتقال نیز یکی از زائدات کشاورزی است که به وفور در کشور ما تولید می گردد. از سوی دیگر با توجه به مطالعات صورت گرفته، ۷۲٪ وزنی پرتقال را آب تشکیل داده و ۸۲٪ وزن پوست خشک شده ی پرتقال را کربوهیدرات تشکیل می دهد، لذا به نظر می رسد این ماده نیز می تواند به عنوان یک جاذب مورد استفاده قرار گیرد [۱۹]. بنابراین هدف از مطالعه حاضر، بررسی قابلیت کربن پوست پرتقال به عنوان یک جاذب بومی و در دسترس در حذف رنگزای مستقیم مشکی ۲۲ از محیط های آبی در یک سیستم ناپیوسته است و تاثیر فاکتورهای مختلف نظیر زمان تماس، pH اولیه، غلظت اولیه آلاینده و دوز جاذب روی میزان جذب مطالعه گردید. سینتیک جذب با استفاده از معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم تحلیل گردید. همچنین مدل های جذب لانگمویر و فروندلیچ برای آنالیز معادله جذب استفاده شد.

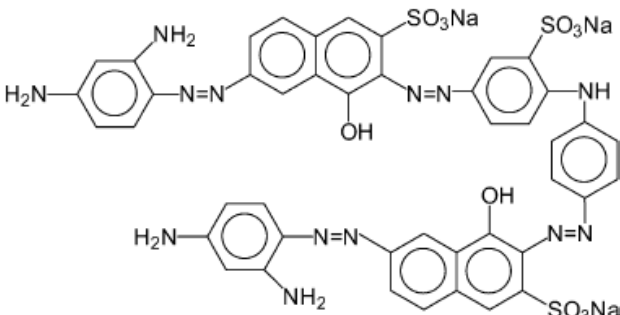
روش کار

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی-کاربردی بوده که جمعیت مورد مطالعه، فاضلاب سنتتیک ساخته شده در محیط آزمایشگاه است. روند انجام آن به صورت ذیل بوده است:

پوست پرتقال بدست آمده از مراکز فروش میوه، ابتدا برای زدودن آلودگی های احتمالی شسته شده، سپس خرد شده و داخل فور در دمای ۱۰۵°C قرار گرفت. به منظور دستیابی به کربن پوست های خشک شده به مدت یک ساعت در دمای ۵۵۰°C درون کوره گذاشته شد. خاکستر به دست آمده در دمای محیط سرد شده، سپس توسط

آسیاب به صورت پودر در آمده و تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری گردید. موج ۵۸۵/۵ نانومتر تعیین شد. قبل از این که محلول توسط این روش خوانده شود، محلول را رقیق نموده تا در

شکل ۱: مشخصات رنگزای مصرفی [۲۱]

| نام رنگزا | Direct Black 22 |
|--------------------------|--|
| وزن مولکولی (گرم بر مول) | ۱۰۸۳.۹۶۹۶۹ |
| طول موج (nm) | ۵۸۵/۵ |
| فرمول شیمیایی | $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$ |
| ساختار شیمیایی |  |

محدوده ۰/۱ تا ۱ جذب دستگاهی قرار گیرد. دیگر پارامتر مورد بررسی در این مطالعه شامل تعیین pH بهینه محلول (۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) به منظور دستیابی به حداکثر ظرفیت جذب بود که با افزودن اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال انجام شد، سپس ظرفیت جاذب در غلظتهای ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH و زمان بهینه شده در مرحله اول مشخص گردید. ظرفیت جذب از اختلاف غلظت رنگ در ابتدای آزمایش و انتهای آزمایشات به طریق زیر تعیین شد [۲۲].

$$(۱) \quad q = \frac{(C_0 - C_t)V}{M}$$

در نهایت چندین آزمایش تعادلی (ایزوترم) با جرم های مختلفی از خاکستر پوست پرتقال (۰/۱، ۰/۱۶، ۰/۲۲، ۰/۲۸، ۰/۳۴ و ۰/۴ گرم) انجام شد. جرمهای وزن شده، وارد محلول گردیده و به هم زده شد. در مدت زمان بهینه بدست آمده در مرحله قبل محلول از روی شیکر برداشته شده و غلظت رنگ آن به طریق گفته شده در فوق تعیین گردید. جهت رسم نمودار ها و تجزیه تحلیل آنها نیز از نرم افزار Microsoft Office Excel استفاده شد.

رنگزای مستقیم استفاده شده در این تحقیق از شرکت تجاری مربوطه (سیبا) خریداری شد. مشخصات رنگ مورد نظر در شکل ۱ داده شده است. محلول مادر (استوک) با حل کردن رنگ مشکی ۲۲ داخل ۱ لیتر آب با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد. غلظت های مورد نیاز محلول های مورد استفاده در آزمایشات با رقیق سازی محلول مادر ساخته شدند. سپس جهت اندازه گیری غلظت ماده رنگزا، بالاترین غلظت محاسبه شده ی محلول رنگ مشکی ۲۲ توسط اسپکتروفتومتر ۵۸۵/۵ nm به دست آمد [۲۰].

به منظور انجام آزمایشات، ابتدا مقادیر مشخصی (۰/۴ گرم) از خاکستر تهیه شده را وزن نموده، داخل ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگی افزوده شد. متعاقباً محلول مورد نظر روی شیکر با دور چرخش ۱۵۰ دور در دقیقه و در دمای اتاق در مدت زمان ۴ ساعت (۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه) به هم زده شد. در زمانهای تعیین شده سوسپانسیون ها از روی شیکر برداشت شده و جاذب را توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا نموده و غلظت رنگ باقی مانده در محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Visible در طول

یافته ها

برای به دست آوردن زمان بهینه ی جذب، با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها آزمایشات در زمان های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از آزمایشات نشان داد با افزایش زمان میزان حذف افزایش خواهد یافت (نمودار ۱) بگونه ای که تا مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه میزان حذف با شیب زیادی افزایش یافته و در مدت زمان ۳۰ دقیقه حدود ۷۶/۵٪ حذف مشاهده شد. پس از ۳۰ دقیقه، با افزایش زمان راندمان حذف با شیب ملایمتری افزایش یافته تا در ۲۴۰ دقیقه فرایند جذب به تعادل می رسد. با توجه به نتایج به دست آمده اختلاف حذف زیادی بین میزان حذف در ۹۰ دقیقه تا ۲۴۰ دقیقه مشاهده نمی شود، بنابراین به دلایل اقتصادی زمان تماس بهینه برای حذف رنگزای مستقیم توسط خاکستر پوست پرتقال را ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

میزان pH محلول رنگزا نقش مهمی را در فرایند جذب سطحی و به ویژه ظرفیت جذب ایفا می کند. نمودار ۲ (الف) تاثیر pH محلول رنگ مشککی ۲۲ را در ظرفیت جذب کربن تهیه شده از پوست پرتقال نشان می دهد. در این آزمایشات زمان تماس، غلظت رنگزا و غلظت جاذب ثابت نگه داشته شده است. میزان جذب با افزایش pH از ۲ تا ۱۱ از ۹۷/۷٪ به ۴۱/۶٪ کاهش یافته است. این بدان معنی است که رنگزای مستقیم در pH های اسیدی با راندمان بالاتری از محلول های آبی حذف می شود. بنابراین pH = ۲ به عنوان pH بهینه برای حذف محلول رنگ مشککی ۲۲ تعیین شد.

اثر غلظتهای مختلف محلول رنگی مشککی مستقیم ۲۲ بر راندمان و ظرفیت جذب مشاهده شد. نتایج نشان داد افزایش غلظت اولیه ماده رنگی سبب افزایش ظرفیت جذب و کاهش راندمان آن می گردد. در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر حدود ۹۳٪ حذف در مدت زمان بهینه شده ۹۰ دقیقه بدست آمد. با افزایش غلظت از ۵ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۲۴/۰ به ۶۹/۴ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب افزایش یافت (نمودار ۲ (ب)). بنابراین واضح است که حذف رنگزای مستقیم ۲۲ توسط کربن تهیه شده از پوست پرتقال به غلظت اولیه ی محلول رنگ مشککی ۲۲ وابسته است. نمودار مربوطه در زیر داده شده

است. در نمودار ۳ تاثیر غلظت جاذب در حذف محلول رنگ مشککی ۲۲ را در غلظت ثابت ۱۰ میلی گرم در لیتر می توان مشاهده نمود. نتایج نشان می دهد با افزایش دوز جاذب بازده حذف محلول رنگ مشککی مستقیم ۲۲ افزایش می یابد، به طوری که در غلظت ۱/۰ میلی گرم در لیتر ۸۷/۱٪ حذف مشاهده شد و با افزایش دوز جاذب به ۱ گرم در لیتر این میزان به ۹۵/۲٪ افزایش یافت. بنابراین می توان نتیجه گرفت با افزایش دوز جاذب سطح تماس جاذب و رنگزا افزایش یافته و در نتیجه بازده حذف افزایش می یابد.

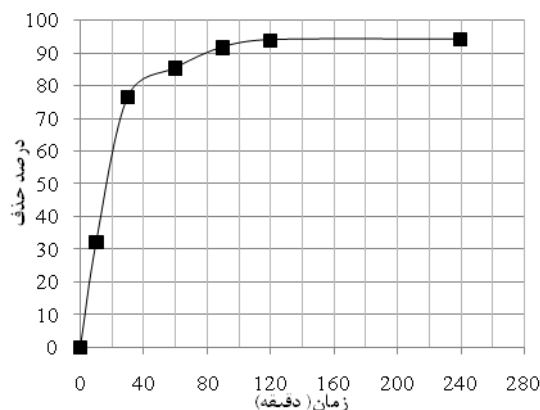
ایجاد ارتباط مناسب برای منحنی تعادل و بهینه نمودن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف ترکیب رنگی بسیار مهم است. ایزوترمهای جذب تعادلی با رسم غلظت رنگ در فاز جامد در مقابل غلظت این ترکیب در فاز محلول بیان می گردد. معادلات ایزوترم در این تحقیق بر مبنای ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر تشریح شده است:

ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می آید [۲۳].

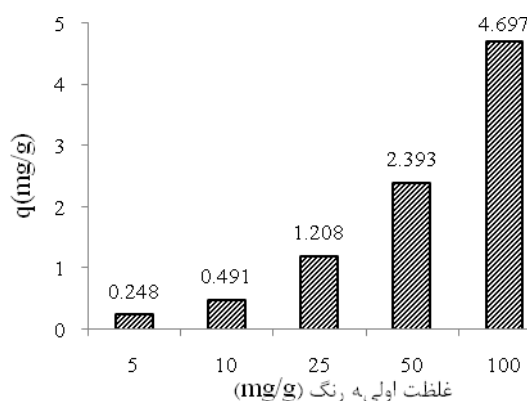
شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (2)$$

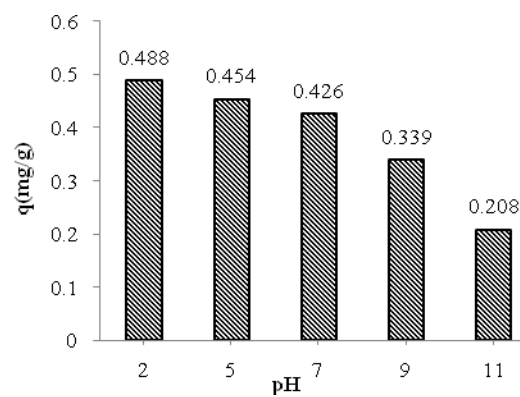
که در آن K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی، C_e غلظت تعادلی برحسب mg/L و q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل بر حسب mg/g است. از نمودار خطی $\log(q_e)$ در مقابل $\log(C_e)$ و K_f و $\frac{1}{n}$ می توانند تعیین شوند $1/n$ بیانگر نوع فرایند است که اگر نامطلوب $1/n = 0$ باشد برگشت ناپذیر، $0 < 1/n < 1$ مطلوب و اگر $1/n > 1$ نامطلوب است. همچنین مدل جذب لانگمیر بیانگر جذب تک لایه، یکنواخت و حذف اثرات متقابل مولکول های جذب شده میباشد [۲۲].



نمودار ۱: تاثیر زمان های مختلف تماس روی میزان راندمان جذب رنگ انتخابی توسط خاکستر

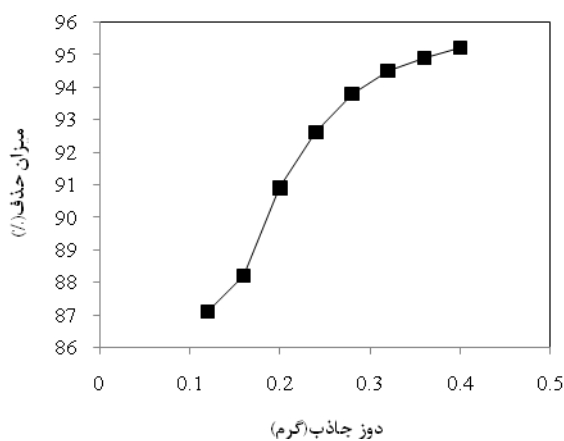


(ب)



(الف)

نمودار ۲: (الف) تاثیر pH های مختلف محلول بر ظرفیت جذب رنگ انتخابی توسط خاکستر پوست پرتقال ($C_0=10 \text{ mg/L}$ و دوز جاذب $0.4/4.0 \text{ mL}$ زمان تماس 90 دقیقه) (ب) تاثیر غلظت های اولیه ی مختلف محلول رنگ مشکی ۲۲ روی ظرفیت جذب آن (pH بهینه 9.2 و $t=90 \text{ min}$ و دوز جاذب $0.4/4.0 \text{ mL}$)



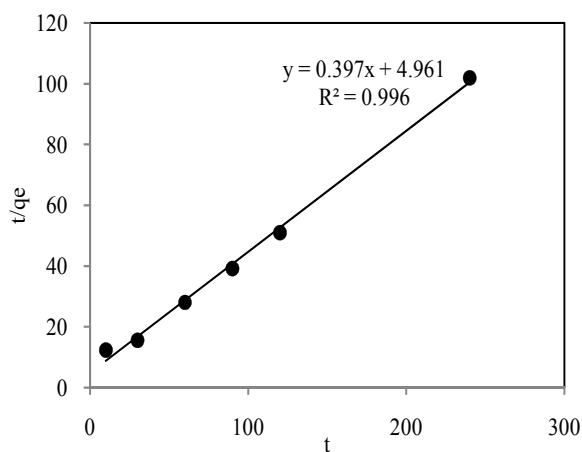
نمودار ۳: تاثیر دوزهای مختلف خاکستر پوست پرتقال روی راندمان جذب رنگ انتخابی (pH بهینه 9.2 ، mg/L ، $t=90 \text{ min}$ ، $C_0=10$)

جدول ۱: پارامترهای مدل جذب لانگمویر و فروندلیچ در مورد رنگزای مستقیم مشکی ۲۲ مورد مطالعه

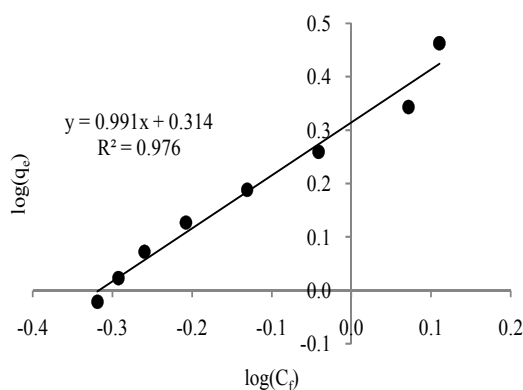
| مدل لانگمویر | | | | مدل فروندلیچ | | | جذب شونده |
|--------------|-------|---------------|---------------------|--------------|--------|------------------------------------|-----------------------|
| R^2 | R_L | b (l/mg) | Q_{max} (mg/g) | R^2 | $1/n$ | K (mg/g)(l/mg) ^{1/n} | رنگزای مستقیم مشکی ۲۲ |
| ۰/۰۰۴۶ | ۰/۸۸۵ | ۰/۰۱۲۹ | ۱۶۱/۲ | ۰/۹۷۶۷ | ۰/۹۹۱۸ | ۲/۰۶ | |

جدول ۲: پارامترهای مدل‌های سینتیک

| مدل شبه درجه دوم | | | مدل شبه درجه اول | | | جذب شونده |
|------------------|---|--------|---|--------|--------|-----------------------|
| K_2 | $\eta_{ssal} \left(\frac{mg}{g} \right)$ | R^2 | $\eta_{ssal} \left(\frac{mg}{g} \right)$ | K_1 | R^2 | پارامتر |
| ۰/۰۷۹ | ۲/۵۱ | ۰/۹۹۶۱ | ۹/۶۳ | ۰/۰۴۸۲ | ۰/۹۵۶۶ | رنگزای مستقیم مشکی ۲۲ |



نمودار ۴: انطباق داده‌های جذب رنگ انتخابی توسط خاکستر پوست پرتقال با مدل شبه درجه دوم



نمودار ۵: مدل ایزوترم جذب فروندلیچ

یکی از مهم ترین فاکتورها برای یک سیستم جذبی، پیش بینی سرعت جذب می باشد. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده ی جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تاثیر قرار می دهد. برای بررسی مکانیزم جذب، ثابت های جذب محلول رنگ مشکی ۲۲ را می توان با کمک معادله ی سینتیک شبه درجه اول و سینتیک شبه درجه دوم، اندازه گیری کرد [۲۶]. سینتیک جذب را می توان توسط سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر شرح داد [۲۶]:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (۵)$$

در این معادله q_e و q به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل و مقدار رنگزای جذب شده در لحظه ی t بر حسب mg/g و k_1 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه شبه اول بر مبنای $1/min$ است. در این معادله اگر $\log(q_e - q)$ (بر حسب t برای شرایط آزمایشی مختلف رسم شود، خط مستقیمی به دست می آید که می توان با کمک آن ثابت سرعت k_1 و ضریب همبستگی R^2 را به دست آورد. مدل شبه درجه دوم نیز از متداولترین مدلهای تجزیه و تحلیل سینتیک واکنش های جذب هستند که بصورت زیر بیان می گردد [۲۷].

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۶)$$

به طوری که q مقدار رنگزای جذب شده بر حسب mg/g و k_2 ثابت سرعت تعادل نوع شبه دوم بر حسب $g/mg/min$ می باشد. اگر معادله شبه درجه دوم قابل کاربرد باشد نمودار $\frac{t}{q}$ در مقابل t از معادله فوق باید یک رابطه خطی را نشان دهد. k_2 ثابت سینتیک مرتبه دوم $(g/(mg.min))$ است. q_e و k_2 از شیب و نقطه تقاطع نمودار تعیین می شوند.

ثابت سرعت معادله شبه درجه اول، k_1 و مقدار $q_{e,cal}$ (ظرفیت جذب محاسباتی از مدل) از رسم $\log(q_e - q)$ در مقابل t محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. در این مدل، ضریب همبستگی (R^2) تقریباً پایین بوده که نشان دهنده همبستگی کم آن است. نمودار خطی t/q در مقابل t برای سینتیک شبه درجه دوم

شکل خطی معادله لانگمیر به صورت زیر می باشد :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q b} + \frac{C_e}{Q} \quad (۳)$$

که q_e (mg/g) مقدار محلول رنگ مشکی ۲۲ جذب شده به ازای هر گرم جاذب و C_e (mg/L) غلظت تعادلی محلول رنگ مشکی ۲۲ در حالت تعادل است. Q و b پارامترهای لانگمویر اند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب اند. نموداری از $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e خط راستی از شیب $\frac{1}{Q}$ و محل تقاطع $\frac{1}{bQ}$ را نشان می دهد [۲۴]. مشخصه ی اساسی معادله ی لانگمیر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل می باشد که به شکل زیر تعریف می شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (۴)$$

C_0 غلظت اولیه ماده رنگی (mg/L) است. R_L بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است [۲۵].

انطباق اطلاعات تعادلی بدست آمده از جذب محلول رنگ مشکی مستقیم ۲۲ روی خاکستر پوست پرتقال با مدلهای لانگمویر، فروندلیچ بررسی شد و مقدار ضریب فروندلیچ k_f و n از نمودار خطی $\log(q_e)$ در مقابل $\log(C_{eq})$ به همراه ضریب همبستگی آن ها نیز داده شده است. ثابت فروندلیچ n نزدیک به مقدار واحد است که نشان می دهد که فرایند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب است. داده ها نشان میدهد که فرایند جذب محلول رنگ مشکی ۲۲ با مدل فروندلیچ تناسب دارد ($R^2 = 0.97$). مقدار ثابت لانگمویر Q_{max} و b حاصل از معادله نمودار C_e/q_e در مقابل C_e و مقدار ضریب همبستگی (R^2) آن نیز بدست آمد (جدول ۲). مقدار R_L در گستره بین ۰ تا ۱ است که نمایانگر جذب مطلوب رنگ مشکی مستقیم ۲۲ روی خاکستر پوست پرتقال است. افزایش غلظت در مقدار C_0 نشان داد که خاکستر پوست پرتقال جاذب مناسبی برای جذب این رنگزا از محلولهای آبی است. نمودارهای مربوطه در زیر داده شده است:

جذب رنگزای انتخابی بر روی خاکستر پوست پرتقال در شکل ۵ نشان داده شده است. ضریب سینیتیک شبه درجه دوم k_2 و مقدار $q_{e,cal}$ (ظرفیت جذب محاسباتی) از مدل تعیین، و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. مقدار ضریب همبستگی در مدل سینیتیک شبه درجه دوم برای کربن تهیه شده از پوست پرتقال بسیار بالا بود بنابراین مدل سینیتیک شبه درجه دوم تناسب بهتری نسبت به مدل شبه درجه اول برای جذب محلول رنگ مشکلی ۲۲ روی خاکستر پوست پرتقال فراهم می کند.

بحث

در مورد تاثیر زمان بر میزان جذب مطالعه نشان داد که عمل جذب بروی کربن حاصل از پوست پرتقال سریع بوده و بیشتر رنگ در ساعت اول تماس حذف می گردد و در کمتر از ۵ ساعت به تعادل می رسد. به نظر می رسد با گذشت زمان به دلیل تجمع رنگزا در محل های جذب، سرعت جذب کاهش می یابد [۲۰]. مطالعات زیادی در مورد جذب مواد آلی نظیر مواد رنگی روی جاذب های مختلف نشان داده اند که فرایند جذب با زمان به طور خطی افزایش یافته و در زمان کمتر از ۴ ساعت به تعادل می رسد [۵،۳].

در مطالعه تاثیر pH بر میزان جذب مطالعه نشان داد که pH های اسیدی جذب بیشتری از خود نشان داده و با افزایش pH به محدوده ی کلیایی میزان حذف و ظرفیت جذب کاهش یافت. به نظر می رسد به دلیل خواص آمیونیک رنگزای مشکلی مستقیم ۲۲، در pH های پایین این ترکیب تمایل بیشتری به جذب نشان می دهد و می توان با اسیدی نمودن محلول میزان جذب را افزایش داد. در مطالعاتی که بر روی حذف رنگزای مستقیم با کمک جاذب های بیولوژیکی (بلغور سویا، پوست پرتقال، پوسته ی تخم مرغ) شده است، نتایج مشابهی در رابطه با راندمان حذف در pH های اسیدی به دست آمده است [۱۹]. همچنین در مطالعه که توسط بدیعی و همکاران بر روی حذف رنگزاهای مستقیم و راکتیو صورت گرفت، $pH=2$ بهترین راندمان حذف را نشان داد و مهم ترین عامل در راندمان حذف رنگزا شناخته شد [۴].

غلظتهای بیشتر رنگ سبب کاهش راندمان و افزایش ظرفیت جذب رنگ روی کربن پوست پرتقال شد. در

غلظت های کم، مقدار رنگزای مستقیم ۲۲ نسبت به خلل و فرج موجود در سطح جاذب پایین باشد اما با افزایش غلظت رنگ مشکلی ۲۲ در محلول، فضاهای موجود بر روی سطح جاذب در مقایسه با رنگزا کمتر شده و در نتیجه راندمان جذب روند افزایشی ندارد [۲۸]. همچنین این پدیده ممکن است با نیروهای شناوری که برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین محیط جامد و آبی مورد نیاز می باشند، مرتبط باشد [۲۹]. در آزمایشات مشابهی که بر روی حذف مواد رنگزا توسط جاذب های مختلفی صورت گرفته است نتایج مشابهی در رابطه با غلظت رنگزا و میزان حذف به دست آمده است. به عنوان مثال در تحقیقی که توسط غنی زاده و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی متیلن بلو در غلظت های ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر صورت گرفت، نتایج نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت رنگزا افزایش می یابد [۲۷].

افزایش دوز جاذب باعث افزایش حذف رنگزایی شد، اما این افزایش منجر به کاهش ظرفیت جذب گردید. این پدیده را می توان به استفاده از سطح در دسترس در شکل غیر اشباع جاذب نسبت داد. نتایج نشان می دهد الگوی جذب در شکل غیر اشباع جاذب باعث استفاده ی نامطلوب از فضاهای موجود می شود. این مساله در طراحی اقتصادی فرایند در اندازه های بزرگ بسیار حایز اهمیت می باشد [۳۰]. در مطالعه ی انجام شده بر روی حذف رنگزاهای مستقیم و راکتیو توسط پوست پرتقال، در شرایط بهینه میزان حذف با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ تا ۲ میلی گرم در لیتر میزان حذف از ۲۲/۰۱٪ تا ۸۷/۳۲٪ افزایش نشان داده است [۴].

بررسی های ایزوترم جذب نشان داد که فرایند جذب بروی کربن حاصل با مدل فروندلیچ تناسب خوبی داشته و در مدل لانگمویر نیز ضریب همبستگی حاصل از مدل و تفاوت زیاد بین مقدار q_{max} و $q_{e,exp}$ (ظرفیت جذب تجربی) نشان دهنده عدم تطابق جذب رنگزای مورد نظر با فرایند جذب است. افزایش غلظت در مقدار C. نشان داد که کربن تهیه شده از پوست پرتقال جاذب مناسبی برای جذب رنگزای مشکلی مستقیم ۲۲ از محلولهای آبی بود. مقدار ضریب فروندلیچ k_f و $1/n$ از نمودار خطی $\log q_{eq}$ در مقابل $\log C_{eq}$ به همراه ضریب همبستگی آن ها نیز

جاذب افزایش می یابد. معادلات ایزوترم به کار رفته برای توصیف داده های تعادلی نشان می دهد نتایج با ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0.976$) تطابق دارد. سینتیک جذب محلول رنگ مشکی ۲۲ بر روی جاذب خاکستر پوست پرتقال با مدل های سینتیک جذب شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد که نشان داد سینتیک این فرایند بخوبی از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند نشان میدهد که در فرایند جذب رنگ مشکی مستقیم ۲۲ دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب شونده بر روی جاذب موثرند. مطالعات ایزوترم نیز بیانگر تبعیت فرایند جدل این رنگزا با مدل جذب چندلایه ای فروندلیچ است. در نهایت، از آنجا که خاکستر پوست پرتقال راندمان حذف و ظرفیت جذب قابل قبولی از خود نشان داد و باتوجه به ارزان بودن این جاذب طبیعی و بومی، می توان از این ماده به عنوان جایگزینی مناسب برای جاذب های صنعتی استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پروژه تحقیقاتی در دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط بوده که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

داده شده است. با توجه به ضریب همبستگی مربوطه، مدل فروندلیچ تناسب بسیار خوبی با فرایند جذب دارد. بعلاوه ثابت فروندلیچ $1/n$ نزدیک به مقدار واحد است که نشان می دهد که فرایند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب است. بنابراین فرایند جذب رنگزای انتخابی روی کربن تهیه شده از پوست پرتقال با مدل فروندلیچ تناسب بیشتری دارد. این امر می تواند به دلیل توزیع غیریکنواخت یا چند لایه ای مکان های فعال روی جاذب است [۲۶].

ثابت سرعت معادله شبه درجه اول k_1 و مقدار $q_{e,cal}$ از رسم $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t محاسبه شد. در این مدل، ضریب همبستگی (R^2) تقریباً بسیار پایین بوده که نشان دهنده همبستگی کم آن است. بعلاوه $q_{e,qcal}$ تعیین شده از مدل، تطابق خوبی با مقدار $q_{e,exp}$ ندارد. بنابراین جذب رنگ مشکی مستقیم ۲۲ با مدل سینتیک شبه درجه اول مطابقت ندارد. ضریب سینتیک شبه درجه دوم k_2 و مقدار $q_{e,cal}$ از مدل تعیین، و نتایج آن در جدول ۳ داده شده است. مقدار ضریب همبستگی در این مدل بسیار بالا بوده و مقدار $q_{e,cal}$ نزدیک به $q_{e,exp}$ است. پیروی فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم نشان میدهد که در فرایند جذب دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ای ادامه می یابد [۲۶، ۲۷].

نتیجه گیری

آزمایشات صورت گرفته نتایج مناسبی از حذف رنگزای مستقیم ۲۲ توسط خاکستر پوست پرتقال نشان داد. با توجه به ساختار کربوهیدراتی پوست پرتقال و ساختار آنیونیک رنگزای مستقیم می توان چنین نتیجه گرفت که احتمالاً نیروهای واندروالسی و هیدروژنی مهم ترین عواملی هستند که باعث فرایند جذب محلول رنگ مشکی ۲۲ توسط خاکستر پوست پرتقال می شود. مشخص شد که فرایند جذب رنگ مشکی مستقیم ۲۲ روی کربن پوست پرتقال سریع بوده و در زمان ۹۰ دقیقه به تعادل رسید. نتایج نشان داد بهترین pH برای رسیدن به حداکثر حذف ۲ بوده و میزان حذف محلول رنگ مشکی ۲۲ با کاهش غلظت اولیه ی رنگزا و افزایش غلظت

References

1. Yilmaz A.E, R. Boncukcuoglu, M. Kocakerim, I.H.I. Karakas, Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent, *Desalination* 2011; p. 156-163.
2. Sine P, *Synthetic Dyes*, 1st ed, 2003, New Delhi: Rajat Publications.
3. Rubin E, "et al", Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 2005; 80(3): p. 291-98.
4. Badiie K, Yusefi Limaee N, Tehrani bagha, A. Shafaei Tonekaboni, S. Z, Applying of Taghuchi experimental method to optimize dye removing condition from textile effluents using natural adsorbent of Orange shell. 9th national congress of chem. eng, 3-5 Azar 1383[persian].
5. Mahmoodi N.M, R. Salehi, M. Arami, Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies, *Desalination* 2011; 272: p. 187-195[persian].
6. Khaled A, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon, *Desalination* 2009; 238(1-3): p. 210-232.
7. Yu S, "et al", Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci* 2010; 350(1-2): p. 83-91.
8. Lee C, K Low, S. Chow, Chrome sludge as an adsorbent for colour removal, *Environ, technol* 1996; 17(9): p. 1023-1028.
9. Nilsson I, A. Moller, B. Mattiasson, M. Rubindamayugi, U. Welander, Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi, *Enzyme Microbial Technol* 2006; 38(1-2): p. 94-100.
10. Gong R, X. Zhang, H. Liu, Y. Sun, B. Liu, Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel, *Bioresour. Technol* 2007; 98(6): p. 1319-1323.
11. Hii S.L, S.Y. Yong, C.L. Wong, Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinaria conoides* (Phaeophyta), *J. Appl. Phycol* 2009, 21(5): p. 625-631.
12. Waranusantigul P, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E. Upatham, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environ. Pollut* 2003, 125(3): p. 385-392.
13. Liversidge R, G. Lloyd, D. Wase, C. Forster, Removal of Basic Blue 41 dye from aqueous solution by linseed cake, *Process Biochem* 1997, 32(6): p. 473-477.
14. Annadurai, G, R.S. Juang, D.J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater* 2002, 92(3): p. 263-274.
15. Malik P, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments* 2003; 56(3): p. 239-249.
16. Aksu Z, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochem. Eng. J.* 2001; 7(1): p. 79-84.
17. Li W, "et al", Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge, *Chem. Eng. J.* 2011; 178(0): p. 197-203.
18. Mahmoodi N.M, R. Salehi, M. Arami, H. Bahrami, Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, *Desalination* 2011; 267(1): p. 64-72[persian].
19. Arami M., Yusefi L. N, Mahmoodi N. M, Adsorption equilibrium and kinetic studies of direct red 80 using Orange Peel, Soy Meal Hull and Egg Shell Membrane: Comparative Study. 10th national congress of Iranian chemistry engineering, 24-26 Aban 1384; p. 4840-4854[persian]
20. Shu H.Y, M.C. Chang, Pre-ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized CI Direct Black 22 wastewater, *J. Hazard. Mater* 2005; 121(1-3): p. 127-133.
21. Mohana S, S. Shrivastava, J. Divecha, D. Madamwar, Response surface methodology for optimization of medium for decolorization of textile dye Direct Black 22 by a novel bacterial consortium, *Bioresour, Technol* 2008; 99(3): p. 562-569.

- 22.Siva Kumar N, H. S. Woo, K. Min, Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2012; 94(0): p. 125-132.
- 23.Aliabadi M , K. Morshedzadeh, H. Soheyli, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by lignocellulosic solid wastes, *Int J Environ Sci Tech* 2006; 3(3): p. 321-325.
- 24.Huang J, X. Jin, S .Deng, Phenol adsorption on an N-methylacetamide-modified hypercrosslinked resin from aqueous solutions, *Chem. Eng, J.* 2012; DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.078
- 25.Bayramoglu G , I. Gursel, Y. Tunali, M.Y. Arica, Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets, *Bioresour, Technol* 2009; 100(10): p. 2685-2691.
- 26.Behnamfard A , M.M. Salarirad, Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon, *J. Hazard, Mater* 2009; 170(1): p. 127-133[persian].
- 27.Ghanizadeh G, G. Asgari, Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2011; 102(1): p. 127-142[persian].
- 28.Bansal R.C, *Activated carbon adsorption*, 2005: CRC press.
- 29.Khorramfar S, Mahmoodi N. M, Arami M, Gharanjig K, Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using *Tamarindus Indica* Hull: Adsorption Isotherm and Kinetics Study, *J. color Sci. technol* 1388; 3: p. 81-88[persian]
- 30.Sulak M , E. Demirbas, M. Kobya, Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresour. Technol* 2007; 98(13): p. 2590-2598.

Original Article

Use of Orange Peel Ash for removal of Direct Black 22 Dye from aqueous environments

Gholami H¹, Gholami M², Gholizadeh AM^{3*}, Rastegar A⁴

¹M.Sc of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Associated Professors of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³M.Sc of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

⁴M.Sc of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar university of medical sciences, Sabzevar, Iran

***Corresponding Author:** North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran
E-mail: gholizadeh_eng@yahoo.com

Abstract

Background & objectives: The treatment of textile industries wastewater due to excessive coloring matter and pollution is one of the environmental health experts concerns. As, adsorption is one of the effective process in colorfully wastewater treatment. The aim of this study was surveying about introducing an inexpensive and available adsorbent capability, orange peel ash, in removal of Direct Black 22 Dye from aqueous environments.

Material & Methods: In this study, orange peel ash was produced in vitro. The elimination of direct black 22 was studied in aqueous solution in a batch system by the adsorbent. Therefore, the effect of operational parameters such as contact time, pH, initial concentration of soluble dye Direct Black 22 and the adsorbent dosages were investigated. Measurements were performed using a UV-Visible spectrophotometer at a wavelength of 585.5 nm. Finally, adsorption isotherm and kinetic analyses were carried out.

Results: data showed high selectivity and efficiency of orange peel ash to rapidly remove the color from solution and equilibrium was achieved within 90 minutes. Maximum removal of color (95.2%) was observed at pH=2. Adsorption efficiency was reduced with increasing initial concentration of dye solution and decreasing the adsorbent dose. Adsorption isotherm studies revealed the binding occurred within surface and correlated with the Freundlich model. Kinetic models indicated a correlation between the adsorption processes with the pseudo second kinetic model.

Conclusion: pH affects the cell surface and on physical-chemical reactions and adsorption sites. At low concentrations of color soluble, adsorption sites absorbed dye more easily, but at higher concentrations colored ions must be penetrated into the inner places. According to the results, the carbon obtained from orange peel as an agricultural product, showed good performance for Direct Black 22 dye.

Keywords: sorption, Direct Black 22 dye, Orange Peel Ash

Submitted: 2012 May 1

Revised: 2012 May 24

Accepted: 2012 Jun 7