

## مطالعه معادلات تعادلی و سینتیکی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از خاکستر پوست گردو

حسین جعفری منصوریان<sup>۱\*</sup>، امیر حسین محوی<sup>۲</sup>، فردوس کرد مصطفی پور<sup>۳</sup>، مصطفی علیزاده<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان

<sup>۲</sup> استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران

<sup>۳</sup> مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان

<sup>۴</sup> کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهشهای علمی دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان

### چکیده

**زمینه و هدف:** تصفیه فاضلاب و حذف رنگ همواره از اقدامات مهم برای کنترل آلودگی‌های حاصل از پسابهای صنعتی بخصوص صنایع نساجی و رنگرزی بشمار می‌رود. این صنایع یکی از بزرگترین تولید کنندگان ترکیبات آلی و رنگی را تشکیل می‌دهند و به همین دلیل شرایط تصفیه آنها پیچیده و مشکل است. هدف از این تحقیق، کارایی خاکستر تهیه شده از پوست گردو به عنوان یک جاذب طبیعی در حذف رنگ متیلن بلو (MB) از محلولهای آبی در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** در این تحقیق، اثر متغیرهای تاثیر گذار از جمله اثر pH (۲-۱۳)، زمان تماس واکش (۲۵۰-۳۰ دقیقه)، مقدار جاذب (۰/۲-۵ g/l) و غلظت اولیه رنگ (۲۵-۲۵۰ mg/l) در کارایی حذف رنگ از فاضلاب سنتتیک مورد بررسی قرار گرفت. همچنین رفتار جذب رنگها توسط ایزوترمهای فروندلیچ و لانگمویر و سینتیک جذب آنها، مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز داده ها و رسم نمودارها با استفاده از برنامه اکسل و ضریب رگرسیون انجام شد.

**یافته‌ها:** بالاترین کارایی حذف رنگ متیلن بلو از محلول در pH بهینه ۱۰، مدت زمان ۱۵۰ دقیقه و دوز جاذب ۳ گرم بر لیتر حاصل شد که برای غلظت رنگزای ۱۰۰ mg/l حدود ۹۳/۲۵ درصد بدست آمد. ایزوترم‌های تعادل بوسیله معادلات لانگمویر و فروندلیچ آنالیز شد و مشاهده گردید که این آزمایشات از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند ( $R=0/85$ ). همچنین نتایج نشان دادند که سینتیک جذب از معادله شبه درجه دوم برای سه غلظت رنگ اولیه ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/l مطابقت بیشتری دارد ( $R=0/99$ ).

**نتیجه‌گیری:** کارایی بیش از ۹۰ درصدی جاذب تهیه شده در حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی نشان داد که می‌توان از آن بعنوان یک جاذب طبیعی موثر و ارزان قیمت در فرایندهای تصفیه استفاده نمود. لذا استفاده از این تکنیک جهت حذف آلاینده‌های رنگی از محیطهای آبی پیشنهاد می‌گردد.

**کلید واژه‌ها:** پوست گردو- رنگ متیلن بلو- سینتیک جذب- ایزوترم تعادلی

\*آدرس نویسنده مسئول:

مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

Email: h.mansoorian@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۹/۲۴

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۱۱/۱۲

## مقدمه

افزایش در سطح تولیدات رنگ و کاربردهای فراوان آنها در سطح جهانی منجر به تولید فاضلابهایی با آلودگی بالا می‌شود که به نوبه خود باعث ایجاد نگرانی‌های آلودگی محیط زیست می‌شود [۱، ۲]. بسیاری از مواد موجود در این پساب‌ها سمی و حتی سرطان‌زا هستند [۳]. صنایع مختلفی مثل نساجی، کاغذ سازی، تصاویر رنگی، داروسازی، صنایع غذایی، آرایشی، الکتریکی و... از این مواد رنگزا بوفور استفاده می‌کنند [۴]. روشهای تصفیه فاضلاب این صنایع شامل تصفیه بیولوژیکی، انعقاد، جذب، اکسیداسیون و فیلتراسیون و... می‌باشد [۵-۹]. از بین گزینه‌های موجود، فرایند جذب بسیار شناخته شده بوده و با پتانسیل بالایی که در حذف مواد ریزمولکولی (رنگ و مواد آلی) دارد، بنظر می‌رسد یکی از بهترین راهکارها برای حذف مواد رنگزا از فاضلابهای این صنایع باشد [۸]. مزایای بسیار زیاد در فرایند جذب نسبت به دیگر فرایندهای تصفیه متداول وجود دارد که از این بین می‌توان به، مساحت سطح زمین بکار رفته کم (نصف یا یک چهارم نسبت به فرایند بیولوژیکی)، حساسیت کم نسبت به نواسانات جریان، تاثیر نداشتن مواد شیمیایی سمی در فرایند، انعطاف پذیری بالا در طراحی و اجرای فرایند، حذف بسیار بالای مواد آلی و... اشاره نمود [۸، ۱۰، ۱۱].

کربن فعال شاید بیشترین گستردگی کاربرد جذب در از بین بردن آلودگی‌های آلی که نسبت به تصفیه بیولوژیکی مقاوم است، را دارد اما این ماده بسیار گران قیمت می‌باشد. همچنین تکنولوژی ساخت کربن فعال با کیفیت خوب بطور کامل در کشورهای در حال توسعه، صورت نگرفته است. بنابراین مشکلات فراوانی در فراهم آوری آن وجود دارد. جستجو برای جاذبهای ارزان قیمت که ظرفیت بالایی در حذف رنگ داشته باشند بسیار مورد توجه بوده است [۱۲، ۱۳]. مطالعات فراوانی تاکنون برای رشد و توسعه جاذب‌های مؤثر و ارزان تر در این زمینه انجام شده است. از این بین می‌توان به مطالعاتی با جاذبهای ضایعات نیشکر، پوسته ذرت، سبوس برنج، زائدات موز، پوست نارگیل، پسماند لجن و مواد خام کربنی نظیر زغال سنگ، کک نفتی و... اشاره نمود [۱۴، ۱۵-۱۶]. در این مطالعه، تاثیر خاکستر حاصل از پوست گردو به عنوان یک جاذب طبیعی و ارزان قیمت در حذف رنگ متیلن بلو از محیطهای آبی سنجیده شد. همچنین پارامترهایی همانند pH اولیه، مقدار دوز جاذب، زمان تماس لازم و غلظت اولیه رنگ مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش کار

## مواد

رنگزای متیلن بلو از شرکت الوان ثابت خریداری گردید. رنگزا بدون خلوص سازی و با مخلوط کردن در آب یکبار تقطیر شده مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات رنگزا و ساختار شیمیایی آن به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. پوست گردو در این مطالعه بعد از استخراج و خشک کردن، توسط آسیاب خرد شده و سپس در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد کوره به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. پس از این مرحله خاکسترهای جمع آوری شده از مش ۱۰۰-۶۰ عبور داده شد تا دانه بندی یکسانی حاصل شود. جهت تهیه محلول استوک رنگ، ۱ گرم از رنگ متیلن بلو را در حجم ۱ لیتر آب مقطر محلول کرده و تا زمان انجام آزمایشات آن در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد. تمام آزمایشات در ارلن با حجم ۱۰۰ میلی لیتر و بر روی شیکر با دور ۱۵۰ rpm انجام شد. نمونه‌های گرفته شده جهت سنجش غلظت نهایی رنگ بعد از هر مرحله آزمایش، از فیلتر  $0.45 \mu m$  عبور داده و میزان جذب محلول عبوری با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (Shimadzu-1700, Japan) UV/VIS در طول موج بیشینه ۶۶۵ nm بدست آمد [۱۷].

## روش کار

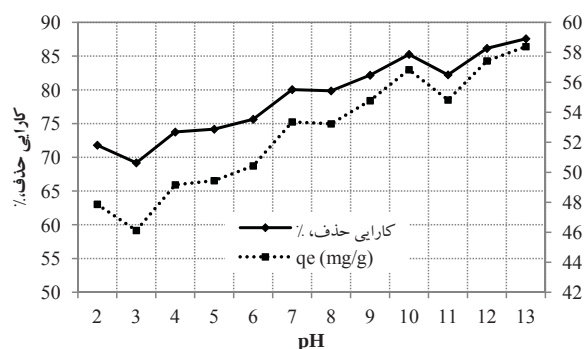
تنظیم pH در تمام مراحل آزمایش با استفاده از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک یک نرمال انجام گردید. عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار pH اولیه [۱۳-۲]، دوز جاذب ( $5-0.2 g/l$ )، زمان تماس واکنش ( $250 min$ )،  $210, 180, 150, 120, 90, 60, 30$  و غلظت اولیه ماده رنگزا ( $200, 175, 150, 125, 100, 75, 50, 25 mg/l$ ) می‌باشد.

شروع آزمایشات جهت تعیین pH بهینه در شرایط ثابت (غلظت رنگ  $100 mg/l$  و دوز جاذب  $1/5 g/l$  و در دمای آزمایشگاه  $22 \pm 2$  درجه سانتی گراد) با تغییر دادن در مقادیر از پیش تعیین شده، انجام شد. در مراحل بعدی، مقدار بهینه یکی دیگر از متغیرهای دوز جاذب، زمان تماس و غلظت رنگ اولیه بدست آمد. در نهایت جهت پی بردن به مدل جذب، از ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر و همچنین ظرفیت جذب استفاده گردید. مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل ( $q_e (mg/g)$ ) و کارایی حذف رنگ (R) به ترتیب توسط معادلات (۱) و (۲) تعیین شد [۱۸]:

## یافته‌ها

## تأثیر pH اولیه

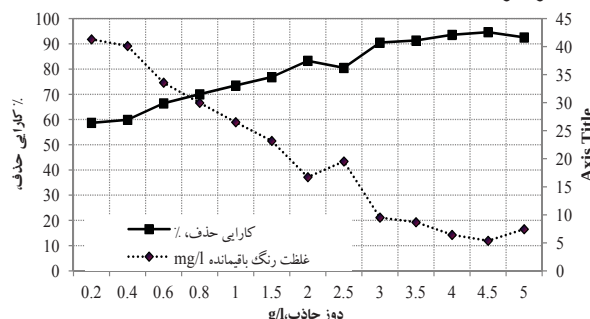
نتایج حاصل از آزمایش تعیین pH بهینه در نمودار ۱ آورده شده است، بر این اساس در غلظت ۱۰۰ mg/l رنگزا و مقدار جاذب ۱/۵ g/l با افزایش pH از ۲ تا ۱۳ به ترتیب از ۷۱/۸ درصد تا ۸۷/۵۸ درصد میزان حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه درصدهای حذف از pH ۱۰ تا ۱۳ نزدیک به هم می‌باشد (به ترتیب ۸۵/۲۶ و ۸۷/۵۸ درصد) و همچنین جهت جلوگیری از افزایش غلظتهای هیدروکسید سدیم برای بالا بردن pH محلول که به نوبه خود موجب افزایش هزینه اولیه می‌شود، pH بهینه ۱۰ در نظر گرفته شد. لذا مراحل بعدی آزمایش در این میزان pH بهینه تنظیم شد.



نمودار ۱- تأثیر pH در حذف رنگزای MB (غلظت رنگ ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۱/۵ g/l)

## تأثیر دوز جاذب تهیه شده

با توجه به نمودار ۲ مشاهده می‌شود که با افزایش در مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۵ g/l، کارایی فرایند نیز افزایش می‌یابد به عبارت دیگر با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۵ g/l، حذف رنگ به ترتیب از ۵۸/۶۹ به ۹۲/۵۶ درصد رسید. بنابراین مقدار بهینه جاذب را ۳ g/l با راندمان ۹۰/۴۹ درصد در نظر گرفته شد.



نمودار ۲. اثر مقدار جاذب در حذف رنگزای MB (غلظت رنگزا ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH برابر ۱۰)

$$q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad \text{معادله (۱)}$$

$$\% \text{removal} = 100 (C_0 - C)/C_0 \quad \text{معادله (۲)}$$

در این روابط،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول (mg/L)،  $V$  حجم محلول (L)،  $M$  جرم جاذب (g)،  $q_e$  مقدار رنگ جذب شده در زمان تعادل (mg/g) می‌باشد. ایزوترم‌های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد [۱۸]. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی آنها به ترتیب برابر معادلات شماره ۳ و ۴ می‌باشد [۱۵، ۱۹]:

معادله (۳):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \left( \frac{C_e}{q_{\max}} \right)$$

معادله (۴):

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$$

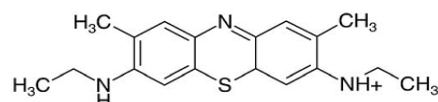
که در آنها:

$k_L$  (L g<sup>-1</sup>) و  $a_L$  (L mg<sup>-1</sup>): ثابت‌های ایزوترم لانگمویر

$n$  و  $K_f$  (mg L<sup>-1</sup>): ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ

$C_e$  (mg L<sup>-1</sup>): غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل

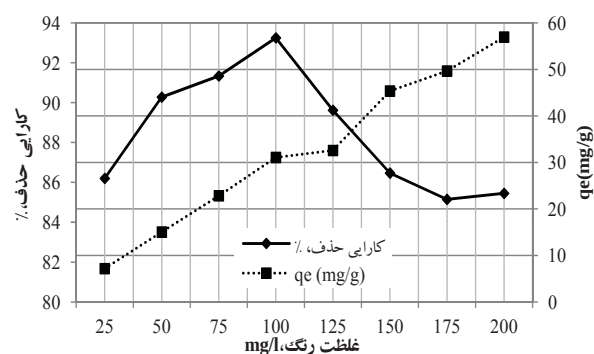
$q_e$  (mg g<sup>-1</sup>): مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگزای متیلن بلو (MB)

جدول ۱- مشخصات فیزیکی رنگزای متیلن بلو [۲۰، ۱۷]

| نام شیمیایی                          | متیلن بلو                                                                       |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| نام اختصاصی                          | MB                                                                              |
| نام تجاری                            | Methylene Blue                                                                  |
| طول موج بیشینه (nm)                  | ۶۶۵                                                                             |
| فرمول مولکولی                        | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O |
| جرم مولکولی (g/g mol)                | ۳۷۳/۵                                                                           |
| حجم مولکولی (cm <sup>3</sup> /g mol) | ۳۹۰/۲                                                                           |



نمودار ۴- اثر غلظت رنگزای اولیه در حذف رنگزای MB (زمان تماس ۱۵۰ دقیقه، pH برابر ۱۰، دوز جاذب ۳ g/l)

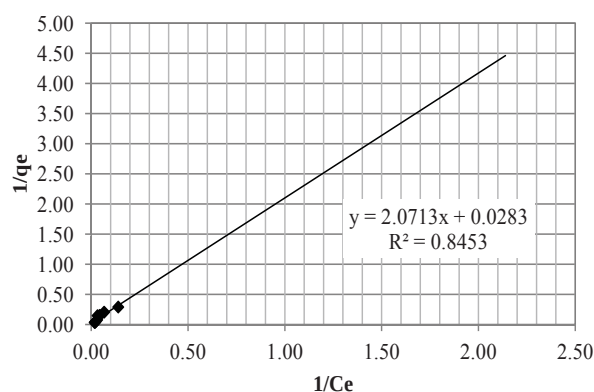
همچنین مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه رنگ، افزایش می‌یابد. غلظت رنگزا از مقدار ۲۵ mg/l تا ۱۰۰ راندمان حذف روند صعودی داشته و به حدود ۹۳/۲۵ درصد می‌رسد و در ادامه با افزایش غلظت ماده رنگزا در محلول کارایی فرایند کاهش می‌یابد و به ۸۵/۴۵ درصد می‌رسد.

#### ایزوترم تعادلی

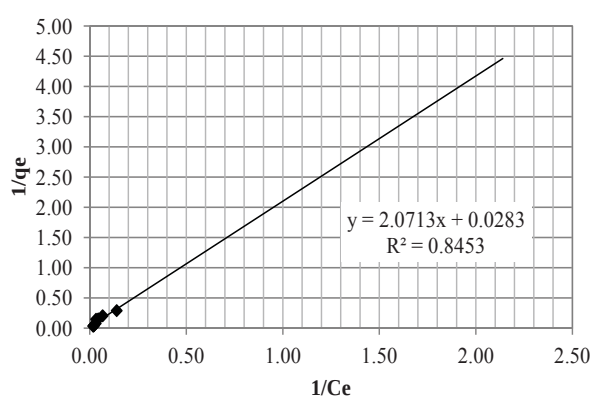
اطلاعات جذب با ۲ نوع مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر آنالیز شد. پارامترهای تئوری مدلها همراه با ضریب رگرسیون در جدول ۲ و نمودارهای ۵ و ۶ لیست شده است. با توجه به مقدار رگرسیون ( $R^2$ ) هر یک از ایزوترمها، مشخص می‌شود که مدل فروندلیچ ( $R^2 = 0.85$ ) بیشترین مقدار را داشته و بهترین مدل در جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط جاذب مورد مطالعه می‌باشد.

جدول ۲- ضرایب پارامترهای مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر

| ایزوترم لانگمویر |                          |                        | ایزوترم فروندلیچ |        |       | دما ( $^{\circ}\text{C}$ ) | نوع جاذب         |
|------------------|--------------------------|------------------------|------------------|--------|-------|----------------------------|------------------|
| $R^2$            | $Q_m (\text{L mg}^{-1})$ | $K_L (\text{Lg}^{-1})$ | $R^2$            | $n$    | $K_f$ |                            |                  |
| ۰/۸۴             | ۲۸/۲                     | ۰/۰۳                   | ۰/۸۵             | ۱/۱۶۰۳ | ۱     | ۲۲±۲                       | خاکستر پوست گردو |



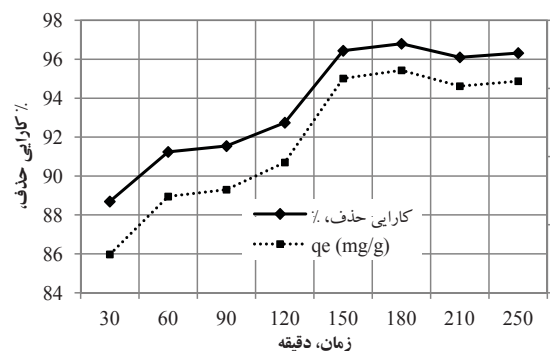
نمودار ۶- ایزوترم فروندلیچ برای حذف رنگ MB



نمودار ۵- ایزوترم لانگمویر برای حذف رنگ MB

#### تاثیر زمان تماس

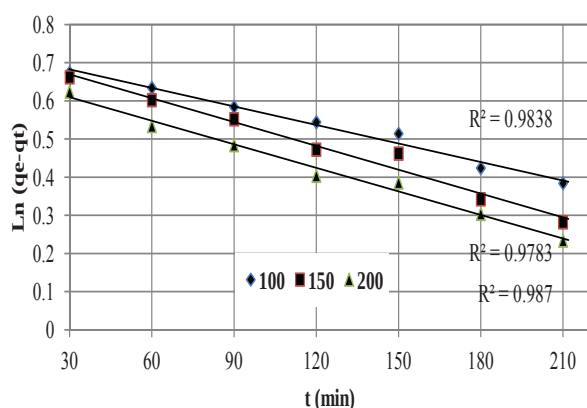
زمان تماس و اکشن بین جاذب و رنگزا یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی بود. نتایج نشان دادند که با افزایش زمان تماس، مقدار رنگ باقیمانده در محلول نیز کاهش می‌یابد بطوری که در زمان ۱۵۰ دقیقه به بالاترین مقدار حذف (۹۶/۴۴ درصد) می‌رسد و پس از آن راندمان فرایند تقریباً به حالت تعادل می‌رسد.



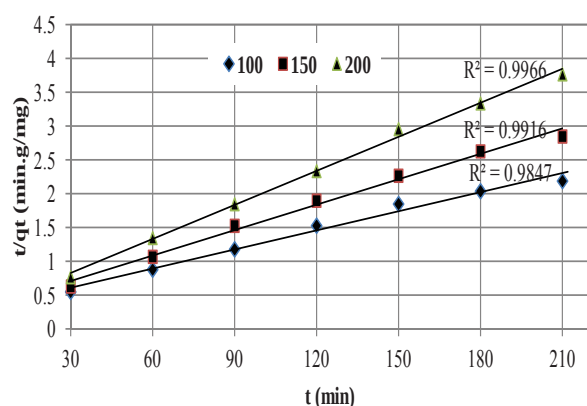
نمودار ۳- اثر زمان تماس در حذف رنگزای MB (غلظت رنگزا ۱۰۰ mg/l، pH برابر ۱۰، دوز جاذب ۳ g/l)

#### تاثیر غلظت اولیه رنگزا

تاثیر غلظتهای اولیه رنگ متیلن بلو در نمودار ۴ آورده شده است. با توجه به نمودار می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت اولیه رنگ در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه، دوز جاذب ۳ g/l و pH برابر ۱۰، کارایی حذف رنگ ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد.



نمودار ۷- سینتیک شبه درجه اول برای جذب رنگزای متیلن بلو



نمودار ۸- سینتیک شبه درجه دوم برای جذب رنگزای متیلن بلو

جدول ۳- ضرایب سینتیک جذب برای حذف رنگ MB در غلظتهای مختلف رنگزا

| شبه درجه دوم   |                |                   | شبه درجه اول   |                |                   | q <sub>e(Exp)</sub> | غلظت رنگزا<br>(mg/l) |
|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| R <sup>2</sup> | K <sub>2</sub> | q <sub>e(5)</sub> | R <sup>2</sup> | K <sub>1</sub> | q <sub>e(5)</sub> |                     |                      |
| ۰/۹۹۶          | ۰/۰۱۵          | ۲۲/۶۲             | ۰/۹۸۳          | ۰/۱۲۴          | ۱۰/۳۱             | ۱۵/۶۸               | ۱۰۰                  |
| ۰/۹۹۱          | ۰/۰۲۴          | ۱۹/۶۸             | ۰/۹۷۸          | ۰/۱۱           | ۱۶/۴۶             | ۱۸/۸۷               | ۱۵۰                  |
| ۰/۹۸۴          | ۰/۰۷           | ۱۲/۸۵             | ۰/۹۸۷          | ۰/۱۴۲          | ۱۸/۱۱             | ۲۴/۰۵               | ۲۰۰                  |

با افزایش pH رفتار یکسانی از این نتیجه در مطالعات دیگر نیز مشاهده گردید.

در مطالعه‌ای که Kushwaha و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی کربن فعال حاصل از زائدات کشاورزی بر روی حذف رنگ (متیلن بلو و سبز) از محلولهای آبی انجام دادند، مشخص شد که با افزایش pH کارایی حذف افزایش می‌یابد [۲۲].

همچنین در مطالعه دیگری که توسط Pavan و همکاران انجام شد نیز مشاهده گردید که با افزایش pH تا حدود ۱۲، راندمان فرایند تا ۹۶ درصد افزایش می‌یابد [۱۰].

### سینتیک جذب (شبه درجه اول و دوم)

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. در مدل شبه درجه اول سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده در زمان بطور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه اول در معادله ۵ نشان داده شده است:

معادله (۵):

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$$

رابطه خطی مدل شبه درجه دوم نیز در معادله ۶ آمده است:

معادله (۶):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در این معادلات، q<sub>e</sub> برابر مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (g/mg)، q<sub>t</sub> مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (mg/g)، k<sub>1</sub> و k<sub>2</sub> ثابتهای سرعت تعادلی سینتیک درجه اول و دوم می‌باشد. مقادیر بدست آمده برای این دو مدل در نمودارهای ۷ و ۸ و جدول ۳ در شرایط ثابت (دمای ۲۰ ± ۲ °C، pH برابر ۱۰، دوز جاذب ۳ g/l) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که مدل شبه درجه دوم برای این فرایند با بالاترین ضریب همبستگی، معتبرتر می‌باشد.

### بحث

یافته‌های حاصل از آزمایشات نشان داد که با تغییرات در میزان pH از ۲ تا ۱۳، کارایی فرایند افزایش می‌یابد بطوری که در pH برابر ۱۰ بالاترین راندمان (۸۵/۲۶٪) حاصل شد. این را می‌توان با در نظر گرفتن کشش الکترواستاتیکی موجود بین شارهای منفی سطح گسترده‌ای از جاذب توضیح داد که منجر به جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو می‌شود. به عبارت دیگر با افزایش pH سطح یون H<sup>+</sup> موجود در محلول کاهش همچنین یون OH<sup>-</sup> افزایش خواهد یافت و به موجب آن میزان یونهای مثبت بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد [۹، ۱۲].

نشان داد که با افزایش غلظت رنگزای اولیه، میزان حذف رنگ ابتدا افزایش و به تدریج کاهش یافت. ابتدا در شرایط ثابت (مقدار جاذب و زمان تماس ثابت) با افزایش غلظت رنگ از ۲۵ mg/l تا ۱۰۰ میزان حذف نیز افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر در غلظت رنگ اولیه کارایی فرایند نیز کاهش می‌یابد. این موضوع ممکن است ناشی از این حقیقت باشد که در غلظتهای کم ماده رنگزا، مولکولهای ماده رنگی به سرعت روی سطح جاذب، جذب شده و با افزایش در غلظت اولیه رنگ منجر به اشباع شدن سطح جاذب در زمان کوتاه شده و یا به دلیل دافعه ایجاد شده بین مولکولهای رنگزا می‌باشد، در نتیجه میزان جذب را کاهش می‌دهد [۲۲، ۱۱]. در مطالعه ای که توسط Entezari و همکاران بر روی حذف سریع و موثر راکتیو بلک ۵ با روش ترکیبی اولتراسوند و جذب انجام گرفته، نشان داده شده است که با افزایش غلظت رنگ، کارایی حذف کاهش می‌یابد که بدلیل تعداد جایگاههای ثابت بر روی یک مقدار مشخص از جاذب ذکر شده است [۴]. در مطالعه دیگر Khattri و همکارانش نشان دادند که جذب سبز ملاکیت بر روی خاک اره، با افزایش غلظت رنگ راندمان حذف کاهش می‌یابد [۱۶].

ایزوترمهای جذب، جزء مولکولهای جاذب در شرایط تعادلی بین فاز مایع و جامد را نشان می‌دهند. اساس ایزوترمها در توصیف رفتارهای جزء جذب شونده و جاذب و همچنین ارائه مهمترین طرح از نوع جذب می‌باشد [۱۵]. در مدل لانگمویر، یک لایه از مولکولهای ماده حل شده، جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر فرض می‌شوند و در مدل فروندلیچ، مناطق موجود روی سطح جسم جاذب، یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند [۱۱]. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که ضریب همبستگی معادله ایزوترمی فروندلیچ در حد نسبتاً بالایی (۰/۸۵) قرار دارد. بنابراین می‌توان گفت که حذف رنگ متیلن بلو بصورت چند لایه و از معادله ایزوترمی فروندلیچ پیروی می‌کند. در مطالعه Gulnaz و همکاران جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی جاذب استخراج شده از پوست سیب زمینی با ایزوترم مدل لانگمویر تطابق داشته است [۱۱]. همچنین معادلات سینتیک جذب برای هر سه غلظت مورد مطالعه، نشان داد که جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو بر روی کربن فعال مورد آزمایش، از معادله شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. گزارشات مشابهی در مطالعات دیگران آورده شده است [۱۹، ۱۵].

بر خلاف این نتایج در مطالعه‌ای که توسط Kamal Amin با جاذب تهیه شده از باگاس بر روی رفتار جذب رنگ انجام شد، مشاهده می‌شود که با افزایش در pH تا ۹ میزان حذف نیز کاهش یافته و به حدود ۵۱ درصد می‌رسد [۸]. در مطالعه دیگر توسط Siddique که بر روی حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ انجام شد، چنین نتیجه‌ای مشاهده شد [۱۹]. دلیل مخالف بودن آن با نتایج این مطالعه را می‌توان به ساختار رنگ و نوع جاذب مرتبط دانست. این واقعیت در مورد افزایش راندمان با افزایش pH محلولهای رنگی با پایه کاتیونی در رابطه ۱ و ۲ آمده است [۲۳]:



در این مطالعه با افزایش در میزان جاذب، کارایی فرایند بطور چشمگیری افزایش یافته و از ۵۸ درصد به حدود ۹۴ درصد در مدت زمان واکنش رسید. در بیان توصیف این واقعیت می‌توان اظهار داشت که با افزایش مقدار جاذب در شرایط برابر، مکانهای فعال و در دسترس برای فعل و انفعالات بین جاذب-جزء جذب شونده (رنگ) از محلول افزایش می‌یابد و در همین راستا ظرفیت جذب توسط خاکسترکربن فعال حاصل از پوست گردو کاهش می‌یابد [۱۷]. این روند در مطالعه Gong و همکاران در حذف رنگ کاتیونی توسط پودر پوست بادام زمینی از فاضلاب سنتتیک، هم ذکر شده است [۳]. همچنین نتایج مطالعات دیگری از یافته‌های این مطالعه تبعیت می‌کند [۸، ۱۴، ۱۰، ۲۴].

زمان تماس واکنش پارامتر موثر در تعیین عملکرد فرایند می‌باشد، بر همین اساس نتایج حاصل از سنجش این پارامتر نشان داد که مقدار رنگ باقیمانده در محلول کاهش و ظرفیت جذب، افزایش می‌یابد. بالاترین مقدار حذف رنگ متیلن بلو از محلولهای آبی در زمان کمتر از ۲/۵ ساعت بدست آمد اما پس از گذشت این زمان، کارایی فرایند تغییر چندانی نکرده و می‌توان آن را حالت تعادل دانست که نتیجه کاهش سایتهای فعال با گذشت زمان می‌باشد. بطور کلی ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس افزایش و در یک زمان مشخص ثابت می‌ماند و از آن زمان به بعد رنگ موجود در محلول حذف نمی‌شود. در این حالت مقدار رنگ جذب شده با مقدار واجذب شده در حالت تعادل قرار دارد [۲۵، ۱۴]. یافته‌های این مطالعه، با مطالعات مشابه انجام شده، مطابقت دارد [۲۶، ۲۰]. نتایج تاثیر غلظتهای اولیه رنگ متیلن بلو بر کارایی حذف،

### نتیجه گیری

این تحقیق نشان داد که خاکستر تهیه شده از پوست گردو می‌تواند یک جاذب موثر در حذف رنگزای متیلن بلو از پسابهای نساجی باشد. ۳ g/l خاکستر مورد مطالعه به عنوان مقدار بهینه جاذب در این مطالعه در شرایط ۱۵۰ mg/l رنگزا، دمای ۲۲±۲ درجه سانتی گراد، مدت زمان ۱۵۰ دقیقه و سرعت همزن ۱۵۰ rpm در نظر گرفته شد. در این شرایط بیشترین راندمان حذف برابر ۹۳/۲۵ درصد بود. نتایج بیانگر این مطلب می‌باشد

که مدل شبه درجه دوم برای چنین فرایند جذبی مناسب بوده و از مدل جذبی چند لایه‌ی فروندلیچ تبعیت می‌کند. در این بررسی کارایی فرایند با دوز جاذب، زمان تماس و میزان pH رابطه مستقیم و با غلظت رنگزا رابطه معکوس داشت. در کل میتوان نتیجه گرفت که خاکستر حاصل از پوست گردو (که یکی از زائدات کشاورزی حال حاضر می‌باشد) می‌تواند به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان قیمت در حذف رنگزای متیلن بلو از پسابهای نساجی بکار رود.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان به انجام رسیده است. همچنین نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از ریاست محترم دانشگاه، مسئولین محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی زاهدان و کارشناسان محترم آزمایشگاه دانشکده بهداشت زاهدان، کمال قدردانی و سپاس را نمایند.

### REFERENCES

1. Kaur S, Singh V. TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;141(1):230-6.
2. Nadi H, Alizadeh M, AhmadAbadi M, Yari A, Hashemi S. Removal of Reactive Dyes (Green, Orange, and Yellow) from Aqueous Solutions by Peanut Shell Powder as a Natural Adsorbent. *Arch Hyg Sci*. 2012;1(2):41-7.
3. Gong R, Li M, Yang C, Sun Y, Chen J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;121(1-3):247-50.
4. M.H EZ-H, N A. Fast and efficient removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by a combined method of ultrasound and sorption process. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007;(15): 433-7.
5. Gómez V, Larrechi MS, Callao MP. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*. 2007;69(7):1151-8.
6. Özcan A, Ömeroğlu Ç, Erdoğan Y, Özcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;140(1-2):173-9.
7. Zhu M-X, Lee L, Wang H-H, Wang Z. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;149(3):735-41.
8. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 2008;223(1-3):152-61.
9. Río AId, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products. *Desalination*. 2011;273(2-3):428-35.
10. Pavan FA, Mazzocato AC, Gushikem Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*. 2008;99(8):3162-5.

11. O GA, S K. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Chemical Engineering Journal*. 2011;174(2–3):579-85.
12. Fanchiang J-M, Tseng D-H. Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*. 2009;77(2):214-21.
13. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;99(0):102-9.
14. Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1–3):52-62.
15. Caner N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1–3):279-84.
16. Khattri SD, Singh MK. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1–3):1089-94.
17. Mahmoud MS, Farah JY, Farrag TE. Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2013;22:211-6.
18. Gil A, Assis FCC, Albeniz S, Korili SA. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(3):1032-40.
19. Siddique M, Farooq R, Khalid A, Farooq A, Mahmood Q, Farooq U, et al. Thermal-pressure-mediated hydrolysis of Reactive Blue 19 dye. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(2–3):1007-12.
20. Sohrabnezhad S, Pourahmad A. Comparison of absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite. *Desalination*. 2010;256(1–3):84-9.
21. N KH. Hazardous Organic Pollutants in , Colored Wastewaters. Nova Science Publishers NY. 2008;5:28-41.
22. Kushwaha AK, Gupta N, Chattopadhyaya MC. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2011;1(2):15-26.
23. Santhi T, Manonmani S, Vasanthi VS, Chang YT. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011;1(1):32-46.
24. Janos P, Coskun S, Pilařová V, Rejnek J. Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresource Technology*. 2009;100(3):1450-3.
25. Ponnusami V, Krithika V, Madhuram R, Srivastava S N. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;142(1-2):397-403.
26. Gök Ö, Özcan AS, Özcan A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*. 2010;256(17):5439-43.

## Equilibrium and synthetic studies of methylene blue dye removal using ash of walnut shell

Hossein Jafari Mansoorian<sup>\*1</sup>, Amir Hossein Mahvi<sup>2</sup>, Ferdos Kord Mostafapoor<sup>3</sup>, Mostafa Alizadeh<sup>4</sup>

1. Instructor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2. Assistant professor, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Assistant professor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

4. MSc Student of Environmental Health, student's scientific research center of University of Medical Sciences Zahedan, Zahedan, Iran

### ABSTRACT

**Background and Aims:** Wastewater treatment and color removal is always one of the most important measures to control pollution from industrial effluents especially in the textile and dyeing industry. This industry is one of the largest producers of organic compounds and color. For this reason, their treatment conditions are complicated and difficult. This study investigates the efficacy of ash produced from walnut shell as a natural adsorbent in color removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions in the experimental condition.

**Materials and Methods:** At present study, effect of various operating parameters such as pH (2-13), reaction time (30-250 min), amount of adsorbent dosage (0.2-5 g/l) and initial concentration of dye (25-250 mg/l) on color removal from synthetic wastewater were studied. Also the adsorption behavior of dyes by isotherms of Freundlich and Langmuir and synthetic of adsorption were conducted using excel program and regression coefficient.

**Results:** Maximum removal efficiency of methylene blue (93.25%) were achieved at optimal pH 10, reaction time 150 min, adsorbent dosage 3 g/l and initial dye concentration 100 mg/l. Data of this study was fitted with Langmuir and Freundlich isotherms and more fitted with Freundlich ( $R=0.8500$ ). Also, kinetic adsorption study showed that for initial dye concentrations 100, 150 and 200 mg/l, pseudo-second order kinetic is more favorable ( $R^2=0.9900$ ).

**Conclusion:** More than 90% removal efficiency for MB dye showed that this adsorbent is an effective natural compound and also inexpensive for treatment processes. Hence, using this technique and process was recommended for dye pollutants removal from aqueous environments.

**Key words:** Walnut, methylene blue dye, adsorption kinetics, equilibrium isotherm

### \*Corresponding Author:

Instructor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

**Fax:** +985413425837

**Email:** h.mansoorian@yahoo.com

**Received:** 15 Dec. 2013

**Accepted:** 1 Feb. 2014