

## بررسی کارایی جاذب هسته و میوه زیتون تلخ در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک

علی اصغر نجف پور<sup>۱</sup>، مجتبی داوودی<sup>۲</sup>، علی اکبر دهقان<sup>۳</sup>، سپیده بختی<sup>۴\*</sup>، شیوا قادری فر<sup>۴</sup>، الهه احمدی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشیار، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران  
 ۲- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران  
 ۳- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران  
 ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** رنگ‌ها جزء مهم‌ترین آلاینده‌های مصنوعی فاضلاب صنایع نساجی محسوب می‌شوند که سمی، سرطان‌زا، جهش‌زا و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی هستند. هسته و میوه زیتون تلخ از جاذب‌های طبیعی ارزان قیمتی است که جایگاه مهمی را در تصفیه پساب نساجی پیدا کرده است. این مطالعه با هدف تعیین کارایی جاذب هسته و میوه زیتون تلخ در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک انجام گردید.

**روش‌ها:** در این مطالعه جهت تعیین مشخصات ساختاری جاذب از طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و اسکن میکروسکوپی الکترون (SEM) استفاده شده است. اثر پارامترهای مختلف از قبیل غلظت اولیه رنگ (۱۰-۱۰۰ mg/l)، مقدار جاذب (۱/۱-۱/۱۰ g/l)، زمان تماس (۶۰-۱۰۰ دقیقه) و pH (۴-۱۰) بر میزان حذف رنگ مورد مطالعه قرار گرفت و نهایتاً سینتیک و ایزوترم جذب رنگ توسط جاذب نیز بررسی گردید. غلظت رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis در طول موج ۶۶۵ نانومتر تعیین گردید.

**نتایج:** ماکزیمم حذف رنگ در شرایط غلظت رنگ ۳۲/۵ mg/l، دوز جاذب ۸/۵ g/l، زمان تماس ۴۵ دقیقه و pH ۸/۵ به میزان ۸۵ درصد حاصل شد. غلظت اولیه رنگ بیشترین تاثیر را بر میزان حذف داشت ( $P=۰/۰۰۰۱$ ). نتایج نشان داد که سینتیک فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم ( $R^2=۰/۹۵-۰/۹۹$ ) و داده‌های تعادلی از مدل ایزوترمی لانگمویر ( $R^2=۰/۹۸$ ) پیروی می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** هسته و میوه زیتون تلخ توانایی حذف رنگ متیلن بلو را دارا است. pH بهینه حذف این رنگ توسط این جاذب در محدوده قلیایی می‌باشد و اکثر فاضلاب‌های نساجی دارای pH قلیایی می‌باشد؛ لذا این جاذب، جاذبی مناسب و مقرون به صرفه جهت حذف رنگ از فاضلاب صنایع نساجی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، زیتون تلخ، فاضلاب نساجی، متیلن بلو

\*آدرس نویسنده مسئول: مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد. شماره تماس:

۰۹۳۸۲۳۴۰۸۸۰

آدرس پست الکترونیک: bakhtis921@mums.ac.ir

## مقدمه

صنایع نساجی از صنایع بزرگ مصرف کننده آب بوده که با توجه به نوع فرآیندهای انجام شده، به ازاء هر تن محصول بین ۲۵ تا ۲۵۰ متر مکعب آب مصرف می‌کند (۱). در این صنایع سالیانه بیش از ۱۰۰۰۰ تن مواد رنگی مصرف می‌شود که ۱۰۰۰ تن آن وارد پساب همان صنایع می‌شود (۲). این رنگ‌ها موادی با ساختار پیچیده هستند که در طی رنگرزی و تکمیل پارچه وارد محیط زیست می‌شوند (۱، ۳). ورود فاضلاب صنایع نساجی به منابع آب موجب کاهش نفوذ نور خورشید، کاهش انتقال اکسیژن، اختلال در عملکرد فتوسنتز، شکوفایی جلبک‌ها و در نتیجه اتروفیکاسیون می‌شود (۴-۶).

رنگ‌های نساجی دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی بوده (۷، ۸) و موجب آلرژی پوستی می‌شوند (۷). آلاینده‌های رنگی این صنایع در مقادیر کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر می‌توانند از لحاظ زیبایی شناختی نیز ایجاد مشکل کنند (۷، ۹، ۱۰). برای تصفیه پساب صنایع نساجی می‌توان از روش‌های تصفیه مختلف استفاده کرد که شامل روش‌های تصفیه بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی است (۱۰، ۱۱). به‌رغم کارآمدی لازم، این روش‌ها پیچیده و پرهزینه بوده و از نظر اقتصادی مناسب نمی‌باشند. لذا در سال‌های اخیر کاربرد مواد جاذب طبیعی مانند شلتوک برنج، پوست موز، خاک اره، الیاف خرما، سیوس جو و هسته زیتون جایگاه مهمی در این زمینه پیدا کرده است (۴، ۷، ۱۰).

از مزایای روش جذب می‌توان به قابلیت تبدیل ترکیبات رنگی موجود در پساب به فاز جامد اشاره کرد (۱۲). مواد رنگی به کار رفته شده در صنایع نساجی شامل رنگ‌های اسیدی، قلیایی، راکتیو، دیسپرس، آزو، دی‌آزو، پایه آنتراکینون و رنگ‌های فلزی می‌باشند که متیلن بلو یکی از رنگ‌های کاتیونی (۱) و از رایج‌ترین آن‌ها می‌باشد که در رنگ‌آمیزی موادی از قبیل پنبه، پشم و ابریشم در صنایع نساجی استفاده می‌شود (۱۲). این ماده آروماتیک هتروسیکلیک است که وزن مولکولی آن ۳۱۹/۸۵ می‌باشد (۱۳، ۱۴). بر اثر تماس مستقیم با این ماده آسیب‌های دائمی چشم، احساس سوزش در نقاط در معرض تماس، تهوع و استفراغ، تعریق زیاد، اختلالات ذهنی و متهموگلوبینمی ایجاد می‌نماید (۱۲، ۱۴، ۱۵). در مطالعات متعددی حذف رنگ متیلن بلو توسط خاکستر استخوان (۴) و زائادات چای انجام شده است (۱۶).

گیاه زیتون تلخ، گیاه بومی جنوب شرقی آسیا (پاکستان، هند و هندوچین) می‌باشد. این درخت، درختی مقاوم بوده که می‌تواند آب و هوای کویری و همچنین سرمای شدید را تحمل کند و همچنین به مقدار زیاد در مشهد موجود می‌باشد. هسته زیتون یکی از مواد جاذب ارزان و در عین حال در دسترس می‌باشد. این مطالعه با هدف بررسی کارایی جاذب هسته و میوه زیتون تلخ در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک انجام گردید.

## روش‌ها

این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت مشهد در سال ۱۳۹۴ صورت گرفته است. رنگ متیلن‌بلو مورد استفاده در این مطالعه از شرکت نساجی شادیلون تهیه شد. سایر مواد شیمیایی نیز از شرکت مرک خریداری شد. جهت آماده‌سازی جاذب، ابتدا هسته و میوه زیتون تلخ برای زدودن آلودگی احتمالی شسته شد. بعد از خشک شدن، توسط آسیاب برقی خرد و پس از جوشاندن در اسید سولفوریک ۱/۸ مولار جهت حذف ناخالصی‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت در آون خشک گردید. جهت دانه‌بندی جاذب از الک‌های استاندارد<sup>۱</sup> ASTM با مش ۵۰ استفاده شد (۱۷).

جهت تعیین مشخصات ساختاری جاذب هسته و میوه زیتون تلخ از طیف تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۲</sup> و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> به ترتیب برای شناسایی اجزای تشکیل دهنده جاذب و تعیین مرفولوژی جاذب استفاده شد. به منظور آماده‌سازی محلول‌های رنگی در غلظت‌های معین (۱۰ تا ۱۰۰ mg/l) از محلول استوک استفاده گردید. ۱۰۰ cc محلول رنگی با غلظت و pH مشخص به همراه جرم معینی از جاذب داخل ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. تنظیم pH نمونه‌ها توسط محلول‌های ۰/۱ نرمال سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCL) صورت گرفت. سپس نمونه‌ها برای مدت زمان‌های معینی (۰ تا ۶۰ دقیقه) روی همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰ دور در دقیقه قرار داده شد. پس از اتمام زمان مورد نظر حجم ۱۰ میلی‌لیتر از محلول مورد نظر را با پیپت برداشته و به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ گردید. در این مطالعه تعیین غلظت رنگ باقی‌مانده

<sup>۱</sup> - American Society for Testing and Materials

<sup>۲</sup> - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>۳</sup> - Scanning Electron Microscope

بررسی قرار گرفت. به منظور برآورد سینتیک، مدل‌های گوناگون سینتیکی بررسی گردید. برای بررسی کیفیت برازش داده‌های آزمایش با مدل‌های ایزوترم و سینتیک، از نرم‌افزار Origin Pro استفاده شد. برای بررسی کفایت برازش، از پارامترهای R2 اصلاح شده، SSE و کای‌اسکوئر اصلاح شده استفاده شده است. R2 بالا، SSE و کای‌اسکوئر پایین نشان‌دهنده کیفیت بالاتر برازش است (۱۸، ۱۹).

### نتایج

داده‌های به‌دست آمده با روش آماری آنالیز واریانس در جدول ۱ آمده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، همه پارامترها بجز پارامتر عدم برازش معنی‌دار هستند و بر روی راندمان حذف موثر هستند. مقدار F-value مدل در این پژوهش برابر با ۲۵/۳۸ محاسبه گردیده است. می‌توان نتیجه گرفت که مدل برای راندمان حذف معنی‌دار می‌باشد و فقط کمتر از ۰/۰۱ درصد احتمال وجود دارد که بزرگی F-value مدل ناشی از خطا باشد. در این مطالعه مقدار p-value برای عدم برازش داده‌ها ۳ و ۰/۲۰۲ به‌دست آمد که این مقدار p-value نشان دهنده عدم معناداری برای این آماره می‌باشد که مطلوب است.

جدول ۱- نتایج آنالیز واریانس برای حذف رنگ متیلن‌بلو

سطح معناداری	مقدار F	درجه آزادی	مجموع مربعات	مدل
<۰/۰۰۰۱	۲۵/۳۸	۸	۱۷۸۶۶/۲۶	درجه دوم
<۰/۰۰۰۱	۱۱۳/۳۲	۱	۹۸۵۹/۱۹	غلظت اولیه رنگ
۰/۰۰۰۶	۱۶/۱۲	۱	۱۴۰۲/۳۹	pH
<۰/۰۰۰۱	۲۴/۷۷	۱	۲۱۵۵/۳۵	مقدار جاذب
۰/۰۰۲۸	۱۱/۴۶	۱	۹۹۶/۹۱	زمان تماس
۰/۰۰۱۳	۱۳/۸۷	۱	۱۲۰۷/۰۰	مربع غلظت اولیه رنگ
۰/۰۱۵۶	۶/۹۲	۱	۶۰۲/۰۸	pH مربع
۰/۰۰۰۲	۲۰/۵۶	۱	۱۷۸۹/۰۳	مربع مقدار جاذب
۰/۰۰۳۶	۱۰/۷۰	۱	۹۳۱/۳۱	مربع زمان تماس
۰/۲۰۰۲	۲/۱۷	۱۶	۱۵۹۷/۱۹	عدم برازش
		۵	۲۲۹/۸۷	خطای خالص

با توجه به نتایج آنالیز آماری مدل برازش‌یافته بر پاسخ، مقدار ضریب تعیین مدل ۰/۹۰۶۳ به‌دست آمده که مقدار قابل قبولی است. مقادیر ضریب تعیین تعدیل شده و ضریب تعیین پیش‌بینی شده در این مطالعه به ترتیب برابر با مقادیر ۰/۹۱ و ۰/۸۷ می‌باشد. اختلاف این دو مقدار نباید از ۰/۲ بیشتر باشد و

توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis مدل t80 در طول موج حداکثر ۶۶۵ نانومتر انجام شد. درصد حذف رنگ طبق معادله ۱ محاسبه گردید:

$$\text{dye removal}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

در این معادله پارامترهای C0 و Ct به ترتیب غلظت اولیه رنگ (mg/l) و غلظت رنگ در زمان t (min) می‌باشد.

جهت بررسی آثار اصلی و متقابل فاکتورهای مستقل از قبیل غلظت رنگ، مقدار جاذب، زمان تماس و pH بر فرآیند حذف رنگ متیلن‌بلو از طرح آماری رویه سطح پاسخ<sup>۱</sup> و طرح مرکب مرکزی<sup>۲</sup> استفاده شد. محاسبه پاسخ‌های پیش‌بینی شده برای عوامل مختلف با استفاده از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۷ آنالیز شد. در این آزمایش با استفاده از طرح مرکب مرکزی آزمایشاتی طراحی شد که حداکثر اطلاعات با کمترین تعداد اجرا از طریق توزیع نقاط آزمایشی در محدوده بهینه به‌دست آمده از نتایج پیش‌آزمایش (در سه سطح برای هر متغیر) قابل دسترسی باشد.

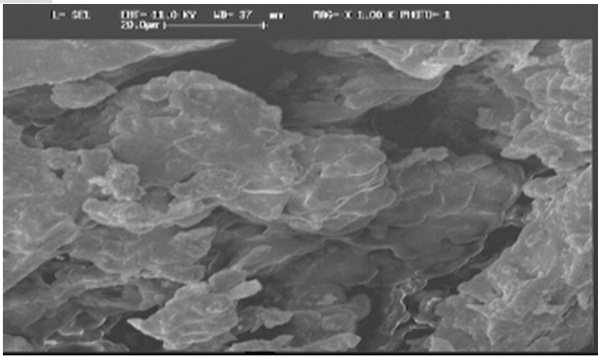
متغیرهای مستقل مطالعه شامل غلظت اولیه رنگ (۱۰ mg/l) تا pH (۴ تا ۱۰)، مقدار جاذب (۰/۱ تا ۱/۱ g/l) و زمان تماس (۰ تا ۶۰ دقیقه) بوده است. داده‌های به‌دست آمده از پاسخ‌های این مدل با استفاده از روش آنالیز واریانس محاسبه گردید. کیفیت برازش معادله مدل چند اسمی با استفاده از ضرایب به‌دست آمده R2 و مقادیر R2 متعادل شده مورد ارزیابی قرار گرفته است تا مناسبیت مدل سنجیده شود. ۰/۰۵ < P به عنوان سطح معنی‌داری در نظر گرفته شد.

به منظور انجام آزمایشات ایزوترم، مقدار ۰/۶ g/l از جاذب طبیعی به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت مشخص اضافه گردید. پس از انتقال محلول‌های رنگی به شیکر و طی زمان تعادل، غلظت رنگ باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis در طول موج ۶۵۵ نانومتر تعیین گردید. از بین ایزوترم‌های گوناگون، ایزوترم لانگمویر و فراندلیچ مورد استفاده قرار گرفت.

برای محاسبه سینتیک جذب مقدار ۰/۶ گرم در لیتر جاذب را در pH برابر ۷ به محلول‌های رنگی با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ اضافه کرده و میزان حذف رنگ متیلن‌بلو در زمان‌های تماس ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه مورد

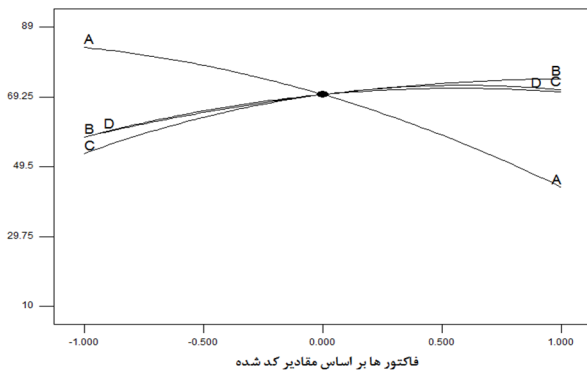
<sup>۱</sup> - RSM=response surface methodology

<sup>۲</sup> - CCD=central composite design



تصویر ۱- عکس SEM از جاذب هسته و میوه زیتون تلخ

در مطالعه حاضر بیشترین میزان حذف رنگ متیلن بلو در  $\text{pH}=8$  رخ می‌دهد. نمودار ۲ نشان‌دهنده تاثیر  $\text{pH}$  بر کارایی حذف می‌باشد. با افزایش  $\text{pH}$  از ۵/۵ تا ۸/۵ در غلظت اولیه رنگ  $55 \text{ mg/l}$ ، مقدار جاذب  $0.6 \text{ g/l}$  و زمان تماس ۳۰ دقیقه میزان حذف رنگ از  $59/42\%$  درصد به  $74/71\%$  درصد و ظرفیت جذب از  $54/11 \text{ mg/g}$  به  $67/98 \text{ mg/g}$  افزایش می‌یابد. با توجه به  $\text{pH}$  سیستم، سطح جاذب ممکن است بار مثبت یا منفی پیدا کند که مستقیماً بر روی واکنش‌های الکترواستاتیکی تاثیر می‌گذارد (۲۳).



نمودار ۲- تغییرات کارایی حذف به عنوان تابعی از مقادیر کدگذاری شده متغیرهای اصلی

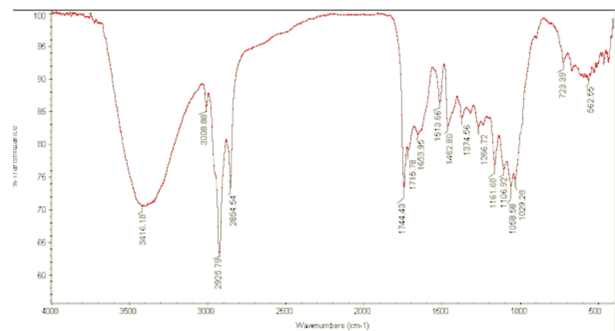
(پارامترهای A, B, C, D به ترتیب غلظت اولیه رنگ،  $\text{pH}$ ، مقدار جاذب و زمان تماس می‌باشد).

در مقادیر پایین  $\text{pH}$  محلول، غلظت بالای یون‌های هیدروژن موجب ترغیب پروتون‌دهی گروه‌های عاملی شده که در نتیجه این امر باعث می‌شود که جاذب‌ها بار مثبت بیشتری را در خود جای دهند که این امر مانع می‌شود که رنگ‌های کاتیونی روی جاذب‌ها جذب شوند. به همین دلیل ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها به میزان زیادی در مقادیر  $\text{pH}$  پایین کاهش می‌یابند. این در حالی است که با افزایش  $\text{pH}$  کنش و واکنش بین جاذب‌ها و مولکول‌های رنگی کاتیونی افزایش یافته در نتیجه ظرفیت جذب سطحی جاذب‌ها و میزان حذف رنگ کاتیونی

همانطور که داده‌ها نشان می‌دهد این اختلاف در این مطالعه از ۰/۲ کمتر بوده؛ در نتیجه داده‌ها با مدل به خوبی برازش دارند. شاخص دقت کافی ۱ که برای مقایسه محدوده مقادیر پیش‌بینی شده در نقاط طراحی با میانگین خطای پیش‌بینی شده می‌باشد،  $17/16$  به دست آمد. این میزان باید حداقل ۴ باشد. در این مطالعه شاخص مذکور از ۴ بالاتر بوده که نشان‌دهنده آن است که مدل هیچ‌گونه خطای معنی‌داری به دلیل تغییرات غیر قابل توصیف ندارد.

### بحث

آنالیز پیک‌های موجود در سطح جاذب هسته و میوه زیتون تلخ در نمودار ۱ آمده است. پیک‌های موجود در طول موج  $1 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3200$  تا  $3600$  مربوط به گروه عاملی  $\text{OH}$  می‌باشد. در این طیف حداکثر طول موج  $3416/18 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد که مربوط به گروه عاملی  $\text{OH}$  می‌باشد. طول موج  $2925/79 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C-H}$ ، طول موج  $1744/43 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C=O}$  (گروه کربونیل)، طول موج  $1513/66 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های  $\text{N-H}$  (خمشی) می‌باشد. همچنین طول موج  $1266/72$  و  $1058/58 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب ناشی از کنش  $\text{C-N}$  و  $\text{C-O}$  می‌باشد. در نهایت طول موج  $562/55 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $\text{Fe-O}$  می‌باشد (۲۰-۲۲).



نمودار ۱- طیف FT-IR جاذب هسته و میوه زیتون تلخ

از اسکن میکروسکوپی الکترون (SEM) برای نمایش مرفولوژی جاذب تهیه شده استفاده شد که تصویر آن در شکل زیر نشان داده شده است. بر اساس تصویر ۱ مشاهده می‌شود که سطح جاذب ناهمگون بوده و دارای سطحی نامنظم و بی‌قاعده است. می‌توان نتیجه گرفت که سطح جاذب جایگاهی مناسب برای جذب مولکول‌های رنگ می‌باشد. تصویر اسکن میکروسکوپی الکترون (SEM) جاذب هسته و میوه زیتون تلخ با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ در تصویر ۱ نشان داده شده است:

<sup>1</sup> - Adequate precision

بادامزمینی) انجام شد، با افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه میزان حذف رنگ به سرعت افزایش می‌یابد (۱۷).

نمودار ۲ تاثیر غلظت اولیه رنگ در میزان حذف رنگ متیلن‌بلو را نشان می‌دهد با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۳۲/۵ mg/l تا ۷۷/۵ در شرایط مقدار جاذب ۰/۶ g/l، pH برابر ۷ و زمان تماس ۳۰ دقیقه میزان حذف رنگ از ۸۵/۳۹ به ۴۴/۸۵ درصد کاهش می‌یابد و ظرفیت جذب از ۵۶/۱۵ mg/g به ۵۰/۲۶ mg/g کاهش می‌یابد. تا غلظت رنگ ۵۰ mg/l میزان ظرفیت جذب افزایش یافته است اما از غلظت ۵۰ mg/l با بالا میزان ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. بیشترین میزان حذف رنگ در غلظت ۳۲/۵ mg/l می‌باشد. کاهش راندمان حذف به علت افزایش غلظت رنگ به این دلیل می‌باشد که تعداد جایگاه‌های جذب بر روی جاذب ثابت است، بنابراین با افزایش غلظت رنگ تعداد جایگاه‌های در دسترس کمتری برای اشغال وجود دارد و در نتیجه راندمان کاهش می‌یابد (۱۷). مطالعه‌ای توسط ناوشا<sup>۴</sup> و همکارانش بر روی حذف رنگ متیلن‌بلو توسط جاذب طبیعی چای صورت گرفته است. با افزایش غلظت رنگ متیلن‌بلو از ۵۰ mg/l به ۵۰۰، میزان حذف رنگ از ۹۰/۴ درصد به ۶۲/۳ درصد کاهش می‌یابد (۱۶).

بر اساس جدول ۲ نتایج آزمایش نشان می‌دهد که میزان  $R^2$  ایزوترم لانگمویر از ایزوترم فراندلیچ بزرگتر می‌باشد که بیانگر این موضوع می‌باشد که جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. در مطالعه‌ای که توسط هانگ‌ونگ<sup>۵</sup> و همکارانش بر روی حذف رنگ متیلن‌بلو توسط الیاف نارگیل انجام شد نتایج نشان داد که حذف با ایزوترم لانگمویر تطابق دارد (۲۵). این امر نشان دهنده این موضوع می‌باشد که جذب سطحی مولکول‌های رنگ متیلن‌بلو در سطح تک لایه بر روی جاذب صورت گرفته است و مکان‌های جذب بر روی جاذب به صورت یکنواخت قرار دارد (۱۶).

جدول ۲- ضرایب ایزوترمی لانگمویر و فراندلیچ

ضرایب ایزوترم‌های جذب	
ایزوترم لانگمویر	ایزوترم فراندلیچ
B	n
۰/۱۵	۲/۹۷
qm(μg/g)	K
۸۰/۰۱	۱۹/۷۱
$R^2$	$R^2$
۰/۹۸	۰/۹۶

افزایش می‌یابد (۱۲). در مطالعه انجام شده توسط لی‌ژاوو<sup>۱</sup> بر روی زائدات هلو جهت حذف رنگ متیلن‌بلو، با افزایش pH از ۳ به ۱۰، میزان حذف و ظرفیت جذب رنگ افزایش می‌یابد (۲۴). نمودار ۲ تاثیر مقدار جاذب در میزان حذف رنگ متیلن‌بلو نشان می‌دهد. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۳۵ g/l تا ۰/۸۵ در غلظت اولیه رنگ ۵۵ mg/l، pH برابر ۶/۶۴ و زمان تماس ۳۰ دقیقه میزان حذف رنگ متیلن‌بلو از ۵۴/۲۰ درصد به ۷۳/۱۵ درصد افزایش یافته است. این در حالی است که ظرفیت جذب از ۷۰/۵۰ mg/g به ۵۳/۰۲ mg/g کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب میزان رنگ جذب شده در واحد جرم کاهش می‌یابد که این امر به علت اشباع شدن نقاط فعال در جذب رنگ متیلن‌بلو می‌باشد و در نتیجه میزان جذب رنگ متیلن‌بلو در واحد مقدار جاذب کاهش می‌یابد (۷). یکی از دلایل کاهش ظرفیت جذب، افزایش مقدار جاذب بیش از مقدار بهینه می‌باشد که این امر موجب می‌شود تا احتمال برخورد ماده جذب شونده با جاذب کاهش یابد (۲۲). مطالعه‌ای توسط حسن<sup>۲</sup> بر روی حذف رنگ متیلن‌بلو توسط ساقه گیاه *Haloxylon Recurvum* انجام شده است. طبق این مطالعه در مقدار جاذب ۱ g/l تا ۲ میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد و از مقدار جاذب ۲ g/l به بعد مقدار حذف مقدری کاهش پیدا می‌کند (۱۴).

نمودار ۲ تاثیر زمان تماس در میزان حذف رنگ متیلن‌بلو را نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس از ۱۵ تا ۴۵ دقیقه، در غلظت اولیه رنگ ۵۵ mg/l، pH برابر ۶/۶۴ و مقدار جاذب ۰/۶ g/l میزان حذف رنگ متیلن‌بلو از ۵۹/۴۸ درصد به ۷۲/۳۷ درصد افزایش می‌یابد. همچنین ظرفیت جذب از ۵۴/۰۸ mg/g به ۶۵/۹۲ mg/g افزایش می‌یابد. افزایش میزان حذف رنگ با افزایش زمان تماس به علت افزایش احتمال برخورد مولکول‌های رنگ متیلن‌بلو با سطح جاذب می‌باشد. ظرفیت جذب به علت اینکه سطوح جاذب در زمان‌های اولیه خالی می‌باشد به سرعت افزایش می‌یابد اما بعد از گذشت مدت زمان این روند به علت پر شدن این سطوح کمتر می‌شود و همچنین بعد از مدت زمانی به علت کاهش غلظت رنگ متیلن‌بلو ظرفیت جذب نیز کاهش اندکی می‌یابد (۲۴). در مطالعه رامالینگام<sup>۳</sup> که بر روی حذف رنگ متیلن‌بلو توسط زائدات کشاورزی (پوسته

1 - Li Zhou

2 - Hassan

3 - Ramalingam

4 - Nasuha

5 - Huang Weng

طبق جدول شماره ۳ مقدار  $n$  در معادله فراندلیچ بزرگتر از یک (بین ۱ تا ۱۰) می‌باشد که نشانه مناسب بودن جاذب هسته و میوه زیتون تلخ به عنوان جاذب می‌باشد.

با توجه به جدول ۳ برای غلظت‌های مختلف، ضریب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم از ضرایب همبستگی برای مدل سینتیکی شبه درجه اول بیشتر می‌باشد.

جدول ۳- ثابت های سینتیکی

سینتیک‌های جذب							
ثابت‌های سینتیکی شبه درجه دوم				ثابت‌های سینتیکی شبه درجه اول			
$R^2$	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	ضریب $K_2$	غلظت اولیه رنگ	$R^2$	$q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )	ضریب $K_1$	غلظت اولیه رنگ
۰/۹۹	۱۵/۸۳	۰/۰۲	۵	۰/۹۷	۱۴/۲۳	۰/۲۲	۱۰
۰/۹۸	۳۴/۰۳	۰/۰۰۷	۱۰	۰/۹۵	۲۹/۷۵	۰/۱۸	۲۵
۰/۹۵	۶۶/۹۸	۰/۰۰۱	۲۵	۰/۹۳	۵۳/۸۲	۰/۰۸	۵۰
۰/۹۹	۷۲/۴۰	۰/۰۰۲	۵۰	۰/۹۷	۶۱/۴۹	۰/۱۳	۷۵
۰/۹۹	۸۳/۹۱	۰/۰۰۱	۱۰۰	۰/۹۸	۶۹/۷۴	۰/۱۱	۱۰۰

و میوه زیتون تلخ نشان داد که جذب از نظر درجه واکنش از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند و داده‌ها از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. در این مطالعه کارایی جاذب هسته و میوه زیتون تلخ به عنوان یک جاذب طبیعی جدید در دسترس و ارزان در حذف رنگ‌های ناساجی ارزیابی شد و نتایج نشان داد که این جاذب قادر به حذف مطلوب این گونه‌های آلاینده از محلول‌های آبی می‌باشد.

#### تشکر و قدردانی

این مطالعه حاصل طرح پژوهشی است که توسط دانشکده بهداشت مشهد به شماره ۹۲۲۷۱۷ مورد تصویب قرار گرفته است. بدین‌وسیله از حمایت صمیمانه معاونت محترم پژوهشی آن دانشکده و کسانی که در انجام این پژوهش کمک نمودند تشکر و قدردانی می‌گردد.

می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. این امر نشان می‌دهد که بیشترین عامل حذف آلاینده توسط جاذب، فرآیند شیمیایی می‌باشد. در مطالعه انجام شده توسط کاویتها<sup>۱</sup> و همکارانش حذف رنگ متیلن‌بلو توسط زائدات میوه از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند (۲۶).

#### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو با افزایش مقدار pH، افزایش مقدار جاذب، افزایش زمان تماس و کاهش غلظت اولیه رنگ، افزایش می‌یابد. همچنین ظرفیت تعادلی جذب با افزایش مقدار pH، کاهش مقدار جاذب، افزایش زمان تماس و کاهش غلظت اولیه رنگ افزایش می‌یابد. بررسی داده‌های جذب رنگ متیلن‌بلو بر هسته



## References

- 1- Ehrampoosh M, Moussavi S, Ghaneian M, Rahimi S, Fallah Zh. A Comparison Between Tubular And Batch Reactors In Removal Of Methylene Blue Dye From Simulated Textile Wastewater Using Tio<sub>2</sub>/Uv-C Photocatalytic Process. *Toloo-e-behdasht urnal*. 2010;9(1):1-9. [In Persian]
- 2- Rezaee-Mofrad MR, Miranzadeh MB, Pourgholi M, Akbari H, Dehghani R. Evaluating the efficiency of advanced oxidation methods on dye removal from textile wastewater. *Feyz Journals Of Kashan University Of Medical Sciences*. 2013;17(1):32-39. [In Persian]
- 3- El Haddad M, Slimani R, Mamouni R, ElAntri S, Lazar S. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 2013;14(1):51-9.
- 4- Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):104-13. [In Persian]
- 5- Ghanbarian M, Mahvi AH, Nabizadeh R, Saeedniya S. A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process. *J of Water and Wastewater*. 2008;69(1):45-51. [In Persian]
- 6- Can O, Bayramoglu M, Kobya M. Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Industrial & engineering chemistry research*. 2003;42(14):3391-6.
- 7- Ghaneian M, Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Momtaz M. Study of eggshell performance as a natural sorbent for the removal of reactive red 198 dye from aqueous solution. *toloo-e-behdasht journal*. 2011;10(1):70-81. [In Persian]
- 8- Ertaş M, Acemioğlu B, Alma MH, Usta M. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Cotton Stalk: As a Bioadsorbent. *Journal Of Hazardous Materials*. 2010;183(1):421-7.
- 9- Gholami M, Mohammadi H, Mirhosseini S, Ameri A, Javadi Z. Evaluation of powdered-activated carbon treatment (PACT) process in textile dye removal. *ZUMS Journal*. 2007;15(61):59-70. [In Persian]
- 10- Gholami H, Gholami M, Gholizadeh A, Rastegar A. Use of orange peel ash for removal of direct black 22 dye from aqueous environments. *journal of north khorasan university of medical sciences*. 2012;4(1):45-56. [In Persian]
- 11- Jafarzadeh N, Daneshvar N. Treatment of textile wastewater containing basic dyes by electrocoagulation process. *J of Water and Wastewater*. 2006;57:22-9. [In Persian]
- 12- Bazrafshan E, Kord Mostafapour F. Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica. *J of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2012;4:523-32. [In Persian]
- 13- Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using ZnO nano-particles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(3):188-95. [In Persian]
- 14- Hassan W, Farooq U, Ahmad M, Athar M, Khan MA. Potential biosorbent, *Haloxylon recurvum* plant stems, for the removal of methylene blue dye. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013.
- 15- Li Z, Chang P-H, Jiang W-T, Jean J-S, Hong H. Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(3):1193-1200.
- 16- Nasuha N, Hameed B, Din ATM. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1):126-32.
- 17- Subramaniam R, Ponnusamy SK. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: optimization by response surface

methodology. *Water Resources And Industry*. 2015;11:64-70.

18- Ai L, Li M, Li L. Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011;56(8):3475-83.

19- Salaryan P, Mokari F, Mohammadnia MS, Khalilpour M. The Survey of Linear and non-Linear Methods of Pseudo-Second Order Kinetic in Adsorption of Co (II) from Aqueous Solutions. 2014;1:130-134. [In Persian]

20- Khorramfar S, Mahmoodi N, Arami M, Gharanjig K. Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: Adsorption isotherm and kinetics study *J Color Sci Tech*. 2009;3:81-8. [In Persian]

21- Mahmoodi N, Hayati B, Arami M. Isotherm and kinetic studies of dye removal from colored textile wastewater using date seed. *J Color Sci Tech*. 2011;5:325-33. [In Persian]

22- Yousefi Z, Mohammadpour-Tahamtan R-

A, Mashayekh-Salehi A. The efficiency of bivalve mollusk shell in removal of lead [Pb (II)] from aqueous solutions by central composite design model (CCD) and optimization of effective parameters. *J mazand univ med sci* 2014;23(108):54-67. [In Persian]

23- Ofomaja AE, Ho Y-S. Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource technology*. 2008;99(13):5411-7.

24- Zhou L, Huang J, He B, Zhang F, Li H. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. *Carbohydrate polymers*. 2014;101:574-81.

25. Weng C-H, Lin Y-T, Tzeng T-W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of hazardous materials*. 2009;170(1):417-24.

26- Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 2007;98(1):14-21.



## ***Investigation of Melia azedarach core and fruit adsorbent to remove Methylene blue from synthetic wastewater***

Ali Asghar Najafpoor<sup>1</sup>, Mojtaba Davoudi<sup>2</sup>, Ali Akbar Dehghan<sup>3</sup>, Sepideh Bakhti\*<sup>4</sup>, Shiva Ghaderifar<sup>4</sup>, Elahe Ahmadi<sup>4</sup>

1- Associate Professor, Health Sciences Research Center, Department of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Science, Mashhad, Iran

2- Assistant Professor Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran

3- PhD student of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran

4- M.Sc student, Health Sciences Research Center, Department of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Science, Mashhad, Iran

\*Corresponding address: Health Sciences Research Center, Department of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Science, Mashhad, Iran. Tel: 09382240880  
Email address: bakhtis921@mums.ac.ir

### ***Abstract***

**Background & Aim:** Dyes are one of the most important pollutants in textile wastewater that are toxic, carcinogenic, mutagenic and non-biodegradable. Melia azedarach core and fruit are among the inexpensive natural adsorbents that have important place in the treatment of textile wastewater. This study was conducted to determine the efficiency of Melia azedarach core and fruit in removal of Methylene blue from synthetic wastewater.

**Methods:** In this study, structural characteristics of adsorbent were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Scanning electron microscope (SEM). Also the effect of various parameters such as initial dye concentrations (10-100 mg/l), adsorbent dosage (0.1-1.1 g/l), contact time (0-60 min) and solution pH (4-10) on the removal of dye was investigated and at the end, kinetics and adsorption isotherm were also determined. Dye concentration was analyzed by UV/VIS spectrophotometer at wavelength of 665 nm.

**Results:** Maximum removal of dye (85%) was observed in dye concentration of 32.5 mg/l, adsorbent dose of 0.85 g/l, detention time of 45 min and pH=8.5. Initial concentration had the greatest impact on color removal (P=0.0001). The results showed that data were explained acceptably by pseudo second-order model ( $R^2=0.95-0.99$ ) and Langmuir isotherm model ( $R^2=0.98$ ).

**Conclusion:** Melia azedarach core and fruit have the ability to remove methylene blue. Since in this study, the optimum pH was obtained in alkaline range and most textile wastewaters are in this range, it is an appropriate and cost-effective adsorbent to remove dye from the wastewater of textile industries.

**Keywords:** Adsorption; Melia azedarach; Methylene blue; Wastewater textile