

حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک با استفاده از خاکستر استخوان

قادر غنی زاده^۱، قربان عسگری^۲

نویسنده مسئول: همدان، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط asgari2003@yahoo.com

پذیرش: ۸۸/۳/۶

دریافت: ۸۷/۱۱/۱۵

چکیده

زمینه و هدف: رنگ ها، مواد آلی با ساختار پیچیده، غالباً سمی، سرطان زا، جهش زا، غیر قابل تجزیه بیولوژیک و یکی از مهم ترین آلاینده های فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی هستند. این مطالعه با هدف کلی بررسی امکان سنجی استفاده از خاکستر استخوان به عنوان یک جاذب در حذف رنگ متیلن بلو (MB) از فاضلاب سنتتیک انجام شد. اهداف جزئی مطالعه شامل تعیین ایزوترم جذب، تاثیر غلظت اولیه رنگ، دز جاذب، زمان تماس و pH در جذب متیلن بلو با خاکستر استخوان بود.

روش بررسی: در این مطالعه خاکستر استخوان در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از کوره الکتریکی در دمای $800^{\circ}C$ و زمان ۲ ساعت تهیه شد. خرد کردن و دانه بندی خاکسترهای استخوان با استفاده از آسیاب برقی و الک های استاندارد ASTM با اندازه های ۱۰ و ۱۶ مش (۲-۱/۱۸ میلی متر) انجام گرفت. جهت تعیین مشخصات ساختاری خاکستر استخوان از تکنیک های پراکنش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تعیین سطح ویژه آن از تکنیک ایزوترم BET استفاده شد. غلظت رنگ در نمونه های مختلف با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۳ نانومتر اندازه گیری شد.

یافته ها: ساختار خاکستر استخوان تهیه شده در این مطالعه اغلب از هیدروکسی آپاتیت کلسیم تشکیل شده که میزان سطح ویژه آن $14m^2/gr$ است. نتایج مطالعات جذب نشان داد که میزان جذب/حذف رنگ متیلن بلو با افزایش غلظت اولیه رنگ، دز جاذب و با افزایش pH (۵ تا ۱۲) افزایش می یابد. جذب رنگ متیلن بلو بعد از مدت ۲ ساعت به تعادل رسیده و pH بهینه در جذب متیلن بلو با خاکستر استخوان بین ۸/۵ تا ۱۲ است. داده های جذب از مدل ایزوترم جذب فروندلیچ ($R^2 = 0/99$) تبعیت می کنند.

نتیجه گیری: خاکستر استخوان به عنوان یک جاذب ارزان و با امکان آماده سازی در شرایط مختلف می تواند به عنوان یک جاذب در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به این که pH بهینه حذف رنگ با این جاذب در محدوده ۱۲-۸/۵ است و اغلب فاضلاب های نساجی دارای pH قلیایی هستند به نظر می رسد این جاذب می تواند در حذف رنگ از فاضلاب های نساجی مورد استفاده قرار گیرد. واژگان کلیدی: خاکستر استخوان، متیلن بلو، جذب، رنگ، فاضلاب

۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بقیه ا... (عج)

۲- فوق لیسانس بهداشت محیط، عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

مقدمه

میزان تولید رنگ در جهان در حدود یک میلیون تن تخمین زده می شود که در صنایع متعدد نظیر تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی مصرف می شود. مصرف این ترکیبات در فرایندهای صنعتی منجر به تولید حجم زیادی از پساب های رنگی می شود که تصفیه موثر و کارآمد آنها جزو الزامات زیست محیطی است (۱). رنگ ها به دلیل ساختار پیچیده اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده که غالباً سمی، سرطان زا و جهش زا هستند. رنگ از مهم ترین مواد آلوده کننده فاضلاب صنایع نساجی است (۶،۵،۱) زیرا بخش قابل توجهی از رنگ تولیدی در این صنایع مصرف و از طریق فاضلاب وارد محیط زیست می شود که تهدید جدی برای محیط زیست و سلامتی انسان محسوب می شود (۴-۱). مواد رنگی فاضلاب های صنعتی به دلیل سمیت بر روی موجودات آبی، اختلال در کارایی سیستم های متداول تصفیه فاضلاب و زیباشناختی محیط مورد توجه است. زیرا تخلیه فاضلاب های رنگی صنایع (نساجی) در آب های پذیرنده منجر به بروز پدیده اتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب های پذیرنده می شود. به همین دلیل حتی اگر تمام آلاینده های فاضلاب صنایع (نساجی) حذف شوند، رنگ باقی مانده از نظر زیست محیطی بسیار مهم است که به نوع و غلظت رنگ بستگی دارد (۸،۷،۵،۲،۱). از نظر بهداشتی رنگ ها دارای خاصیت سرطان زایی و جهش زایی بوده و می توانند باعث آلرژی و مشکلات پوستی نیز شوند (۸،۹).

حذف رنگ از فاضلاب های صنعتی با روش های گوناگون نظیر انعقاد و لخته سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون و فرایند جذب سطحی امکان پذیر است (۸،۴،۱). در فرایند جذب سطحی از مواد مختلف نظیر گرانول/ پودر کربن فعال، خاک بنتونیت، فسفو هیدرات سلولز، بیومس، زغال کک و خاک چینی استفاده می شود. از میان جاذب های مختلف کربن فعال یکی از موثرترین موادی است که برای جذب رنگ استفاده

می شود. از آنجایی که فرآوری و احیای مجدد کربن فعال گران بوده و در مراحل مختلف احیای بخشی از آن هدر می رود (۴،۱،۱۰،۱۱،۱۲). اغلب محققین به دنبال جاذب های جدید و ارزان بوده و تحقیقات زیادی برای توسعه کاربرد جاذب های کم هزینه در حال انجام است (۱۲ و ۸) از میان این جاذب ها می توان به زغال چوب و هسته زیتون (۶)، پرلیت (۱۳)، هسته هلو (۵)، جامدات بیولوژیکی (۱۱)، سنبل آبی و سبوس گندم (۱۴ و ۲) اشاره کرد. گسترش صنایع، بهبود قوانین و استانداردهای دفع فاضلاب های صنعتی و توسعه کاربرد جاذب ها سبب شده جاذب های جدید، کارآمد و ارزان برای تصفیه / حذف آلاینده ها و رنگ ها مورد توجه قرار گیرد. در سال های اخیر جاذب خاکستر استخوان به دلیل ارزان بودن نسبت به کربن فعال، عدم نیاز به مرحله فعال سازی، مقاومت فیزیکی بالاتر نسبت به کربن فعال، دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز و توانایی حذف انواع مختلف فلزات سنگین کاربرد زیادی پیدا کرده است (۱۵). به دلیل این که خاکستر استخوان در ساختار خود دارای کربن (۷-۸٪) و ترکیبات معدنی به صورت فسفات و کربنات کلسیم (۷۵-۸۰٪) است این خاصیت سبب شده خاکستر استخوان علاوه بر مزایای کربن فعال توانایی حذف طیف وسیعی از آلاینده ها متعدد را داشته باشد (۱۶). به دلیل این که تولید و گسترش کاربرد هر جاذب جدید باید با مطالعات مختلف امکان سنجی و آزمایش های ویژه ای نظیر تعیین ظرفیت جذب مورد تایید قرار گیرد (۵ و ۶) این مطالعه با هدف امکان سنجی استفاده از جاذب خاکستر استخوان در حذف رنگ متیلن بلو انجام شده است. اگرچه این رنگ خطر جدی ندارد اما علل انتخاب رنگ متیلن بلو این است که رنگ مورد نظر به عنوان یک شاخص در زمینه حذف رنگ پذیرفته شده است. بر این اساس اهداف جزئی این مطالعه شامل تعیین ایزوترم های جذب، ظرفیت جذب، تاثیر غلظت، pH و زمان تماس در حذف رنگ متیلن بلو توسط جاذب خاکستر استخوان می باشد.

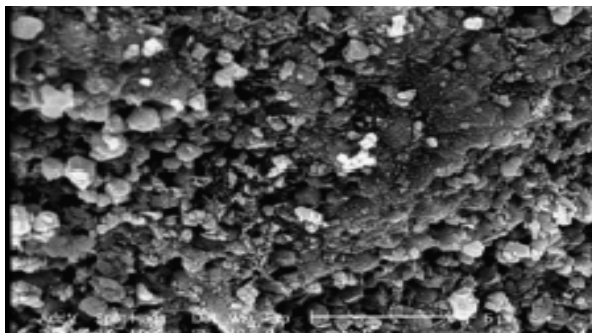
مواد و روش ها

این مطالعه به صورت ناپیوسته و با استفاده از رنگ کاتیونی متیلن بلو با وزن مولکولی ۳۷۳/۹ گرم بر مول و فرمول $(C_{16}H_{18}N_3SCl_2 \cdot 3H_2O)$ محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد. جهت انجام مطالعه ابتدا پودر رنگ مورد نظر به مدت دو ساعت در دمای $110^\circ C$ در فور (آون) قرار داده شد، سپس محلول ذخیره 1000 میلی گرم در لیتر رنگ متیلن بلو $(10^{-5} \times 2/5 \times \text{مول بر لیتر})$ تهیه گردید. سنجش غلظت رنگ در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل PU۸۷۰۰ Philips و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج 663 نانومتر انجام شد (۱۰).

خاکستر استخوان در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از کوره الکتریکی در دمای $800^\circ C$ و زمان ۲ ساعت تهیه گردید. جهت خرد کردن خاکسترهای استخوان از آسیاب برقی با زمان ۳۰-۲۰ ثانیه استفاده شد. دانه بندی خاکسترها با استفاده از الک های استاندارد ASTM با اندازه های ۱۶ و ۱۰ مش $(2-1/18)$ میلی متر) انجام گرفت (۱۷). جهت تعیین مشخصات ساختاری خاکستر استخوان از تکنیک های پراکنش پرتو ایکس، (X-Ray Diffraction) میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) شرکت فیلیپس و تعیین سطح ویژه آن از ایزوترم BET (Brouner-Teller) Emmet و نسخه پنجم نرم افزار Belsorp زاین استفاده شد. علت انتخاب خاکستر استخوان به عنوان جاذب ارزان بودن، عدم نیاز به مرحله فعال سازی و مقاومت فیزیکی بالاتر نسبت به کربن فعال است. در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل تاثیر زمان تماس، غلظت اولیه، pH و دز جاذب در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت و بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دز جاذب و pH جذب مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی خاکستر استخوان تعیین گردید. تعیین ایزوترم جذب با استفاده از معادلات عمومی ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر بررسی شد.

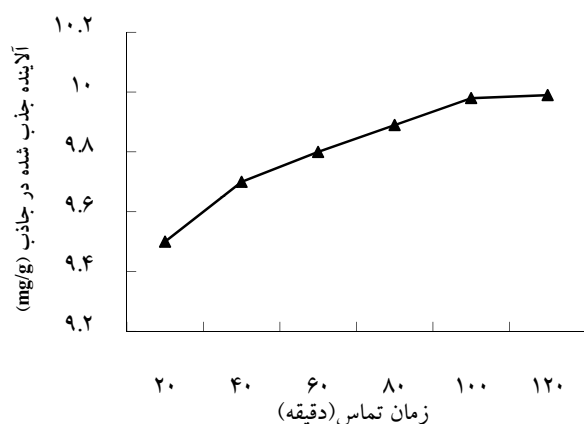
نتایج

مشخصات ساختاری خاکستر استخوان در شکل های (۱ و ۲) نشان داده شده است. شکل (۱) نشان دهنده عکس میکروسکوپ الکترونی خاکستر استخوان است که با بزرگ نمایی 5000 تعیین شده است. این شکل نشان می دهد که خاکستر استخوان مورد استفاده دارای ساختاری غیر متبلور بوده و دارای خلل و فرج و سطوح مناسب برای جذب است. میزان این سطح قابل دسترس بر اساس محاسبات انجام شده با نرم افزار Belsorp معادل $14 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین شد. شکل (۲) نشان می دهد قسمت عمده ساختار خاکستر استخوان از هیدروکسی آپاتیت کلسیم با فرمول شیمیایی $Ca_5(PO_4)_3OH$ تشکیل شده است که این ساختار بر مبنای آزمایش و مقایسه بیک موجود در منحنی با استفاده از کارت های استاندارد تعیین گردید. این ساختار مولکولی خاکستر استخوان نشان می دهد که این جاذب جزو جاذب های معدنی می تواند طبقه بندی شده و در حذف آلاینده های زیست محیطی مورد استفاده قرار گیرد. از طرفی با توجه به وجود گروه هیدروکسیل در ساختار این جاذب این فرضیه مطرح شد که pH محیط جذب می تواند نقش مهمی در میزان جذب آلاینده ها توسط این جاذب داشته باشد و گروه هیدروکسیل موجود در ساختار این جاذب می تواند به عنوان یک گروه عامل سطحی ایفای نقش کند که این فرضیه در مراحل بعدی مطالعه نیز اثبات شد. این نتایج نشان می دهد که pH نقش مهمی در حذف/جذب آلاینده ها توسط این جاذب می تواند داشته باشد.



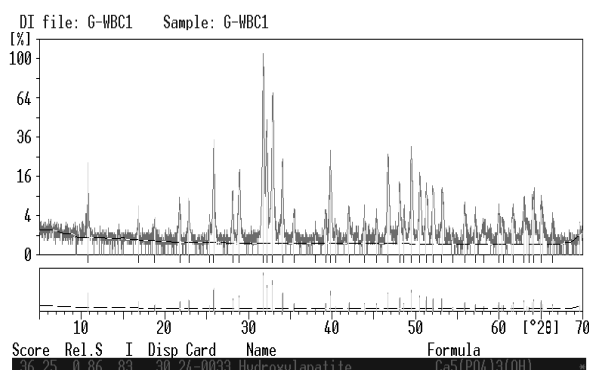
شکل ۱: عکس الکترونی خاکستر استخوان با ولتاژ ۲۰ Kv و بزرگنمایی ۵۰۰۰

بررسی تاثیر زمان تماس در میزان جذب/حذف رنگ متیلن بلو در خاکستر استخوان نشان داد که هرچند با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می یابد اما جذب رنگ مورد نظر بر روی خاکستر استخوان بعد از مدت ۲ ساعت به تعادل می رسد (شکل ۴) و بعد از این زمان میزان جذب/حذف رنگ توسط جاذب تقریباً ثابت می ماند. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس میزان جذب رنگ در جاذب از ۹/۵ میلی گرم بر گرم به ۱۰/۵ میلی گرم بر گرم افزایش یافته و بعد از مدت ۲ ساعت تعادل برقرار می گردد. بر این اساس جهت بررسی تاثیر سایر پارامترهای مورد نظر در مطالعه از زمان تماس ۲ ساعت استفاده گردید. این نتایج نشان می دهد که جذب رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر استخوان یک فرایند نسبتاً کندی است که احتمالاً به ماهیت ساختاری خاکستر استخوان و نوع رنگ استفاده شده بستگی دارد که در مکانیسم جذب آلاینده ها بسیار موثر است.



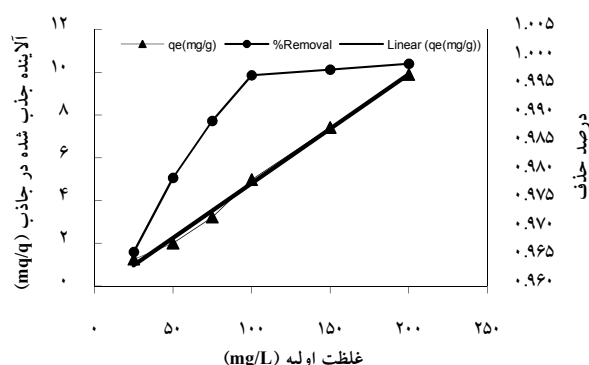
شکل ۴: تاثیر زمان تماس در جذب رنگ با غلظت ثابت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر (دز جاذب ۱ گرم)

با توجه به شکل ۲ و تایید حضور گروه های عامل هیدروکسیل در ساختار خاکستر استخوان و مطالعات انجام شده مبنی بر تاثیر pH در بار سطحی جاذب و در نتیجه میزان جذب آلاینده بر روی سطوح مختلف عوامل جذب کننده در این مرحله تاثیر pH در دامنه ۵-۱۲ بر روی میزان جذب رنگ مورد مطالعه



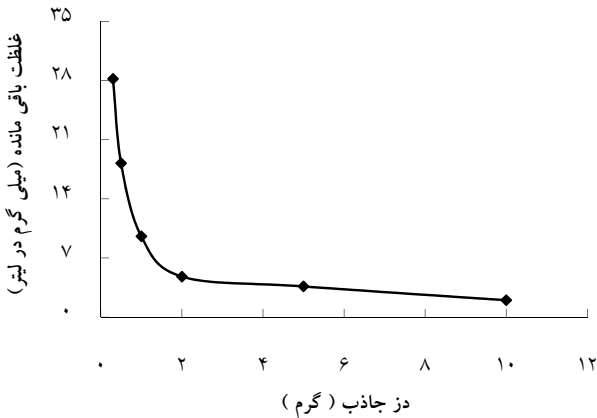
شکل ۲: منحنی XRD خاکستر استخوان

با توجه به شکل ۳ می توان گفت که افزایش غلظت اولیه رنگ منجر به افزایش میزان جذب/حذف رنگ می گردد. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۵۰ mg/L به ۲۰۰ mg/L میزان جذب رنگ افزایش یافته است. همان طور که در شکل مشاهده می شود این شکل در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L دارای نقطه عطف است. با توجه به این شکل نتایج این مطالعه نشان می دهد که میزان جذب/حذف متیلن بلو تا غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L به تدریج افزایش یافته و در حد فاصل این میزان تا غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L میزان جذب/حذف تقریباً ثابت مانده است. بنابراین بر اساس شکل ۳ می توان نتیجه گیری کرد که بیشترین میزان حذف رنگ توسط خاکستر استخوان در غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر حاصل می شود.

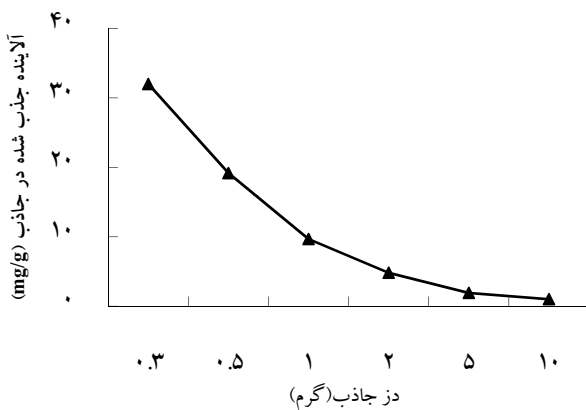


شکل ۳: تاثیر غلظت اولیه رنگ در فرایند جذب با زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (دز جاذب ۱ گرم)

در واحد جرم جاذب از 32 mg/g به 1 mg/g کاهش می یابد به طوری که بر اساس این محاسبات دز مناسب جاذب در این مطالعه در حد 1 گرم تعیین و در سایر بخش های مطالعه مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۷).



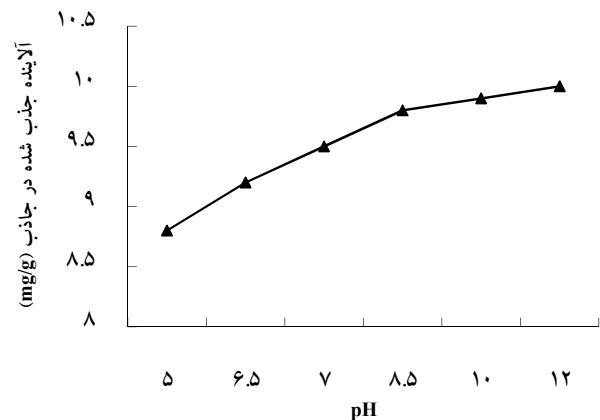
شکل ۶: تاثیر دز جاذب در جذب رنگ متیلن بلوغلظت ثابت 200 میلی گرم در لیتر (pH اولیه 9)



شکل ۷: تاثیر دز جاذب بر میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذب های مختلف، تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهم ترین مشخصه هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. (شکل های ۸ و ۹). برای بررسی تطابق داده ها با این مدل های جذب از حالت های خطی معادلات ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ که به صورت معادله ۱ و ۲ نشان داده شده است، استفاده گردید. بر اساس بررسی ضرایب همبستگی

بر روی خاکستر استخوان بررسی شد (شکل ۵). نتایج این بخش از مطالعه نشان داد که با افزایش pH و نزدیک شدن به نقطه pH_{ZPC} خاکستر استخوان (این میزان در حد $8/1$ است که داده های آن نشان داده نشده) و افزایش pH به بالاتر از این نقطه میزان جذب رنگ متیلن بلو افزایش یافته است. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود در $\text{pH}:7$ میزان جذب رنگ معادل $9/5 \text{ mg/g}$ بوده که با افزایش pH به نقطه بالاتر از pH_{ZPC} ($\text{pH}:12$) میزان جذب رنگ به 10 mg/g افزایش یافته است. که این نشان دهنده تایید فرضیه تاثیر حضور گروه عامل هیدروکسیل و ارتباط آن با pH محیط واکنش است که بعد از تعیین ساختار خاکستر استخوان در این مطالعه مطرح شد.



شکل ۵: تاثیر pH اولیه در جذب رنگ با غلظت ثابت 200 میلی گرم در لیتر (دز جاذب 1 گرم)

بررسی تاثیر میزان جاذب استفاده شده در جذب آلاینده نشان داد که با افزایش جرم جاذب از $0/3$ گرم به 10 گرم میزان رنگ باقی مانده در محلول از $28/2$ میلی گرم در لیتر به 2 میلی گرم در لیتر کاهش یافت (شکل ۶). بر اساس شکل ۶ نتایج مطالعه نشان می دهد که هرچند با افزایش میزان جاذب استفاده شده راندمان جذب افزایش یافته و رنگ باقی مانده در محیط مقادیر کمتری را نشان می دهد اما با توجه به شکل ۷ و محاسبات انجام شده نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش میزان جاذب از $0/3 \text{ mg}$ به 10 mg ، مقدار آلاینده جذب شده

بحث و نتیجه گیری

تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب یکی از مهم ترین نکات مورد توجه در فرایند جذب است که باید مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه نتایج بررسی اجزای موجود در ساختار خاکستر استخوان نشان داد که ترکیب غالب در ساختار این جاذب هیدروکسی آپاتیت کلسیم با فرمول $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ است که حدود ۷۵-۷۰ درصد ساختار جاذب مورد استفاده را تشکیل می دهد. مقایسه نتایج این مطالعه با یافته های سایر محققین مطابقت دارد. Choy و همکارانش در سال ۲۰۰۵، Abe و همکارانش در سال ۲۰۰۴ و Czerniczyniec و همکارانش در سال ۲۰۰۷ ترکیب اصلی خاکستر استخوان را هیدروکسی آپاتیت کلسیم گزارش کرده اند (۲۰-۱۸).

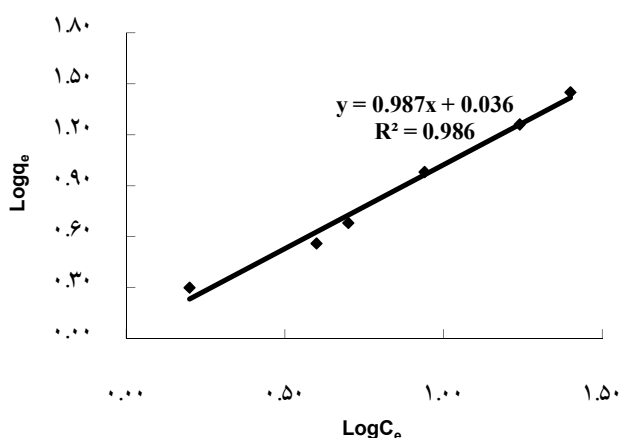
برای بررسی تاثیر غلظت رنگ در جذب، غلظت رنگ از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر تغییر داده شد. در این مرحله از آزمایش pH، زمان تماس و دز جاذب ثابت بود. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است مقدار ظرفیت جذب q_e (mg/g) با افزایش غلظت اولیه رنگ افزایش یافته و حداکثر جذب (۹۹٪) در غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر حاصل شده است. حذف متیلین بلو به وسیله خاکستر استخوان از محلول با افزایش غلظت افزایش یافته است تا در زمان ۱۲۰ دقیقه غلظت به حالت تعادل برسد. نتایج نشان می دهد که مقدار جذب رنگ تابعی از غلظت اولیه رنگ است. میزان جذب اولیه در غلظت های اولیه بالاتر بیشتر است، به این دلیل که مقاومت در برابر جذب یا برداشت رنگ در نتیجه افزایش نیروی انتقال جرم، کاهش پیدا می کند. غلظت اولیه بالاتر، ایجاد نیروی رانش قابل توجه ایجاد و به مقاومت انتقال جرم غلبه می کند و همچنین افزایش غلظت اولیه باعث افزایش اثر متقابل بین جاذب و رنگ می شود. نتایج به دست آمده در این مرحله با تحقیقات Mehmet و همکاران همخوانی دارد (۱۴).

تاثیر زمان تماس در مقدار جذب با یک غلظت بهینه اولیه ثابت مورد بررسی قرار گرفت. مقدار جذب متیلین بلو که به

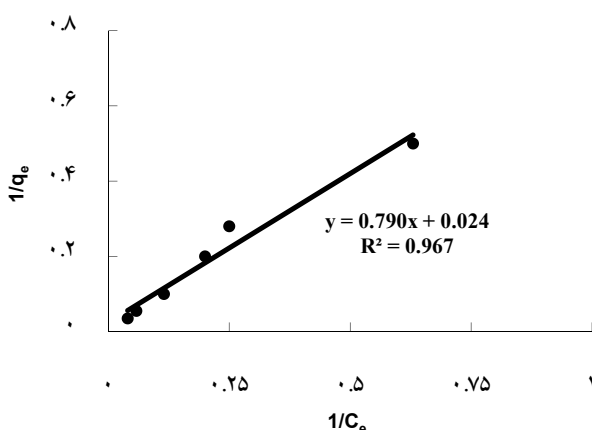
منحنی های این دو مدل جذب که مقادیر آنها در شکل های ۸ و ۹ آمده می توان چنین نتیجه گیری کرد که جذب رنگ متیلین بلو بر روی خاکستر استخوان با توجه به ضریب همبستگی بالاتر ($R^2=0.99$) از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می کند که مقادیر ضرایب ثابت n و k با توجه به منحنی و حالت کلی معادله مربوطه به ترتیب معادل ۱/۰۸۶ و ۱/۰۱ است.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m k_{ads}} \left(\frac{1}{c} \right) + \frac{1}{q_m} \quad \text{معادله ۱:}$$

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log c_c \quad \text{معادله ۲:}$$



شکل ۸: ایزوترم فروندلیچ در جذب رنگ متیلین بلو با خاکستر استخوان



شکل ۹: ایزوترم لانگمیر در جذب رنگ متیلین بلو با خاکستر استخوان

pH تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت کاتیونی متیلن بلو نیروی جاذبه الکترو استاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش یافته و راندمان جذب آن افزایش می یابد (۱۴، ۱۰). این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد. Ong و همکارانش در سال ۲۰۰۷ گزارش کرده اند که در صد جذب رنگ های راکتیو بر روی سبوس برنج با افزایش pH از ۱۰-۲ افزایش می یابد. این محققین نیز گزارش کرده اند که در pH پایین سطح جاذب توسط عوامل کربوکسیلیک حاوی پروتون احاطه می شود و این شرایط مانع از جذب مناسب رنگ می گردد. این پدیده در مورد جاذب مورد استفاده در این مطالعه نیز حاکم می باشد (۲۱). نتایج مشابهی توسط Sulak و همکارانش در سال ۲۰۰۷ گزارش شده است. این محققین نتیجه گرفته اند که با افزایش pH در محدوده ۱۰-۴ میزان جذب رنگ از ۱۳/۹ mg/g به ۱۵/۲۸ mg/g افزایش می یابد. این محققین نیز تاثیر pH را در افزایش جذب آلاینده بر سطح جاذب را به ارتباط pH و بار الکتریکی سطح جاذب نسبت داده اند (۲۲). Hameed و همکارانش در سال ۲۰۰۷ جذب رنگ AG۲۵ را بر روی خاکستر فعال شده نخل در محدوده ۱۳-۲ pH بررسی کرده و گزارش کرده اند که با افزایش pH میزان جذب رنگ به دلیل افزایش آنیون OH⁻ و تغییر بار سطحی جاذب کاهش می یابد. هرچند یافته های این محققین از نظر ظاهری با یافته های این مطالعه متفاوت است اما پایه و اساس تاثیر pH در روند جذب رنگ کاملاً مطابقت دارند. بنابراین بر اساس نتایج این مطالعه و مطالعات متعدد دیگر می توان چنین نتیجه گیری کرد که با توجه به تاثیر pH بر بار سطحی آلاینده و جاذب استفاده شده در حذف آلاینده ها، تاثیر pH بایستی به طور اختصاصی مورد بررسی قرار گیرد (۲۳).

طبق شکل های ۶ و ۷ با افزایش دز جاذب راندمان حذف رنگ از ۹۶٪ تا ۹۹٪ افزایش می یابد و این افزایش جذب رنگ در میزان جاذب حدود ۱ گرم به حالت ثابت رسیده است (شکل ۶). افزایش جذب متیلن بلو با افزایش مقدار

صورت q_e نشان داده شده با افزایش زمان افزایش یافته و با افزایش زمان تا ۱۲۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود رسیده است (شکل ۴). بعد از این مدت مقدار جذب ثابت ماند، بنابراین زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان رسیدن به حالت تعادل انتخاب شد. این نتایج با یافته های برخی از محققین تفاوت دارد. Ong و همکاران در سال ۲۰۰۷ جذب رنگ RO۱۶ را بر روی سبوس برنج بررسی و گزارش کرده اند که جذب رنگ فوق بر روی جاذب مطالعه شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه به تعادل می رسد که با یافته های این مطالعه متفاوت است زیرا نتایج این مطالعه نشان داد که زمان برقراری تعادل در جذب متیلن بلو توسط خاکستر استخوان بعد از ۱۲۰ دقیقه حاصل می شود. تفاوت در نتایج این مطالعه با یافته های سایر محققین احتمالاً به تفاوت ساختاری جاذب های مورد استفاده و نوع آلاینده مطالعه شده ارتباط داشته باشد. بنابراین می توان چنین نتیجه گیری کرد که طولانی بودن زمان برقراری تعادل در جذب متیلن بلو بر روی خاکستر استخوان به این دلیل است که بر خلاف جذب رنگ RO۱۶ که در ناحیه سطحی جاذب صورت می گیرد ممکن است جذب متیلن بلو بر روی خاکستر استخوان از طریق پخش در خلل و فرج صورت می گیرد که نسبت به جذب بر روی نواحی سطحی جاذب کندتر است (۲۱).

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تاثیر بر ساختار رنگ و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر می گذارد. طبق نتایج حاصل با افزایش pH میزان جذب رنگ افزایش یافته است به طوری که در دامنه ۱۲-۸/۵ pH جذب متیلن بلو بر روی خاکستر استخوان با کارایی مناسبی انجام شده است. علت این پدیده به ساختار کاتیونی رنگ متیلن بلو و pH_{ZPC} خاکستر استخوان که در نقطه pH حدود ۸/۱ است، ارتباط دارد. بررسی ها نشان می دهد در pH بالاتر از pH_{ZPC} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب ها به صورت بار منفی است بر این اساس و با توجه به این که بار سطحی خاکستر استخوان در pH بالاتر از ۸/۵ منفی است، با افزایش

هرچند مدل های جذب لانگمیر و فروندلیچ دارای فرضیات و تئوری های متفاوتی هستند اما مطالعات انجام شده بر روی جذب رنگ های RO^{۱۶} و BB^۳ بر روی سبوس برنج اصلاح شده نشان می دهد که جذب این رنگ ها بر روی این جاذب با هر دو مدل جذب فوق الذکر مطابقت دارد (۲۱). مطالعات انجام شده نشان می دهد که جذب اندوتوکسین باکتریایی بر روی خاکستر استخوان از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می کند (۲۴). بر اساس نتایج این مطالعه و مطالعات مشابه می توان چنین نتیجه گیری کرد که یک مدل واحدی نمی توان برای جذب آلاینده ها توسط جاذب ها ارایه نمود و مدل جذب قابل ارایه تابعی از نوع آلاینده و جاذب مورد استفاده می باشد. این مطالعات نشان می دهد که خاکستر استخوان به دلیل ارزان بودن نسبت به کربن فعال، عدم نیاز به مرحله فعال سازی، مقاومت فیزیکی بالاتر نسبت به کربن فعال و دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز و توانایی حذف انواع مختلف آلاینده ها می تواند کاربرد زیادی داشته باشد. نتایج مطالعه نشان داد که حذف متیلن بلو با افزایش غلظت اولیه جذب می یابد و بعد از ۱۲۰ دقیقه تماس در غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر به حالت تعادل می رسد. جذب متیلن بلو به وسیله خاکستر استخوان از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می کند و pH بهینه در جذب متیلن بلو بین ۸/۵ تا ۱۲ است. بر این اساس و با توجه به ماهیت قلیایی فاضلاب صنایع نساجی می توان گفت که خاکستر استخوان می تواند به عنوان یک جاذب ارزان در حذف رنگ از فاضلاب این صنایع به کار رود.

منابع

1. Andre B, Santos D, Francisco J, Jules B, Lier V. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology . *Bioresour. Technol.* 2007; 98 : 2369–2385.
2. Ahmet Z, Gulbeyi D. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran

جاذب در نتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و موثر در جذب می باشد. چنین نتایجی توسط Ong و همکارانش نیز تایید شده است (۲۱). هرچند که میزان رنگ باقی مانده با افزایش دز جاذب کاهش یافته است اما میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب با افزایش دز جاذب کاهش یافته است. این نتایج توسط Sulak و همکارانش نیز تایید شده است. این محققین گزارش کرده اند که هرچند افزایش دز جاذب باعث افزایش راندمان حذف آلاینده (رنگ) می گردد اما به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش می یابد (۲۲). این نتایج با یافته های مطالعه حاضر مطابقت دارد. بنابراین شکل ۷ با افزایش دز جاذب از ۰/۳ گرم به ۱۰ گرم میزان رنگ جذب شده در واحد جرم جاذب از ۳۲ mg/g به ۱ mg/g کاهش یافته است. نتایج این مطالعه و سایر مطالعات نشان می دهد که افزایش میزان جاذب منجر به افزایش نسبی کمتری در جذب رنگ / آلاینده می گردد که منجر به کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب می گردد. این پدیده به عدم استفاده کامل از ظرفیت جاذب ارتباط دارد (۲۳).

ایزوترم های جذب، روابط و معادلات ریاضی تهیه شده برای تشریح حالت تعادل جز جذب شونده بین فاز جامد و سیال است. دادهای تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که جذب رنگ متیلن بلو بر روی خاکستر استخوان از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می کند. نتایج این مطالعه با برخی از مطالعات انجام شده تا حدودی متفاوت است.

carbon. *J. Hazard. Mater.* 2007; 146: 262–269.

3. Lucas MS, Peres JA . Decolorization of the azo Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton Oxidation. *Dyes. Pigm.* 2006; 3:236-244.
4. Sloicarf YM. Method of decolonization of textile wastewater. *Dyes Pigm.* 1998; 37:335-356.
5. Amina A., Badie S. Removal of methylene blue

- by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies . *Dyes Pigm.* 2008; 76 :282-289.
6. Banat F, Al-Asheh S, Al-Ahmad R , Bni-Khalid F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresour. Technol.* 2007 ;98 :3017–3025
 7. Golka K, Kopps S, Myslak ZW. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability . *Toxicol. Lett.* 2004; 151:203-210.
 8. kargozoglu B , Tasdemir M, Demirbas E. The adsorption of basic dye from aqueous solution onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon . *J. Hazard. Mater.* 2007;147:297-306.
 9. Ismene J, Christoph H, Klaus S. Mutagenicity of different textile dye products in *Salmonella typhimurium* and mouse lymphoma cells. *Mutation Research.* 2004; 561: 35–44.
 10. Sariglu M, Aatay U.A. Removal of methylene blue by using biosolid. *Global Nest Journal.* 2006; 8:113-120.
 11. Rahman IA , Saad B. Utilization of Guava seed as a source of activated carbon for removal of methylene Blue from aqueous solution. *Malaysian journal chemistry.* 2003;5:8-14.
 12. Pavan F. A, Gushikem Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresour. Technol.* 2008; 8: 3162-3165.
 13. Mohammad I, Khaiary E. Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth *J. Hazard. Mater.* 2007; 147: 28–36.
 14. Mehmet D , Mahir A., Aydin T, Yasemin O. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *J. Hazard. Mater.* 2004; B109: 141–148.
 15. Purevsuren B, Avid B, Narangerel J. Investigation on the pyrolysis products from animal bone. *J. Mater. Sci.* 2004; 39: 737- 740.
 16. Keith K, Choy H, McKay G. Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char. *Environ. Int .* 2005; 31: 845 - 854.
 17. ASTM Book of Standards. D2862-97R04. Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon. 26thed. West Conshohocken. Volume 15.01, 2007; 396-405.
 18. Choy KK, McKay G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere.* 2005; 8: 1141-50.
 19. Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J. Colloid. Interface. Sci.* 2004; 1: 35-9
 20. Czerniczyniec M, Farias S, Magallanes J, Cicerone D. Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyl apatite: Solution composition effects. *Water. Air. Soil. Pollut.* 2007; 180: 75-82.
 21. Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresour Technol.* 2007 ; 15: 2792-9.
 22. Sulak MT, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresour. Technol.* 2007; 13 :2590-8.
 23. Hameed BH, Ahmed AA, Aziz N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chem. Eng. J.* 2007; 133: 195-203.
 24. Rezaee A, Ghanizadeh G, Behzadiyannejad G, Yazdanbakhsh A, Siyadat SD. Adsorption of endotoxin from aqueous solution using bone char. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2009; 6 :732-7

Removal of Methylene Blue Dye from Synthetic Wastewater with Bone Char

Ghanizadeh Gh.¹, *Asgari G.²

¹ Department of Environmental Health, Health School, Baqiyatallah (a.s) University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Department of Environmental Health, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan. Iran

Received 3 February 2009; Accepted 27 May 2009

ABSTRACT

Backgrounds and Objectives: Dyes are organic materials with complex structures, toxic, carcinogenic, teratogenic, nonbiodegradable properties and the most important pollutants of textile industrial wastewaters. The goal of this study was to survey the feasibility application of bone char (BC) as a sorbent for the removal of methylene blue (MB) from synthetic wastewater. The sub goals of the research were to determine the adsorption isotherm, effects of primary concentration of dye, adsorbent dose, contact time, and pH for the adsorption of MB with BC.

Materials and Methods: BC was prepared under laboratory conditions by using of electrical furnace at 400°C for 2h. The prepared BC was crushed and pulverized by standard ASTM sieves with range of 10-16 mesh (1.18-2 mm). The chemical composition and solid structure of BC was analyzed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). Measurement of the surface area was carried out by N₂ gas via BET isotherm and Belsorb software. The concentration of dye was measured by photometric method (663nm).

Results: Predominant composition of BC is calcium hydroxyl apatite (Ca₅(PO₄)₃OH with 14m²/g surface area. The results of this study showed that increasing of primary concentration of dye, adsorbent dose and pH (5 to 12) would lead to increasing of adsorption/removal of MB dye. Equilibration of dye adsorption was reached at lapse of 2h and optimum pH for adsorption of MB with BC found in the range of 8.5-12. Adsorption of MB with BC complies with freundlich isotherm (R²: 0.99).

Conclusion: Bone char is a cheap component that can be used as an adsorbent in water and wastewater treatment. Based on optimum pH of 8.5-12 found for the removal of MB and the fact that many of textile industrial wastewaters have an alkaline pH, this adsorbent can be used for the removal of dyes from these wastewaters.

Keywords: Bone char, Methylene blue, adsorption, dye, wastewater

*Corresponding Author: asgari2003@yahoo.com

Tel: +98 912 3609313, Fax: +98 21 26127269