



حذف رنگ متیلن بلو از پساب‌های نساجی توسط ZnO ، TiO_2 ، خاکستر استخوان و پوست گردو

اثر ق‌بلند*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

رامین زادغفاری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

(دریافت مقاله مرداد ۱۳۹۴ و تایید شهریور ۱۳۹۴)

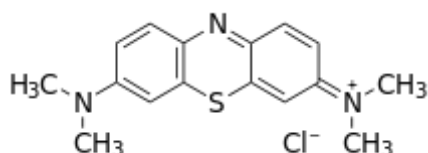
چکیده

کیفیت آب عامل تعیین کننده‌ای برای آسایش و رفاه انسان هاست. آگاهی از منابع آلاینده، نحوه انتقال و آثار ناشی از ورود آلاینده‌ها به آب برای کنترل آن‌ها به طوری که برای محیط زیست بی خطر بوده و در همین حال از جهت اقتصادی مقرون به صرفه باشد حائز اهمیت است. سالانه هفت صد تن مواد رنگ زای آلی وارد پساب‌ها شده و باعث آلودگی آب‌های سطحی می‌شود. امروزه با اثبات کارایی جاذب‌ها در جذب مواد آلی از پساب‌ها تحقیقات گسترده‌ای در استفاده از انواع مواد از جمله نانو ذرات با اصلاح سطح به عنوان جاذب صورت گرفته است. در این مقاله رنگ‌زای سمی متیلن بلو مورد استفاده در صنایع نساجی که باعث آلاینده‌گی آب‌ها می‌گردد، معرفی شده و روش‌های مطرح در حذف آن مورد بررسی قرار گرفته و راندمان حذف در هر روشی مورد بحث قرار می‌گیرد.

کلید واژه: آلاینده، رنگ زای، پساب، نانو ذرات، متیلن بلو، نساجی

مقدمه

اکسید یا احیاء شده دارای رنگ‌های مختلف (آبی/بی‌رنگ) می‌باشد. متیلن‌بلو برای رنگ‌آمیزی بافت‌ها نیز استفاده گسترده‌ای دارد. ساختار شیمیایی ملکول متیلن‌بلو در شکل ۱ نشان داده شده است [۵]، [۶].



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ متیلن‌بلو

روش‌های مختلفی برای از بین بردن مواد آلی از پساب خروجی صنایع نساجی به کار می‌روند که شامل روش‌های بیولوژیکی، انعقاد، لخته‌سازی، الکتروکواگولاسیون، جذب سطحی بر روی کربن و غیره می‌باشد. در این روش‌ها، انتقال رنگ از فازی به فاز دیگر به‌سختی صورت می‌پذیرد. هم‌چنین این روش‌ها به‌دلیل تولید آلاینده‌های ثانویه نیازمند تصفیه بعدی نیز می‌باشد. به‌منظور حذف رنگ‌زای متیلن‌بلو از پساب‌های صنعتی روش جذب سطحی به‌دلیل هزینه اولیه-کم، انعطاف‌پذیری، طراحی آسان، سادگی عملیات، حساس نبودن به آلاینده‌های سمی از برتری بیشتری برخوردار است [۷]. حذف آلاینده‌ها از پساب‌ها توسط نانو جاذب‌ها، توسط جذب سطحی انجام می‌گیرد. تحقیقات گسترده‌ای در استفاده از مواد در ابعاد نانو شامل نانو ذرات با اصلاح، به-عنوان جاذب جهت جداسازی صورت گرفته است و کارایی بالای نانو جاذب‌ها در جذب مواد آلی از پساب‌ها به‌دلیل برخورداری از سطح ویژه بالا ثابت شده است. استفاده از نانو مواد به‌عنوان جاذب به‌دلیل دارا بودن مساحت سطح زیاد، نسبت سطح به حجم بالاتر و عدم وجود و یا پایین بودن مقاومت نفوذ داخلی، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. تاکنون جاذب‌های گوناگونی جهت حذف رنگ‌زاهای از پساب رنگی به کار برده شده‌اند [۷]، [۹].

هدف از تحقیق حاضر، بررسی قابلیت انواع مواد مختلف از جمله دی‌اکسید تیتانیوم، خاکستر استخوان، اکسید روی و

رنگ‌زاهای زندگی را زیبا می‌کنند اما پیامدهایی دارند. سالانه بیش‌تر از ده هزار نوع ماده رنگ‌زای سنتزی تولید می‌گردد. یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان مواد رنگ‌زای صنایع نساجی هستند و پساب‌های نساجی یکی از آلوده‌ترین پساب‌های تولیدشده توسط صنایع می‌باشد. فرآیند رنگ‌رزی نساجی یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان پساب به‌شمار رفته و حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی رنگ‌زا می-باشد. وجود مواد رنگ‌زای آلی در پساب‌های صنعتی به‌علت جلوگیری از نفوذ نور به داخل آب، اختلال در عمل فتوسنتز [۱] و اثرات سمی آن‌ها صدمات زیادی به محیط زیست وارد می‌نمایند. علاوه بر این رنگ‌زاهای در پساب دست‌خوش تغییرات شیمیایی شده و اکسیژن محلول را مصرف می-کنند [۲]. اکثر رنگ‌زاهای حلقه‌های آروماتیک هستند که آن‌ها را سرطان‌زا و جهش‌زا می‌سازد [۳]. سازمان محیط-زیست برای تخلیه پساب‌ها بعد از انجام فرآیندهای صنعتی استاندارد هایی را وضع کرده است که اهم آن در جدول ۱ آورده شده است [۴].

از این رو تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آن‌ها به محیط‌زیست ضروری است. از جمله مواد رنگی مورد استفاده در صنایع نساجی می‌توان به متیلن‌بلو اشاره کرد.

جدول ۱: بخشی از استانداردهای وضع شده از طرف سازمان

محیط زیست برای تخلیه پساب

نوع آلودگی	تخلیه به آب‌های سطحی	تخلیه به چاه‌های جذبی	تخلیه به منابع کشاورزی
BOD	30	30	30
COD	60	60	200
PH	6.5-8.5	5-9	6-8.5

مواد و روش‌ها

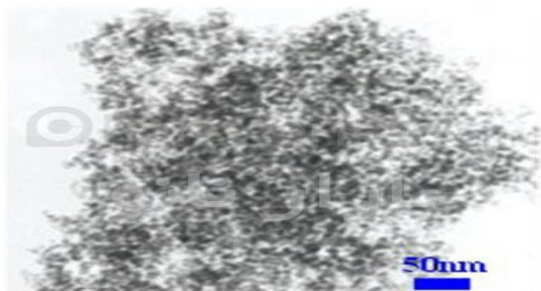
متیلن‌بلو یک ماده رنگ‌زای فونکسیونل می‌باشد که به‌عنوان یک ردوکس ایندیکاتور عمل کرده و در حالت

کارایی حذف مورد نیاز و استانداردهای تخلیه پساب می‌توان آن را در مقیاس‌های بزرگ‌تر نیز به کار برد.

اکسید روی

فتوکاتالیست‌ها موادی هستند که باعث نابودی آلاینده‌ها در آب و فاضلاب و تبدیل آن‌ها به مواد بی‌خطر نظیر آب و دی‌اکسید کربن می‌شوند. فتوکاتالیست ماده‌ای است که در اثر تابش نور بتواند منجر به بروز یک واکنش شیمیایی شود، در حالی که خود ماده، دست‌خوش هیچ تغییری نشود. فتوکاتالیست‌ها مستقیماً در واکنش‌های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و فقط شرایط مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها را فراهم می‌کنند.

تعدادی از مواد که به‌عنوان فتوکاتالیست به کار می‌روند عبارتند از: دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، اکسید آهن (Fe_2O_3)، اکسید تنگستن (W_2O_3). در دو دهه گذشته فتوکاتالیز به‌وسیله ماده نیمه‌رسانای ZnO توجه ویژه‌ای را به دلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیرسمی، پایداری زیاد، شکاف انرژی گسترده و راندمان بالاتر در تولید الکترون‌ها به خود جلب کرده است. خاصیت شکاف انرژی سبب جذب بخش اعظمی از طیف UV توسط این نانوذره می‌گردد [۱۱].



شکل ۳: اکسید روی

تجزیه فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با استفاده از ذرات اکسید روی با قطر ذرات زیر 50nm و پرتو فرابنفش در یک راکتور Batch از جنس پلکسی گلاس توسط معصوم بیگی و همکاران انجام شده است [۱۲]. در این تحقیق میزان حذف ارتباط مستقیمی با شدت تابش پرتو داشته است. بهترین نتیجه در غلظت 150 میلی‌گرم بر لیتر ZnO و شدت تابش

پوست گردو در جذب رنگ‌زای متیلن بلو در پساب‌های نساجی و نیز عوامل موثر در میزان جذب است.

دی‌اکسید تیتانیوم

دی‌اکسید تیتانیوم از اکسیدهای فلزی است که در زندگی روزمره کاربرد فراوانی دارد. این ماده پودر سفیدرنگی است که دارای سه فاز کریستالی آناتیس، روتایل و بروکیت است. دو خاصیت مهم این ماده که آن را در زندگی بسیار کارا و مفید می‌سازد، خواص فتوکاتالیستی و فوق‌آب‌دوستی آن است. دی‌اکسید تیتانیوم را به‌وسیله وقوع پدیده‌های فوتولقایی در آن توصیف می‌کنند. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان‌ها، تسریع واکنش‌های فوتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن،... استفاده می‌شود. شکل ظاهری این ماده در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: دی‌اکسید تیتانیوم

تجزیه فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با استفاده از ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحریک شده با پرتو فرابنفش با استفاده از راکتورهای منقطع و لوله‌ای توسط احرام پوش و همکاران انجام گرفته است [۱۰]. در این تحقیق میزان حذف ارتباط مستقیمی با زمان تابش پرتو داشته است. این تحقیق در $\text{pH}=7$ (خنثی) با غلظت اولیه $1/2$ گرم بر لیتر TiO_2 در مدت زمان 60 دقیقه انجام گرفته و نشان داده شده است که با افزایش غلظت رنگ، سرعت حذف رنگ کم شده و راندمان حذف به 93 درصد رسیده است. نتایج نشان می‌دهد استفاده از مدل منقطع جهت حذف رنگ کارایی بیشتری دارد و با توجه به



شکل ۴: خاکستر استخوان

این تحقیق در شرایط آزمایشگاهی توسط غنی‌زاده [۱۳] [با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی-گراد و زمان ۲ ساعت با راندمان ۹۵/۵ انجام شده است. با توجه به اینکه pH بهینه حذف رنگ با این جاذب در محدوده ۸/۵-۱۲ و اغلب فاضلاب‌های نساجی دارای pH قلیایی هستند. به نظر می‌رسد این جاذب می‌تواند در حذف رنگ از فاضلاب‌های نساجی مورد استفاده قرار گیرد. نتایج بیان‌گر آنست که میزان حذف رنگ متیلن بلو با افزایش غلظت اولیه رنگ، در جاذب و با افزایش pH، افزایش می‌یابد [۱۳].

پوست گردو

جست و جو بر ایجاد بهای ارزان قیمت که ظرفیت بالایی در حذف رنگ داشته باشند بسیار مورد توجه بوده 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. 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 شده است. منصوریان [۱۴] از پوست گردو برای تهیه جاذب بعد از استخراج و خشک کردن، توسط آسیاب خرد شده و سپس در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد کوره به مدت ۲ ساعت قرارداد شده بود. پس از این مرحله خاکسترهای جمع‌آوری شده آزمایش ۶۰-۱۰۰ عبور داده شدند تا دانه‌بندی یکسانی حاصل شوند.

240 mv/cm^2 گرفته شده و نشان داده شده است که با افزایش غلظت رنگ، سرعت حذف رنگ کم می‌شود و راندمان حذف به ۱۰۰ درصد (حذف کامل) می‌رسد [۱۲]. در این تحقیق حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از ذرات اکسیدروی با حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از ذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه مقایسه گردیده است. نتایج بیان‌گر آن است که با تثبیت کردن نانو ذرات بر روی شیشه، میزان تخلخل آن‌ها در حد مطلوبی باقی می‌ماند. در این تحقیق زمان تماس ۱۲۰ min، غلظت بهینه ۲۵ میلی-گرم بر لیتر ZnO، شدت تابش 3950 mv/cm^2 و فاصله بین لامپ تا سطح کاتالیست ۱cm در نظر گرفته شده و نشان داده شده است که در حالت تثبیت کردن نانو ذرات بر روی شیشه، راندمان حذف به ۹۲/۲ درصد می‌رسد. این روش با بهینه‌سازی عوامل عملیاتی موثر، کارایی مناسبی در رنگ‌بری ماده رنگی‌زای متیلن بلو در مقیاس‌های بزرگ‌تر می‌تواند داشته باشد. در این روش به دلیل تثبیت کردن کاتالیست، نیاز به بازیافت و جداسازی نانو ذرات نبوده است.

یافته‌ها

خاکستر استخوان

تحقیقات گسترده‌ای در جهت استفاده از جاذب‌های ارزان جهت توسعه روش‌های حذف مقرون به صرفه این آلاینده‌ها در حال انجام است. این زائدات صنعتی یا کشاورزی است. خاکستر استخوان دارای سطوح خارجی با ساختار غیر متبلور است که اغلب از هیدروکسی آپاتیت کلسیم تشکیل شده و میزان سطح ویژه آن 100 g/m^2 است. وجود گروه هیدروکسیل در ساختار این جاذب یکی از مهم‌ترین خصوصیات خاکستر استخوان است. این میزان سطح ویژه نشان می‌دهد جاذب مورد نظر دارای سطح مناسب بوده و می‌تواند برای حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی مورد استفاده قرار گیرد.

۱۰۰	اکسید روی (ZnO)
۹۲/۲	اکسید روی تثبیت شده روی شیشه
۹۵/۵	خاکستر استخوان
۹۳،۲۵	خاکستر پوست گردو



شکل ۵: پوست گردو

منابع

- [1] Cheung, W. H., Szeto, Y. S., McKay, G., 2009, Enhancing the capacities of acid dyes by chitosan nano particles adsorption., *Bioresour. Technol.*, 100, 1143-1148.
- [2] Du, W. L., Xu, Z. R., Han, X. Y., Xu, Y. L., Miao, Z. G., 2008, Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye., *J. Hazard. Mater.*, 153, 152-156, 2008.
- [3] Mishra, K., Arockiadoss, T., Ramaprabhu, S., 2010, Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes., *Chem. Eng. J.*, 162, 1026-1034.
- [۴] امامی، ف.، تهرانی بقا، ع.، ۱۳۸۹. مطالعه‌ای بر روش‌ها یا اکسیداسیون تصفیه پساب نساجی، مجله شیمی نساجی، شماره ۶۹ و : ص ۴۵ - ۴۲ شماره ۹۷ : ۵۸-۶۰.
- [5] Mahmoud, M.S., Farah, J.Y., Farrag, T.E., 2013, Enhanced removal of methylene blue by electrocoagulation using iron electrodes., *Egyptian Journal of Petroleum.*, 22:211-6.
- [6] Sohrabnezhad, S., Pourahmad, A., 2010, Comparison of absorption, of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite., *Desalination*, 256(1-3):84-9.
- [7] Rafatullaha, M., Sulaimana, O., Hashima, R., Ahmad, A., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review., *J. Hazard. Mater.*, 177, 70-80.
- [8] Crini, G., Badot, P. M., 2008, Application of chitosan, a natural aminopoly saccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature", *Prog. Polym. Sci.*, 33, 399-447.
- [9] Forgacs, E., Cserhaa 'i, T., Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review., *Environ. Inter.*, 30, 953-971.
- [۱۰] [احرام پوش، محمدحسین و همکاران، مقایسه کارایی راکتورهای مقطع و لوله‌ای در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب مصنوعی نساجی با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی $\text{TiO}_2/\text{UV-C}$ ، فصلنامه پژوهشی دانشکده بهداشت یزد، شماره اول.
- [11] Mekasuwandumrong, O., Pawinrat, P., Praserttham, P., Panpranot, J., 2010, Effects of synthesis conditions and annealing post treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye., *Chem. Eng. J.*, 164(1):77-84.
- [۱۲] [معصوم بیگی، ح.، رضائی، ع.، نصیری، الف.، تجزیه فتوکاتالیستی متیلن بلو با استفاده از نانوذرات اکسید روی، فصلنامه سلامت و محیط، جلد ۲ شماره ۳ صفحات ۱۸۸-۱۹۵
- [۱۳] [غنی‌زاده، ق.، عسگری، ق.، حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سینتیک با استفاده از خاکستر استخوان، مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی، دوره دوم شماره دوم، صفحات ۱۰۴ تا ۱۱۳.

این تحقیق در شرایط آزمایشگاهی با بالاترین کارایی حذف متیلن بلو از محلول در $\text{pH}=10$ ، مدت زمان ۱۵۰، دوز جذب ۳g/l، مقدار جذب ۵-۰/۲ g/l و غلظت اولیه ۱۰۰ mgr/l مشخص شده و راندمان ۹۳/۲۵ درصد از این تحقیق حاصل گردیده است [۱۴]. کارایی بیش از ۹۰ درصدی جذب تهیه شده در حذف رنگ متیلن بلو از محیط آبی نشان می‌دهد که می‌توان از آن به‌عنوان یک جذب طبیعی موثر و ارزان‌قیمت در فرآیندهای تصفیه استفاده نمود. لذا از این تکنیک جهت حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌گردد.

بحث و نتیجه‌گیری

یکی از آلاینده‌های سمی که به‌عنوان رنگ‌زا در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد، متیلن بلو می‌باشد. روش‌های مختلفی برای حذف این ماده از پساب خروجی کارخانجات توسط محققین مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این تحقیق جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از جذب‌های دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید روی تثبیت شده روی شیشه، خاکستر استخوان و خاکستر پوست گردو مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. میزان جذب و راندمان حذف متیلن بلو در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج مطالعات بیان‌گر قابلیت بسیار خوب اکسید روی در حذف ماده رنگ‌زای متیلن بلو می‌باشد.

جدول ۳: راندمان جذب سطحی متیلن بلو با استفاده از جذب‌های مختلف

نوع جذب	میزان حذف متیلن بلو
دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)	۹۳ درصد

[۱۴] جعفری منصوریان، ح.، محوی، الف.، کرد مصطفی پور، ف.، عزیزاده، م.، مطالعه معادلات تعادلی و سینتیکی حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از خاکستر پوست گردو، فصلنامه بهداشت در عرصه دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دوره ۱، شماره ۳، صفحات ۴۸ تا ۵۵.