

کارایی روش پاسخ سطح در بهینه‌سازی حذف کریستال ویوله از محیط‌های آبی به وسیله کاه جو اصلاح‌شده

عبدالایمان عمویی^۱، حسینعلی اصغر نیا^۱، کمال‌الدین کریمیان^۲، یوسف مهدوی^۳، داود بلارک^۴ و سید مهدی قاسمی^{۴*}

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بابل، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۳/۱۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: یکی از مهمترین منابع آلودگی محیط زیست رنگ ناشی از فاضلاب صنایع رنگ می‌باشد که برای انسان و محیط‌زیست مخاطراتی ایجاد می‌کند. لذا هدف از این مطالعه، بررسی کارایی حذف رنگ کریستال ویوله از محیط‌های آبی با استفاده از کاه جو اصلاح شده با اسید سیتریک توسط روش پاسخ سطح می‌باشد.

مواد و روش کار: این مطالعه، یک پژوهش تجربی-آزمایشگاهی می‌باشد. از آزمایشات ناپیوسته به منظور ارزیابی اثر pH، غلظت رنگ، دوز جاذب و زمان تماس در حذف رنگ از محیط‌های آبی استفاده شد. در آزمایشات از روش پاسخ سطح به منظور ارزیابی اثرات متقابل این متغیرها استفاده شد. غلظت رنگ نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۹۴ نانومتر اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، pH و زمان تماس، راندمان حذف رنگ افزایش یافت در حالی که با افزایش غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف کاهش یافت. بیشترین و کمترین درصد حذف رنگ به ترتیب ۹۴ و ۳۵ درصد حاصل شد. آزمون آنالیز واریانس نشان داد که مدل خطی، بهترین مدل برای تبیین برهمکنش متغیرهای مطالعه می‌باشد.

نتیجه‌گیری: بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه به نظر می‌رسد که کاه جو اصلاح شده می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب، ارزان قیمت و کارا در حذف رنگ کریستال ویوله از محلول‌های آبی مورد استفاده قرارگیرد.

کلمات کلیدی: کاه جو، رنگ کریستال ویوله، فرآیند جذب سطحی، روش پاسخ سطح.

مقدمه

آلودگی‌ها، وجود رنگ در پساب صنعتی و رهاسازی آن در منابع آبی می‌باشد. رنگ‌ها در صنایعی مثل صنعت نساجی، کاغذ سازی، داروسازی، چرم سازی، لاستیک سازی، فرش،

در سال‌های اخیر آلودگی ناشی از فعالیت‌های صنعتی باعث بروز تهدیدهای جدی به محیط زیست شده است. یکی از این

* گروه مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، ایران
ایمیل: ghasemimehdi61@gmail.com - شماره تماس: ۰۹۱۰-۱۰۵۲۱۸۳

صنایع غذایی و صنایع آرایشی کاربرد دارند.^۱ امروزه بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ با ساختار مولکولی متفاوت وجود دارد.^۲ از نظر ساختار شیمیایی، رنگ‌ها را می‌توان به رنگ‌های اسیدی، راکتیو، بازی، دیسپرس، آزو، دی آزو، آنتراکوئینون، فلزی، گوگردی، تری فنیل متان و فتالوسیانین طبقه بندی کرد.^۳ رنگ‌ها باعث ممانعت از انتقال کامل نور به داخل آب شده و باعث کاهش عمل فتوستتیز و کاهش اکسیژن محلول در آب می‌شود. همچنین اکثر رنگ‌های مصرفی در نساجی، منشا آلی داشته که می‌تواند سمی و سرطان زا باشد. ترکیبات آلی تولید کننده رنگ های حقیقی باعث بروز مشکلاتی می‌شود. این ترکیب با کلر موجود در آب واکنش داده و سبب افزایش کلر مورد نیاز و نهایتاً باعث کاهش تاثیر کلر می‌شود.^۴ کریستال ویوله به عنوان یکی از رنگ های سنتتیک کاتیونی متعلق به گروه تری فنیل متان به شمار می‌رود که باعث ایجاد رنگ بنفش در محلول‌های آبی شده، و به آسانی وارد سطح غشای سلولی دارای بار منفی می‌شود.^۵ در صنایع نساجی، جوهرسازی و همچنین به عنوان یک رنگ بیولوژیکی در رنگ آمیزی گرم مورد استفاده قرار می گیرد. در صنایع دامپروری هم به عنوان یک عامل باکتریواستاتیک به شمار می‌رود. این رنگ غیرقابل تجزیه بیولوژیکی و پایدار در محیط است و باعث سرطان، افزایش تپش قلبی، سوزش شدید چشم، استفراغ، سیانوزیس، زردی و نکروز بافت در انسان می‌شود.^{۶-۸} در حال حاضر روشهای مختلف شیمیایی، فیزیکی، بیولوژیکی و یا روشهای تلفیقی برای حذف رنگ از محلولهای آبی استفاده می‌شود. این روش‌ها شامل جذب سطحی، الکترودیالیز، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و لخته سازی، غشاء تبادل یونی، اولترافیلتراسیون، تجزیه فتوکاتالستی و اسمز معکوس می‌باشند. از بین تمامی روشهای موثر در حذف رنگ، جذب سطحی و استفاده از جاذب های ارزان قیمت مثل مواد زاید کشاورزی از قبیل کاه برنج و گندم، پوسته برنج، پوسته بادام، پوست موز، کلزا و ساقه آفتابگردان به عنوان متداولترین روش مطرح می

باشد.^{۹، ۱۰} مواد زاید کشاورزی شامل لیگنین، سلولز و همی سلولز با گروه های پلی فنیک است که نقش مهمی را برای ترکیب شدن با رنگ برعهده دارد.^{۱۱، ۱۲} جو بعد از گندم، ذرت، و برنج چهارمین غله عمده در دنیاست. سطح زیر کشت جو در دنیا در ۷۶ میلیون هکتار و در ایران ۱/۶۴ میلیون هکتار می باشد.^{۱۳} ساقه جو هم که یکی از بخش های جو می باشد، که میزان سلولز، همی سلولز و لیگنین آن به ترتیب ۴۵-۳۱، ۳۸-۲۷ و ۱۹-۱۴ درصد می‌باشد.^{۱۴} Gong جذب رنگ متبلن بلو را به وسیله کاه برنج اصلاح شده با اسیدسیتریک مورد بررسی قرار داد و ظرفیت جذب کاه خام و اصلاح شده را به ترتیب ۸۰ و ۲۷۰ mg/g به دست آورد.^{۱۵} Seema با استفاده از پوست سیب، جذب دو رنگ متیلن بلو و کریستال ویوله را مورد مطالعه قرار داد و ظرفیت جذب را به ترتیب ۱۳۰ و ۹۵/۲ mg/g به دست آورد.^{۱۶} از مدل های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایشات، روش پاسخ سطح (Response surface) می باشد که روشی ساده، موثر و اسلوب مند برای بهینه کردن فرآیند های مختلف می‌باشد. این روش را می‌توان به روش طرح مرکب مرکزی (Central composite) و یا باکس بنکن (Box- Behnken) انجام داد. بنابراین هدف از انجام این تحقیق، با توجه به فراوانی جو در کشورمان، حذف رنگ کریستال ویوله از آب توسط کاه جو اصلاح شده با اسید سیتریک توسط مدل باکس بنکن و اثر متقابل عوامل موثر بر فرآیند شامل pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و مقدار ماده جاذب در وضعیت ناپیوسته (Batch) می‌باشد.

مواد و روش ها

مواد و تجهیزات

این مطالعه، یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی می‌باشد که در سیستم ناپیوسته انجام گردید. رنگ از شرکت الوان ثابت و بقیه مواد شیمیایی از شرکت مرک تهیه گردیده است. رنگ

سدیم ۰/۱ مولار به مدت ۶۰ دقیقه به هم زده شدند. سپس برای حذف قلیای باقیمانده، جاذب با آب مقطر شسته و برای رسیدن به وزن ثابت آن را در ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و تا زمان استفاده در دسیکاتور قرار داده شده است.^{۱۷}

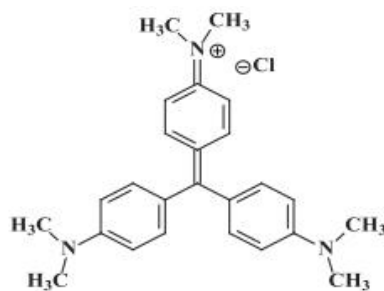
طراحی آزمایشات

بهینه‌سازی حذف رنگ با استفاده از روش پاسخ سطحی با به کارگیری مدل باکس بنکن انجام گردید. چهار متغیر مستقل pH، زمان تماس، غلظت رنگ و مقدار جاذب در سه سطح مطابق جدول ۱ انجام گردید. آزمایشات تعیین شده به همراه راندمان حذف، در جدول شماره ۲ آمده است. یک مدل بر هم کش تقاطعی، برای ارزیابی داده‌های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت که آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم افزار minitab 16 انجام شد. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید که مقدار $P < 0.05$ به عنوان سطح معنی دار تعیین گردید. هر یک از متغیرهای پاسخ برای درصد حذف رنگ (Y)، در قالب مدل رگرسیون چند جمله‌ای زیر به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شدند.^{۱۸، ۱۹}

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

که در آن، Y متغیر پاسخ از هر یک از سطوح فاکتورها (درصد حذف)، β_0 عرض از مبدا یا ضریب ثابت، β_i و β_{ij} به ترتیب ضرایب خطی، درجه دوم و برهم‌کنش فاکتورهای مستقل X و ε پاسخ خطای تصادفی می باشد. کیفیت برازش معادله مدل چند اسمی با استفاده از ضرایب به دست آمده R^2 و مقادیر R^2 متعادل شده ($\text{adjusted-}R^2$) مورد ارزیابی قرار گرفته است تا مناسبیت مدل سنجیده شود.

کریستال ویوله دارای فرمول شیمیایی $C_{25}H_{30}ClN_3$ ، وزن مولکولی ۴۰۷/۹۹ g/mol و طول موج ماکزیم آن ۵۹۴ نانومتر می باشد. ساختار مولکولی رنگ کریستال ویوله در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: ساختار مولکولی رنگ کریستال ویوله

آماده سازی جاذب

بدین منظور، کاه جو از شهرستان ساری تهیه گردید سپس با استفاده از آسیاب دستی خرد و با الک ۳۰-۱۸ مش غربال شد تا اندازه جاذب به ۰/۵ میلی متر برسد. سپس جهت حذف گردو غبار و خاک با آب دیونیزه شده شسته و در درجه حرارت ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. جاذب‌ها تا قبل از استفاده، در دسیکاتور نگهداری شدند. برای اصلاح کاه، ابتدا کاه با اسید سیتریک ۰/۵ مولار در نسبت یک دوازدهم $\frac{\text{کاه}}{\text{اسید}} \frac{g}{ml} \frac{w}{v}$ مخلوط و برای ۳۰ دقیقه به هم زده شدند. سپس مخلوط مربوطه در ظروف استیل در فور در ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس برای انجام واکنش ترموشیمیایی استری شدن دمای فور را روی ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۰ دقیقه تنظیم گردید. بعد از خنک شدن، کاه اصلاح شده توسط آب مقطر با pH خنثی شسته و فیلتر شدند. مواد باقیمانده روی فیلتر را در هیدروکسید

جدول ۱: چهار متغیر انتخابی در سه سطح

| کد متغیر مستقل | متغیرهای مستقل | سطوح | | |
|----------------|-----------------------------|----------|-----------|---------|
| | | زیاد (۱) | متوسط (۰) | کم (۱-) |
| X ₁ | pH | ۱۱ | ۷ | ۳ |
| X ₂ | غلظت رنگ (میلی گرم در لیتر) | ۷۵ | ۵۰ | ۲۵ |
| X ₃ | زمان تماس (دقیقه) | ۹۰ | ۶۰ | ۳۰ |
| X ₄ | دوز جاذب (گرم در لیتر) | ۸ | ۵ | ۲ |

آزمایشات جذب

استفاده شد. بعد از اتمام زمان تماس، نمونه توسط دستگاه سانتیفریوژ، صاف شده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر DR4000 میزان جذب نهایی محلول در طول موج حداکثر ۵۹۴ قرائت و راندمان حذف (Y) طبق رابطه زیر تعیین گردید.

$$Y(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

که در آن C_۰ غلظت اولیه رنگ و C_e غلظت نهایی رنگ در محلول بعد از تماس می باشد.

بعد از طراحی آزمایشات، کلیه آزمایش ها در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و شدت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه انجام گردید. محلول های رنگی با غلظت های مورد نظر، از طریق ترقیق محلول استوک رنگ (۱۰۰۰ mg/L) با آب مقطر تهیه شد. تنظیم pH با استفاده از محلول های اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید (۱ N) انجام گردید. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و رنگ از همزن مکانیکی

جدول ۲: نتایج ماتریکس طراحی آزمایش های انجام شده مطابق مدل باکس بنکن برای حذف رنگ

| شماره آزمایش | X ₁ (pH) | X ₂ (غلظت اولیه- میلی گرم در لیتر) | X ₃ (زمان تماس-دقیقه) | X ₄ (دوز جاذب- گرم در لیتر) | Y (راندمان حذف) |
|--------------|---------------------|---|----------------------------------|--|-----------------|
| ۱ | ۱۱ | ۲۵ | ۶۰ | ۵ | ۷۵ |
| ۲ | ۳ | ۵۰ | ۶۰ | ۲ | ۳۷ |
| ۳ | ۷ | ۵۰ | ۶۰ | ۵ | ۶۰ |
| ۴ | ۱۱ | ۷۵ | ۶۰ | ۵ | ۷۲ |
| ۵ | ۷ | ۲۵ | ۶۰ | ۸ | ۷۹ |
| ۶ | ۳ | ۵۰ | ۳۰ | ۵ | ۳۵ |
| ۷ | ۳ | ۵۰ | ۶۰ | ۸ | ۴۰ |
| ۸ | ۳ | ۷۵ | ۶۰ | ۵ | ۳۹ |
| ۹ | ۷ | ۷۵ | ۶۰ | ۸ | ۵۵ |
| ۱۰ | ۷ | ۵۰ | ۹۰ | ۲ | ۷۷ |
| ۱۱ | ۷ | ۵۰ | ۶۰ | ۵ | ۶۳ |
| ۱۲ | ۳ | ۵۰ | ۹۰ | ۵ | ۵۳ |
| ۱۳ | ۷ | ۷۵ | ۹۰ | ۵ | ۷۳ |
| ۱۴ | ۷ | ۵۰ | ۶۰ | ۵ | ۶۴ |
| ۱۵ | ۷ | ۵۰ | ۳۰ | ۲ | ۴۳ |
| ۱۶ | ۷ | ۷۵ | ۶۰ | ۲ | ۴۹ |
| ۱۷ | ۷ | ۲۵ | ۳۰ | ۵ | ۵۷ |
| ۱۸ | ۷ | ۷۵ | ۳۰ | ۵ | ۴۷ |

| | | | | | |
|----|---|----|----|----|----|
| ۶۱ | ۵ | ۳۰ | ۵۰ | ۱۱ | ۱۹ |
| ۹۱ | ۸ | ۶۰ | ۵۰ | ۱۱ | ۲۰ |
| ۶۵ | ۲ | ۶۰ | ۵۰ | ۱۱ | ۲۱ |
| ۸۵ | ۸ | ۹۰ | ۵۰ | ۷ | ۲۲ |
| ۸۱ | ۵ | ۹۰ | ۲۵ | ۷ | ۲۳ |
| ۵۹ | ۲ | ۶۰ | ۲۵ | ۷ | ۲۴ |
| ۵۰ | ۵ | ۶۰ | ۲۵ | ۳ | ۲۵ |
| ۹۴ | ۵ | ۹۰ | ۵۰ | ۱۱ | ۲۶ |
| ۴۵ | ۸ | ۳۰ | ۵۰ | ۷ | ۲۷ |

یافته‌ها

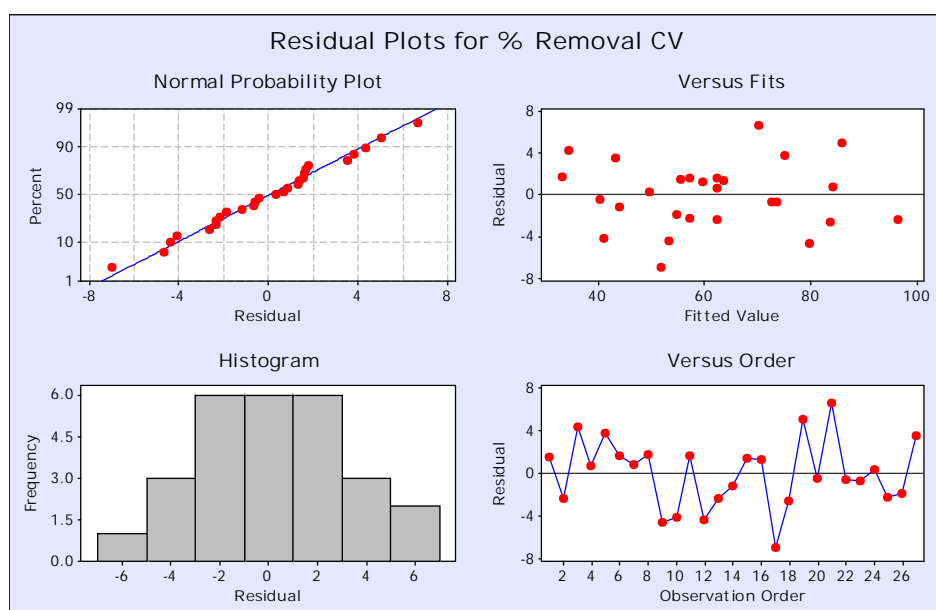
آزمایشات، تحت شرایط تعیین شده توسط مدل باکس بنکن به روش استاندارد انجام شد که نتایج آن در جدول شماره ۲ آورده شده است. همان‌طوری که جدول ۳ نشان می‌دهد، مدل به لحاظ آماری به دلیل اینکه $p\text{-value}$ آن کمتر از ۰/۰۵ است با شرایط خطی رابطه معنی دار دارد. بنابراین راندمان حذف رنگ توسط متغیرهای معنی دار طبق رابطه زیر به دست می‌آید.

$$Y=62.3+17pH-5.5C+14.58T+5.41D+5.75 pH \times D \quad (3)$$

تأیید مدل پاسخ سطحی

در تحلیل آزمایش‌ها و استفاده از مدل‌های خطی، تمام کارها با داشتن این فرض انجام می‌شود که باقیمانده دارای توزیع نرمال با میانگین صفر، واریانس ثابت^۲ و مستقل باشد. نمودار شماره ۱، درستی این فرض‌ها را می‌تواند نشان دهد. نمودار سمت چپ بالا و پایین برای بررسی نرمال بودن

باقیمانده‌ها است و با توجه به این که انحرافی در نرمال بودن باقیمانده دیده نمی‌شود فرض نرمال بودن باقیمانده‌ها اثبات می‌شود. نمودار سمت راست و بالا، برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقیمانده‌هاست، در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می‌شود. در این نمودار، روند خاصی که بیان‌کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد دیده نمی‌شود، پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود. نمودار سمت راست و پایین، برای بررسی استقلال بین باقیمانده‌ها است. در صورت مشاهده نشدن هر گونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می‌شود. در این نمودار، روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده‌ها را رد کرد دیده نمی‌شود. بنابراین در مجموع با توجه به تحلیل نمودار شماره ۱ و مورد قبول شدن فرض‌های مورد نظر و همچنین ضرایب به دست آمده از R^2 و مقادیر R^2 متعادل شده ($\text{adjusted-}R^2$) در جدول شماره ۳، می‌توان گفت مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد.

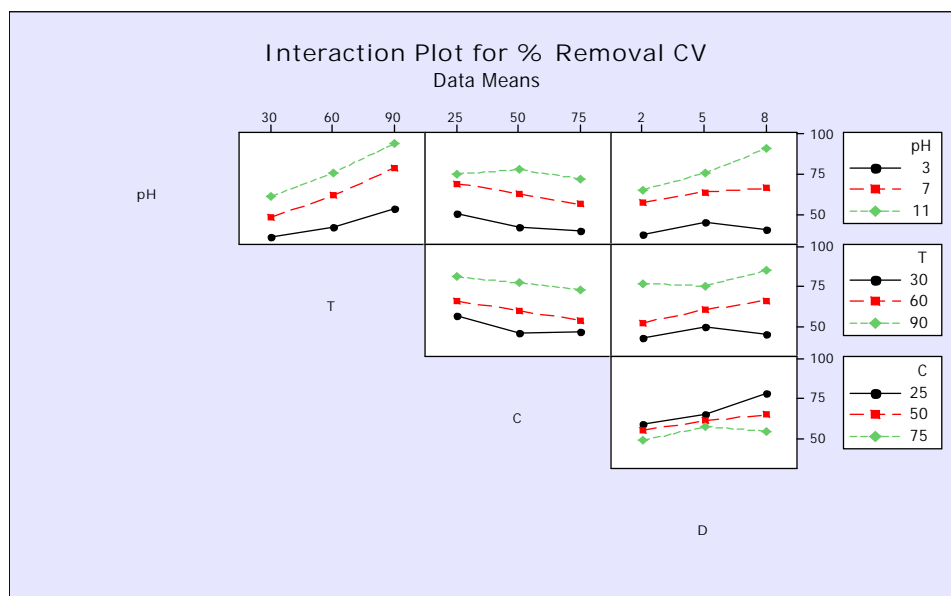


نمودار ۱: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده برای حذف رنگ کریستال ویوله توسط کاه جو اصلاح شده

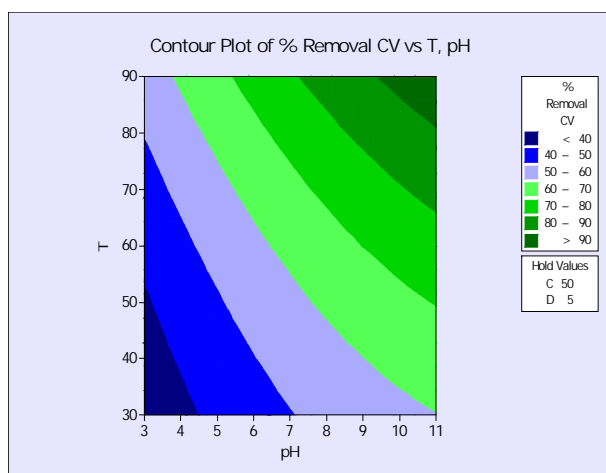
جدول ۳: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد حذف رنگ کریستال ویوله توسط کاه جو اصلاح شده

| واژه | ضریب تخمین | خطای استاندارد | T | P-Value |
|---|------------|----------------|-------|---------|
| ضریب ثابت | ۶۲/۳ | ۲/۷۲ | ۲۲/۸۸ | ۰/۰۰۰ |
| pH | ۱۷ | ۱/۳۶ | ۱۲/۴۸ | ۰/۰۰۰ |
| C | -۵/۵ | ۱/۳۶ | -۴/۰۳ | ۰/۰۰۲ |
| T | ۱۴/۵۸ | ۱/۳۶ | ۱۰/۷ | ۰/۰۰۰ |
| D | ۵/۴۱ | ۱/۳۶ | ۳/۹۷ | ۰/۰۰۲ |
| pH×pH | -۳/۰۸ | ۲/۰۴ | -۱/۵ | ۰/۱۵ |
| C×C | -۰/۰۸ | ۲/۰۴ | -۰/۰۴ | ۰/۹۶ |
| T×T | ۱/۷۹ | ۲/۰۴ | ۰/۸۷ | ۰/۳۹ |
| D×D | -۱/۴۵ | ۲/۰۴ | -۰/۷۱ | ۰/۴۸ |
| pH×C | ۲ | ۲/۳۵ | ۰/۸۴ | ۰/۴۱ |
| pH×T | ۳/۷۵ | ۲/۳۵ | ۱/۵۹ | ۰/۱۳ |
| pH×D | ۵/۷۵ | ۲/۳۵ | ۲/۴۳ | ۰/۰۳ |
| C×T | ۰/۵ | ۲/۳۵ | ۰/۲۱ | ۰/۸۳ |
| C×D | -۳/۵ | ۲/۳۵ | -۱/۴۸ | ۰/۱۶ |
| T×D | ۱/۵ | ۲/۳۵ | ۰/۶۳ | ۰/۵۳ |
| S=۴/۷ R-Sq= ۹۶/۳ R-Sq(adj)=۹۲/۱ | | | | |

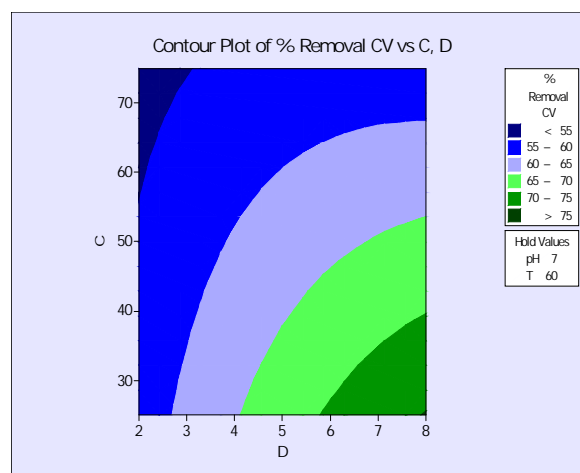
کارایی روش پاسخ سطح در بهینه‌سازی حذف کریستال ویوله از محیط‌های آبی به وسیله کاه جو اصلاح‌شده



نمودار ۲: پیش بینی میانگین درصد حذف رنگ کریستال ویوله توسط کاه جو اصلاح‌شده به وسیله برهمکنش متغیرهای اصلی (pH، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، دوز جاذب)



a



b

نمودار ۳: ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده (a) اثر متقابل مقدار زمان تماس و pH؛ b: اثر متقابل دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ)

بررسی متغیرها بر راندمان حذف

شماره ۳a و ۴b، در مجموع می‌توان فهمید که راندمان جذب با افزایش زمان تماس، مقدار جاذب و pH و با کاهش غلظت رنگ، افزایش می‌یابد.

همان‌طوری که جدول شماره ۱ نشان می‌دهد، در این مطالعه از فاکتورهای pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه رنگ استفاده شده است. با توجه به نمودار شماره ۲ که برهمکنش این فاکتورها را نشان می‌دهد و همچنین نمودارهای

بحث و نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، ظرفیت جذب بالای کاه اصلاح شده احتمالاً به دلیل افزایش گروه کربوکسیل در کاه در نتیجه ساختار مولکولی اسید سیتریک بوده است.^{۲۰} در بررسی Chakraborty، میزان حذف کریستال ویوله را با پوسته برنج اصلاح شده با هیدروکسید سدیم مورد مطالعه قرار داد و ظرفیت جذب را مطلوب و در حدود ۴۴/۸۷ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب به دست آورد.^{۲۱} Sudamalla در مطالعه خود با روش باکس بنکن، ۴ فاکتور درجه حرارت، غلظت رنگ، دوز جاذب و pH را برای حذف رنگ کریستال ویوله مورد بررسی قرار داد و در مجموع با در نظر گرفتن برهمکنش متقابل فاکتورها، راندمان حذف رنگ را ۸۹ درصد به دست آوردند.^{۲۲} مهم ترین پارامتر برای جذب فلزات توسط جاذب، pH است. همان طوری که در نمودار ۲ و ۳a مشخص است، میزان حذف رنگ کاملاً به pH وابسته است. نتایج حاصل از این مطالعه نشان می دهد که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۳ تا ۱۱ باعث افزایش میزان درصد حذف می شود. با افزایش pH در سیستم مورد مطالعه، میزان یون هیدروکسیل در محلول مورد نظر بالا رفته و این باعث می شود سطح جاذب پروتئین از دست دهد و به این ترتیب، بار منفی سطح جاذب تقویت شده و میزان نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین رنگ کریستال ویوله که دارای بار مثبت ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$) می باشد و سطح جاذب افزایش و به دنبال آن جذب رنگ نیز افزایش خواهد یافت.^{۲۳، ۲۴} Teng Ong در مطالعه ای میزان حذف رنگ متیلن بلو را توسط پوسته برنج اصلاح شده با اسیدتارتاریک مورد مطالعه قرار داد و پی بردند که با افزایش pH درصد حذف رنگ بیشتر می شود.^{۲۳} Mona نیز در تحقیقی که در باره حذف کریستال ویوله از بیومس *Nostoc linckia* توسط روش طرح مرکب مرکزی انجام داد، به نتیجه مشابه این تحقیق دست یافت که با افزایش pH راندمان حذف بیشتر می شود.^{۲۵} با افزایش زمان تماس، به دلیل اینکه شانس برخورد

مولکول های رنگ با جاذب بالا می رود، مقدار جذب بیشتر می شود (نمودار ۳a). Ahmad در مطالعه خود اثر زمان تماس را بر روی حذف رنگ کریستال ویوله با استفاده از پودر پوست *coniferous pinus* مورد بررسی قرار داد و به نتیجه مشابهی مبنی بر افزایش راندمان جذب با افزایش زمان تماس دست یافت.^{۲۶}

با بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ در این مطالعه، مشخص شد که میزان درصد حذف از ۲۵ میلی گرم در لیتر به ۷۵ میلی گرم در لیتر کم می شود (نمودار ۳b). این کاهش درصد به خاطر فقدان سطح کافی برای غلظت های زیاد رنگ می تواند باشد. به عبارت دیگر، می توان گفت در غلظت های خیلی زیاد به دلیل اینکه نسبت سطح فعال جاذب به مولکول های رنگ محلول کم است میزان درصد حذف کم است. Saha در تحقیقی مشابه حذف رنگ کریستال ویوله را توسط پودر برگ گیاه *jackfruit* را مورد مطالعه قرار دادند و به این موضوع پی برد که با افزایش غلظت رنگ درصد حذف رنگ کم می شود.^{۲۷}

بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب نشان داد (نمودار ۳b) که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف نیز زیاد می شود زیرا تعداد سایت های فعال جاذب بر روی جاذب که می تواند در اختیار رنگ قرار گیرد، افزایش می یابد. Singh در مطالعه حذف کریستال ویوله با استفاده از نانوکامپوزیت و روش طرح مرکب مرکزی، به نتیجه مشابه این تحقیق دست یافت که با افزایش دوز جاذب درصد حذف رنگ بیشتر می شود.^{۲۸}

با توجه به یافته های پژوهش و جدول شماره ۲ بیشترین و کمترین درصد حذف رنگ به روش باکس بنکن به ترتیب در آزمایش شماره ۲۶ و ۶ به دست آمد که به ترتیب حدود ۹۴ و ۳۵ درصد بوده است. در نهایت می توان نتیجه گیری کرد که روش طراحی آزمایش، روشی کارآمد در کم کردن هزینه ها و آزمایشات و همچنین با بررسی اثرات متقابل متغیرها

سپاسگزاری

از معاونت تحقیقات و فناوری و مرکز تحقیقات دانشگاه علوم بهداشتی بابل به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این تحقیق، تشکر و قدردانی می‌گردد.

به‌شمارمی‌آید و از کاه جو اصلاح شده هم می‌توان به عنوان یک جاذب کم هزینه و فراوان در جذب رنگ کریستال ویوله به کاربرد.

منابع

1. Arthy M, Saravanakumar MP. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. *J Mol Liq* 2013;187: 189-200.
2. Gamal O, El-Sayed. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalination* 2011;272: 225-32.
3. McMullan G MC, Conneely A, Kirby N, et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl Microbiol Biot* 2001;56: 81-7.
4. Siboni MS, Fallah S, Tajasoi S. removal of acid red 18 and reactive black dyes from aquatic solution by using of adsorption on azolla filiculoides: a kinetic study. *J Gilan U Med Sci* 2014;22: 42-50 [in Persian].
5. Singh KP, Gupta S, Singh AK, Sinha S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J Hazard Mater* 2011;186: 1462-73.
6. Saeed A, Sharif M, Iqbal M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *J Hazard Mater* 2010;179: 564-72.
7. Saha PD, Chakraborty S, Chowdhury S. Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Coll Surf B* 2012;92: 262-70.
8. Shengfang L. Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose. *Bioresource Technol* 2010;101: 2197-202.
9. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *J Hazard Mater* 2009;167: 1-9.
10. Thinakaran N, Baskaralingam P, Pulikesi M, et al. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *J Hazard Mater* 2008;151: 316-22.
11. Garg VK, Amita M, Kumar R, et al. Removal methylene blue from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes* 2004;63: 243-50.
12. Özacar M, Sengil A.I., Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust, *Bioresource Technol* 2005;96: 791-95.
13. Omidi M. Study of morphological and biochemical traits in barley. *Iran J Agric Res* 2001;32(4): 773-83 [in Persian].
14. Miretzky P, Cirelli A. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J Hazard Mater* 2010;180(1): 1-19.
15. Gong R, Jin Y, Chen F, et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *J Hazard Mater* 2006;137(2): 865-70.
16. Seema J, Jayaram RV. Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*). *Desalination* 2010;250: 921-7.
17. Gong R, Jin Y, Chen F, et al. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *J Hazard Mater* 2006;137(2): 865-70.
18. Kumar A, Prasad B, Mishra M. Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box-Behnken design. *J Hazard Mater* 2008;150: 174-82.
19. Zazouli MA, Tilaki RAD, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of Ultraviolet Light. *J Mazandaran U Med Sci* 2014;24(113): 151-61 [in Persian].
20. Han R, Zhang L, Song C, et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydr Polym* 2010;79(4): 1140-9.
21. Chakraborty S, Chowdhury S, Saha PD. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydr Polym* 2011;86: 1533-41.
22. Sudamalla P, Saravanan P, Matheswaran M. Optimization of operating parameters using response surface methodology for adsorption of crystal violet by activated carbon prepared from mango kernel. *Environ Res* 2012;22(1): 1-7.
23. Tengong S, Keng P-S, Chong A-W, et al. Tartaric Acid Modified Rice Hull as a Sorbent for Methylene Blue

- Removal. Am J Environ Sci 2010;6(3): 244-8.
24. Mittal A, Mittal J, Malviya A, et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. J Coll Interf Sci 2010;343: 463-73.
25. Mona S, Kaushik A, Kaushik CP. Waste biomass of Nostoc linckia as adsorbent of crystal violet dye: Optimization based on statistical model. Int. Biodeterior. Biodegradation 2011;65: 513-21.
26. Ahmad R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). J Hazard Mater 2009;171: 767-73.
27. Saha PD, Chakraborty S, Chowdhury S. Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by artocarpus heterophyllus (jackfruit) leaf powder. Coll Surf B 2012;92: 262-70.
28. Singh KP, Gupta S, Singh AK, Sinha S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. J Hazard Mater 2011;186: 1462-73.

Efficiency of Response Surface Methodology for Optimizing Removal of Crystal Violet (CV) from Aqueous Solutions by Modified Barley Straw

Abdoliman Amoei¹, Hosein Ali Asgharnia¹, Kamaledin Karimian²,
Yosef Mahdavi³, Davoud Balarak³, Seyed Mehdi Ghasemi^{4*}

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Allied Medical Sciences, Babol university of Medical Sciences, Babol, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, Mazandaran university of Medical Sciences, Sari, Iran

4. Department Environmental Health Engineering, Health Department, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran

E-mail: ghasemimehdi61@gmail.com

Received: 9 Jun 2014 ; Accepted: 21 Sep 2014

ABSTRACT

Background: One of the most important sources of environmental pollution is dye from industrial wastewater which is harmful for human health and environment. Therefore, the aim of this study was to evaluate removal of Crystal violet (CV) dye from aqueous solutions by citric acid modified barley straw using response surface methodology.

Methods: This research was an experimental-laboratory study. The batch experiment was conducted to evaluate the effect of pH, dye concentration, adsorbent dosage, and contact time on dye removal from aqueous solution. Response surface methodology was applied to appraise the effect of these different variables. The dye concentration in the solutions was measured by spectrophotometer at the wavelength of 594 nm.

Results: The result of this research showed that dye removal efficiency was increased by increasing of adsorbent dosage, pH, and contact time, whilst decreased by increasing of initial dye concentration. The Maximum and minimum dye removal were obtained 94 and 35 percent, respectively. Analysis of variances test showed that the linear model was the best model to explain the interaction of variables.

Conclusion: According to the obtained results, modified barley straw appears to be used as a suitable, low cost, and efficient adsorbent for removal crystal violet dye from aqueous solutions.

Keywords: Barley straw, Crystal violet dye, Adsorption process, Response surface methodology.