

جذب سطحی رنگ کاتیونی از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال پوست گریپ فروت و روش بهینه سازی تاگوچی

سیما تیموریان مطلق^۱، حمیدرضا عظیم‌زاده^۲، سمیه قاسمی^{۳*}، اصغر مصلح‌آرانی^۴، حمید سودایی‌زاده^۵

۱- کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه یزد

۲- دانشیار و عضو هیات علمی دانشگاه یزد

۳- استادیار و عضو هیات علمی دانشگاه یزد

۴- دانشیار و عضو هیات علمی دانشگاه یزد

۵- دانشیار و عضو هیات علمی دانشگاه یزد

* s.ghasemi@yazd.ac.ir

تاریخ دریافت: [۱۳۹۶/۱/۴]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۶/۷/۲]

چکیده

رنگ یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در پساب صنایع نساجی است. یکی از روش‌های کارآمد در حذف رنگ از فاضلاب، استفاده از فرآیند جذب سطحی، به ویژه برای حذف آلاینده‌های غیر قابل تجزیه است. این پژوهش با هدف بررسی پتانسیل پوست گریپ فروت در حذف رنگ متیلن‌بلو انجام شد. به منظور بهینه‌سازی شرایط جذب، تأثیر عوامل مختلف مانند غلظت اولیه رنگ (۴۰۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (۱-۰/۱ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۷۰-۱۰ دقیقه) و دانه‌بندی جاذب (۲-۱ میلی متر) بررسی شد. برای کاهش تعداد آزمایش‌های مورد نیاز و صرفه‌جویی در زمان و هزینه، از روش طرح آزمایش تاگوچی استفاده شد و تعداد آزمایش‌ها از ۲۵۶ به ۶۴ آزمایش کاهش یافت. ویژگی‌های سطحی جاذب نیز با استفاده از تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی شد. نتایج نشان داد غلظت اولیه رنگ، بیشترین تأثیر را در فرآیند حذف رنگ داشت. شرایط بهینه آزمایش برای حذف رنگ متیلن‌بلو در زمان ۱۰ دقیقه، غلظت رنگزا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب یک گرم با دانه‌بندی یک میلی متر بدست آمد. مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۷۳۸ هماهنگی بهتری را با نتایج نشان داد. با توجه به اینکه pH بهینه حذف رنگ با این جاذب در محدوده ۸-۱۲ است و اغلب فاضلاب‌های نساجی دارای pH قلیایی هستند، به نظر می‌رسد این جاذب از پتانسیل مطلوبی برای حذف رنگزای کاتیونی از پساب برخوردار باشد.

واژگان کلیدی: پساب، تاگوچی، جاذب طبیعی، گریپ فروت، متیلن‌بلو

۱- مقدمه

صنایع مصرف‌کنندگان آب است [2] با توجه به نوع فرآیند تولید، میزان مصرف آب بین ۲۵-۲۵۰ مترمکعب به ازاء هر تن محصول است [3]. رنگ موجود در فاضلاب این صنایع، اولین آلاینده شناخته شده در پساب‌هاست [4] که حذف رنگ از این

امروزه مشکل کمبود آب پاک به سبب آلودگی حاصل از تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده صنعتی، تشدید شده است [1] در کنار این مطلب، صنعت نساجی به عنوان یکی از بزرگترین

پساب به دلیل مصرف بالای آب [2] و حجم قابل ملاحظه فاضلاب رنگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [5]. رنگ‌ها به دلیل ساختار پیچیده، اغلب پایدار و مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده که بیشتر سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند [7]. به همین دلیل، آلودگی اکوسیستم‌های آبی به رنگ‌ها، یکی از اصلی‌ترین معضلات زیست محیطی قرن حاضر به شمار می‌رود [9,8]

بر اساس مطالعات انجام شده، ۱۰ تا ۳۰ درصد رنگ استفاده شده در صنعت نساجی کشور وارد پساب می‌شود که با فرض میانگین ۱۰ درصد، سالانه ۷۰۰ تن مواد رنگزای آلی از کلاس‌های مختلف وارد آب‌های پذیرنده می‌شود [10]. انجمن سم‌شناسی و اکولوژی رنگ (ETAD)^۱ در مطالعه‌ای به منظور بررسی سمیت ترکیبات رنگی روی ماهی‌ها مشخص کرد که ۹۸ درصد رنگ‌ها دارای LC₅₀^۲ بیشتر از یک میلی‌گرم بر لیتر و حدود ۹۵ درصد آنها دارای LC₅₀ بیشتر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هستند [11]. متیلن بلو رایج‌ترین ترکیب رنگی استفاده شده به منظور رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است که استنشاق آن می‌تواند سبب اختلال در تنفس شده و مواجهه مستقیم با آن نیز می‌تواند باعث بروز آسیب‌های دائمی به چشم‌های انسان و حیوانات، سوختگی‌های موضعی، تهوع و استفراغ، افزایش تعریق، اختلالات ذهنی و بیماری متاهموگلوبینا شود [12].

به کارگیری روش‌های مختلف تصفیه فاضلاب، پاسخی به مشکلات مربوط به بهداشت عمومی و آثار زیان‌آور ناشی از دفع فاضلاب در محیط بوده و منظور از تصفیه، سرعت بخشیدن به فرآیندهای طبیعی تحت شرایط کنترل شده است [13]. در گذشته حذف این آلودگی‌ها به طبیعت واگذار شده بود، اما به تدریج با توجه به کیفیت و کمیت آن‌ها، یافتن راه‌حلی برای سالم‌سازی آب به منظور کاهش آلودگی محیط زیست و جلوگیری از انتشار بیماری‌ها و همچنین امکان استفاده دوباره از فاضلاب‌های خانگی و صنعتی که از حجم زیادی نیز برخوردار هستند، برای تامین آب مورد نیاز مصارف مختلف ضروری شده است [14]. امروزه روش‌های تصفیه

متعددی برای رنگ‌زدایی فاضلاب‌های رنگی استفاده شده قرار می‌گیرد که انتخاب روش بهینه، بستگی به غلظت رنگ، هزینه‌های تصفیه و استاندارد پساب خروجی دارد [5]. یکی از روش‌های کارآمد در حذف رنگ از فاضلاب، استفاده از فرآیند جذب سطحی است [15, 16]. از مؤثرترین فرآیندهای جداسازی به ویژه برای حذف آلاینده‌های غیر قابل تجزیه، فرآیند جذب است [17]. این روش توانایی حذف ترکیبات آلی و غیرآلی مانند فلزات، مواد رنگزا و ترکیبات تولیدکننده بو را دارد [18]. در جذب سطحی، ترکیبات رنگی موجود در فاضلاب به سادگی به فاز جامد منتقل می‌شود. از طرفی، ماده جاذب استفاده شده می‌تواند دوباره احیا شده و در فرآیند جذب استفاده شود یا پس از استفاده در محلی خشک بدون تماس مستقیم با محیط نگهداری شود [19]. فناوری جذب با کربن فعال به عنوان یکی از بهترین فناوری‌های کنترلی در دسترس به وسیله سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا پذیرفته شده است [20]. کارایی فرآیند جذب با استفاده از کربن فعال تجاری برای حذف رنگزاهای متنوعی از پساب، این روش را به یک روش ایده‌آل نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه گران و پرهزینه تبدیل کرده است [21]. استفاده از یک جاذب زمانی می‌تواند مقرون به صرفه باشد که نیازمند فرآیند اندک بوده و به فراوانی نیز در طبیعت یافت شود و یا محصول جانبی یا ماده ضایعاتی حاصل از صنایع دیگر باشد [22].

در اغلب پژوهش‌های انجام شده در خصوص استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مانند ضایعات کشاورزی از این ترکیبات به منظور حذف مواد رنگزای کاتیونی استفاده شده است. زیرا محصولات طبیعی کشاورزی با توجه به ساختار شیمیایی خاصی که دارند بیشتر مستعد برای جذب گونه‌های کاتیونی هستند [23]. که نه تنها دارای ارزش اقتصادی بسیار کم یا فاقد هرگونه ارزش اقتصادی است بلکه سبب ایجاد مشکل دفعی نیز می‌شود. از این رو، تبدیل آن‌ها به کربن فعال سبب افزوده شدن ارزش اقتصادی، کمک به کاهش هزینه دفع ضایعات و مهم‌تر از آن ایجاد یک روش بالقوه کم هزینه برای ایجاد کربن‌های فعال تجاری است [21]. از میان این جاذب‌ها

1 Ecological and Toxicological Association of Dyes

2 Lethal concentration

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۳ ارزیابی شده و همچنین برای بررسی ساز و کار جذب سطحی رنگزا توسط کربن فعال حاصل از گریپ فروت، از نرم افزار chem draw ultra استفاده شده است و در بخش پایانی تأثیر عوامل مؤثر بر فرآیند رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت رنگزا و زمان تماس و pH مطالعه شده است و در نهایت ایزوترم ها (لانگمویر^۴، فروندلیچ^۵ و تمکین^۶) برای ارزیابی داده ها بررسی شده اند.

۲- مواد و روش ها

این مطالعه به صورت ناپیوسته و با استفاده از رنگ کاتیونی متیلن بلو با وزن مولکولی ۳۵۵/۸۹ گرم بر مول و فرمول $(C_{16}H_{18}ClN_3S_2H_2O)$ محصول شرکت مرک آلمان صورت پذیرفته است. برای انجام مطالعه ابتدا پودر رنگ مورد نظر به مدت دو ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در آون قرار گرفته و برای کاهش خطا، محلول مادری، رنگ متیلن بلو در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بکار رفته است. غلظت رنگ در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر analytic jena ۲۱۰ در طول موج ۶۶۷ نانومتر سنجیده شده است.

در ادامه و برای آماده سازی پودر جاذب، پوست گریپ فروت به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا وزن آن ثابت شود و برای تعیین دانه بندی ذرات، نمونه ها را با هاون چینی و آسیاب خرد شده و از الک ASTM^۷ با مش ۱۸ (۱ میلی متر) و مش ۱۰ (۲ میلی متر) عبور داده شد که در فاصله زمانی مناسب این دو فرآیند صورت گرفته و برای تعیین ویژگی های سطحی پوست گریپ فروت نیز از طیف تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است.

بهینه سازی شرایط و عوامل مؤثر در این مطالعه با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی انجام گرفته شده است که در

می توان به پوست سیر [۲۴]، پوسته شلتوک [25]، پوست گریپ فروت [1]، هسته زیتون [26]، هسته هلو [27]، برگ آناناس [28]، تفاله انار [29] و پوست آلوچه [30] اشاره کرد. در مطالعه حاضر به بررسی پتانسیل پوست گریپ فروت در حذف رنگ متیلن بلو پرداخته خواهد شد. پوست گریپ فروت شامل چندین مونومر و پلیمر محلول و نامحلول در آب است با این شرایط که بخش محلول آن شامل: گلوکز، فروکتوز، ساکارز است و ۵۰ تا ۷۰ درصد بخش نامحلول آن را پکتین، سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل می دهد. این پلیمرها غنی از کربوکسیل و گروه های عاملی هیدروکسیل بوده که سبب اتصال مولکول های رنگ کاتیونی به آن ها در محلول های آبی می شود [1].

برای صرفه جویی در زمان و هزینه های آزمایشگاهی، با استفاده از طراحی آزمایش (DOE)^۱ می توان بهینه سازی تولید یا فرآیند یک پروژه را بطور موفقیت آمیزی انجام داد [31] که یک ابزار قوی برای افزایش کیفیت محصول ها و رفع علل ایجاد زیان های کیفی به ویژه در مراحل قبل از انجام پروژه است [32]. طرح آزمایش های تاگوچی، از جمله شیوه های آماری است که ضمن حفظ درستی و دقت قابل قبول در نتایج، قادر است بطور چشمگیری از تعداد آزمایش ها بکاهد. این روش قادر است، حالت بهینه ای از فرآیند تولید یا شرایط مورد نظر را با توجه به متغیرهای بررسی شده، حتی در صورتی که در آزمایش های انجام شده موجود نباشند، پیش بینی نماید [33]. روش مذکور انحراف های ممکن از مقدار هدف را همراه با تابع زیان مدل سازی نموده و از آرایه های متعامد برای اختصاص فاکتورهای انتخاب شده استفاده می کند. ابزار کلیدی این روش برای طراحی آزمایش ها، طراحی با روش های آماری است [34].

هدف از این پژوهش، بررسی پتانسیل جاذب زیستی پوست گریپ فروت در راکتور ناپیوسته با استفاده از روش تاگوچی است. ویژگی های سطحی پوست گریپ فروت در این پژوهش با استفاده از طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)^۲ و

3 Scanning electron microscope

4 Langmuir

5 Freundlich

6 Temkin

7 American standard test sieve series

1 Design of experiment

2 Fourier transform infrared spectroscopy

گرفته شده درصد حذف رنگ است، بنابراین هدف بیشینه‌سازی پاسخ بوده و نسبت S/N با استفاده از رابطه (۱) تعیین شده است [35].

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{\frac{1}{v_1^2} + \frac{1}{v_2^2} + \dots + \frac{1}{v_n^2}}{n} \quad (1)$$

در این رابطه Y_n مقدار پاسخ اندازه‌گیری شده برای هر آزمایش و n تعداد تکرار هر آزمایش است. در این پژوهش هر چه مقدار S/N بیشتر باشد، راندمان حذف رنگ نیز بهتر بوده و به تبع آن این اطمینان به وجود می‌آید که اثر عوامل اغتشاش در مقایسه با اثر عوامل اصلی حداقل است و پاسخ نهایی کم‌ترین حساسیت را نسبت به عوامل غیرقابل کنترل دارد. در ضمن در روش تاگوچی، از تحلیل واریانس^۴ برای تعیین واریانس خطا و اهمیت نسبی هر یک از عوامل موثر استفاده می‌شود [36].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل واکنش رنگزای متیلن بلو با پلیمر پکتین موجود در پودر جاذب

امروزه عمده‌ترین منبع استخراج و تولید ماده خام اصلی پکتین، پوست میوه‌های جنس (Citrus.sp) مرکبات است و پکتین جزء اصلی قسمت سفید و اسفنجی داخل پوست میوه است [37]. قسمت عمده اجزای ساختمانی پکتین را پلیمر دی‌گالاکتورونیک اسید تشکیل می‌دهد و یکی از گروه‌های موجود در ساختار این پلیمر گروه کربوکسیل است [38]. باقلیایی کردن محیط و افزایش pH تا ۹، هیدروژن موجود بر سطح پکتین به دلیل قلیایی شدن محیط، از آن جدا شده و بار منفی موجود بر سطح اکسیژن پکتین، بار مثبت سولفور موجود در رنگزای متیلن‌بلو را جذب می‌کند. به همین دلیل وجود این ساختار پلیمری و گروه کربوکسیل که دارای خاصیت اسیدی است گواهی بر پتانسیل جذب رنگزای کاتیونی توسط این جاذب است. شکل (۱) چگونگی واکنش رنگ متیلن‌بلو و پلیمر پکتین را نشان می‌دهد. در این پژوهش ترسیم ساختارها با استفاده از نرم افزار chem draw ultra۱۲ انجام پذیرفته است.

آن اولین گام، تعیین عوامل مؤثر و سطوح آن‌ها است. باید در نظر داشت که پارامترهای مختلفی در حذف مواد رنگزا از پساب تأثیر دارند که در این پژوهش تأثیر پارامترهای زمان تماس، غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب و دانه‌بندی الک به عنوان عوامل مؤثر بر روند جذب سطحی توسط جاذب، به ترتیب در ۴، ۲، ۲، ۴ سطح مد نظر قرار گرفته است. عوامل و سطوح در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش‌ها در جدول (۱) نمایش داده شده است.

جدول ۱. عوامل و سطوح در طراحی آزمایش تاگوچی

Parameters	Levels			
Initial dye concentration(ppm)	50	100	200	400
Adsorbent dosage(gr)	0/1		1	
Contact time(min)	10	30	50	70
Particle size(mm)	1		2	

Table 1. The selected factors and their levels for Taguchi experimental design

در پژوهش پیش رو محدوده سطوح بر اساس آزمایش‌های اولیه متعدد و نیز بررسی محدوده‌های در نظر گرفته شده در منابع مختلف انتخاب شده‌اند و به منظور طراحی آزمایش‌های مذکور از نرم افزار Minitab۱۶ استفاده شده است که طراحی آن‌ها بر اساس آرایه متعامد^۱ صورت می‌پذیرد. شایان ذکر است اختلاف مشاهده شده بین سطوح از نظم خاصی تبعیت نمی‌کند و بر اساس اصول روش تاگوچی به صورت تصادفی است.

بر اساس طرح آزمایش‌های تاگوچی، عوامل مؤثر در آزمایش‌ها به دو دسته کنترل‌پذیر (عوامل سیگنال^۲، S) و غیر قابل کنترل (عوامل اغتشاش یا نویز^۳) تقسیم می‌شوند. در این روش از تحلیل نسبت سیگنال به نویز برای تعیین بهترین اجرای آزمایش‌ها یا بهترین ترکیب‌بندی سطوح عوامل مختلف برای دستیابی به پاسخ بهینه استفاده می‌شود. چگونگی محاسبه این نسبت بسته به این که هدف چه نوع بهینه‌سازی باشد متفاوت است و از آنجایی که در این پژوهش پاسخ در نظر

۴ (ANOVA) Analysis of variance

1 Orthogonal
2 Signal
3 Noise

جاذب، جذب شده و مقدار نسبتاً کمتری روی سطح بیرونی ذره، جذب می‌شوند. انتقال جذب شونده از محلول روی جاذب تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که غلظت حل‌شونده باقیمانده در محلول با غلظت حل‌شونده جذب شده توسط جاذب در تعادل باشد. زمانی که تعادل برقرار شود انتقال جذب‌شونده متوقف شده و توزیع حل‌شونده بین فاز مایع و جامد که قابل اندازه‌گیری است را به خوبی می‌توان تعیین کرد.

۳-۳- تحلیل طیف FTIR پوست گریپ فروت

یکی از کاربردهای مهم این طیف، تعیین اطلاعاتی راجع به ساختمان مولکولی ماده مورد مطالعه و جذب مربوط به هر پیوند است. طیف حاصل، از ترسیم شدت جذب نسبت به عدد موجی یا طول موج بدست می‌آید. شکل (۳) تصویر طیف فوریه مادون قرمز پودر جاذب و رنگزا متیلن‌بلو را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آنالیز طیف FTIR نمونه گریپ فروت در جدول (۲) نمایش داده شده است.

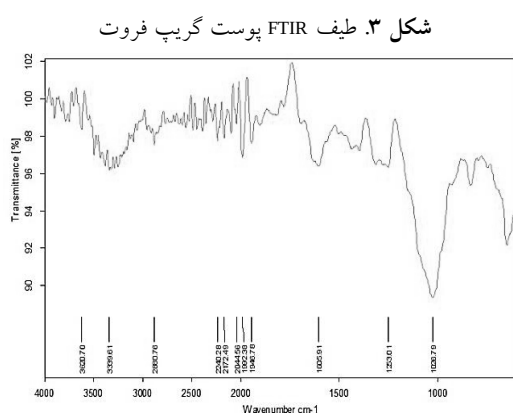


Fig. 3. FTIR spectrums of Grapefruit peel

جدول ۲. نتایج آنالیز طیف FTIR نمونه گریپ فروت

Absorption peak (cm-1)	Functional group	Assignment
1026/79	O-C	Alcohol ,Ether , Ester ,Carboxylic acid
1605/91	C = C	-
2044/56	C ≡ C	-
2880/76	H-C	-
3339/61	H-O	Carboxylic acid

Table 2. FTIR analysis for Grapefruit peel

تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کوالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی، فرکانس‌های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیس را در

شکل ۱. واکنش متیلن بلو و پلیمر پکتین

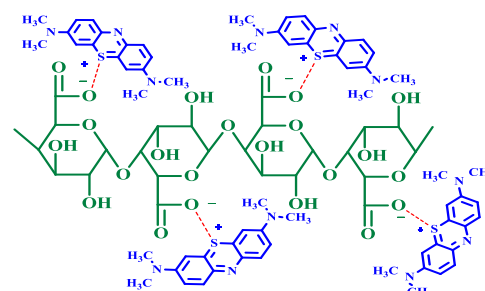


Fig. 1. Reactive between MB & Pectin polymer

۳-۲- تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

بیشتر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفره‌هایی است که تحت عنوان تخلخل شناخته می‌شوند و بر اساس اندازه، نوع و شکل تقسیم بندی می‌شوند. کربن فعال دارای قطر مناسبی از حفرات است که سطح داخلی آن را قابل دسترس می‌سازد و سرعت جذب را افزایش می‌دهد. جذب سطحی مولکول عموماً در حفره‌های ریز و متوسط رخ می‌دهد و حفره‌های بزرگ به عنوان مجراهایی برای عبور ماده جذب‌شونده و رسیدن به حفره‌های ریز هستند. باتوجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح جاذب از تخلخل مطلوبی برخوردار است. شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گریپ فروت را نشان می‌دهد.

شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گریپ فروت

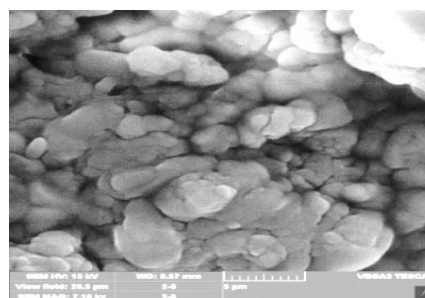


Fig. 2. SEM micrograph of the particles of Grapefruit peel

تصویر فوق بیانگر ساختاری متخلخل در سطح جاذب است. روند جذب سطحی در حفرات جاذب در سه مرحله صورت می‌گیرد در طول فرآیند جذب سطحی، مولکول‌های حل‌شونده از محلول خارج شده و توسط جاذب، جذب می‌شوند. بخش اعظم مولکول‌ها روی مساحت سطح بزرگی از تخلخل‌های

ناحیه مادون قرمز طیف جذب می‌کنند. در فرآیند جذب، فرکانس‌هایی از اشعه مادون قرمز که با فرکانس‌های ارتعاشی طبیعی مولکول مورد نظر هماهنگ باشد، جذب می‌شود. نتایج حاصل از طیف FTIR گریپ فروت نشان می‌دهد، پیک $1026/79$ مربوط به کشش پیوند O-C کربوکسیلیک اسید، پیک $1605/91$ مربوط به گروه C=C، پیک $244/56$ نشان‌دهنده پیوند $C\equiv C$ ، پیک $2880/76$ بیانگر پیوند H-C و $3339/61$ مربوط به پیوند O-H است.

باتوجه به نتایج فوق پوست گریپ فروت دارای گروه‌های عاملی متفاوت مانند کربونیل و هیدروکسیل است که تحت تاثیر pH قرار دارد. واکنش جاذب با رنگ‌های کاتیونی بیشتر از پروتون‌دهی گروه‌های عاملی شده و از این رو طریق کنش و واکنش‌های صورت گرفته بین باندهای هیدروژن و نیروهای واندروالسی است. مقادیر کم pH محلول، غلظت زیاد یون‌های هیدروژن سبب ترغیب جاذب بار مثبت بیشتری را در خود جای داده که این امر مانع از رنگ‌های کاتیونی بر روی جاذب می‌شود. به عبارت دیگر یون‌های هیدروژن اضافی، با مولکول‌های رنگ کاتیونی برای جذب روی سایت‌های فعال رقابت می‌کنند. بنابراین ظرفیت جذب سطحی جاذب به میزان زیادی در مقادیر pH پایین کاهش می‌یابد. زمانی که pH محلول افزایش می‌یابد، تعداد سایت‌های در دسترس با بار مثبت کاهش یافته که این امر به مفهوم آن است که تعداد سایت‌های باردار منفی افزایش می‌یابد. همان‌طور که سطح جاذب بار منفی بیشتری را به خود می‌گیرد، کنش و واکنش بین جاذب و مولکول‌های رنگی کاتیونی نیز افزایش می‌یابد [12]. از طرف دیگر کربوکسیلیک‌اسید موجود در ساختار جاذب خاصیت اسیدی دارد و لزج بودن سطح پوست میوه‌ها هم از همین گروه عاملی نشأت می‌گیرد که این ویژگی سبب ایجاد پتانسیل جذب رنگزای کاتیونی (بازیک) می‌شود [39]. وجود ترکیبات بودار روی پوست مرکبات نیز گواه وجود گروه عاملی آلدئید است. همچنین وجود گروه عاملی کربونیل ($C=O$) به سبب وجود بار منفی در ساختار آن امکان جذب رنگزای کاتیونی با بار مثبت را فراهم می‌کند.

۳-۴- تحلیل بهینه‌سازی شرایط آزمایش با روش طراحی آزمایش تاگوچی

در روش طراحی آزمایش‌ها تاگوچی جدول طراحی آزمایش‌های تحت عنوان آرایه متعامد^۱ بیان می‌شود که برای انجام آزمایش آرایه متعامد L_{16} را پیشنهاد کرده است. اندیس این آرایه بیانگر تعداد آزمایش لازم است. با توجه به انجام آزمایش در چهار تکرار، تعداد کل آزمایش‌های بهینه‌سازی $64=$ (4×4) آزمایش است. این در حالی است که اگر روش تاگوچی بکار گرفته نمی‌شد تعداد کل آزمایش‌های لازم برای جذب رنگزا در چهار تکرار برابر $4 \times 2 \times 2 \times 2 = 32$ آزمایش شود که این مبحث یکی از مزایای مهم این روش را مشخص می‌کند. جدول (۳) آرایه متعامد L_{16} را نشان می‌دهد.

۳-۵- تحلیل واریانس^۲ (ANOVA)

به سبب آنکه تاگوچی در روند طراحی آزمایش‌ها بصورت تصادفی عمل کرده و طراحی آزمایش‌ها را بر مبنای آرایه‌های ارتوگونال توسعه داده است تحلیل اینگونه آزمایش‌ها باید همراه با تحلیل اطمینان باشد تا بتوان با قطعیت در مورد نتایج این آزمایش‌ها اظهار نظر و یا از آن‌ها استفاده کرد. روش استاندارد آماری تحلیل واریانس جهت محاسبه درجه اطمینان مورد استفاده قرار می‌گیرد. نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس، به کمک نرم افزار Minitab ۱۶ در جدول (۴) نشان داده شده است. باتوجه به مقایسه F حاصل از جداول تجزیه واریانس فوق با مقادیر جدول F، تمامی مقادیر ذکر شده با اطمینان ۹۵ درصد اثر معنی‌داری داشته است. ستون آخر (P) در این جدول میزان تأثیر هر عامل را بر پاسخ نشان می‌دهد بر طبق این آنالیز در میان عوامل تعریف شده پارامتر غلظت اولیه جاذب در جاذب گریپ فروت با $42/21$ درصد بیشترین تأثیر را در پاسخ داشته است.

1 Orthogonal
2 Analysis of variance

جدول ۳. طراحی آرایه متعامد L_{16} تاگوچی برای رنگزامتیلن بلو

Row	Contact time(min)	Initial dye concentration (ppm)	Adsorbent dosage(gr)	Particle size(mm)	Ultimate dye concentration (ppm)	Dye removal (%)
1	10	50	0/1	1	0/35	99/3
2	10	100	0/1	1	0/60	99/4
3	10	200	1	2	3/17	98/4
4	10	400	1	2	3/15	99/2
5	30	50	0/1	2	0/51	98/9
6	30	100	0/1	2	6/13	93/8
7	30	200	1	1	4/11	97/9
8	30	400	1	1	4/81	98/7
9	50	50	1	1	1/12	97/7
10	50	100	1	1	2/96	97
11	50	200	0/1	2	4/01	97/9
12	50	400	0/1	2	4/15	98/9
13	70	50	1	2	0/90	96
14	70	100	1	2	3/93	98/6
15	70	200	0/1	1	2/67	98/6
16	70	400	0/1	1	2/58	99/3

Table 3. Taguchi L_{16} orthogonal array design for MB

جدول ۴. نتایج تحلیل واریانس نمونه گریپ فروت

P%	F	Pure sum of squares	Variance	Sum of squares	DOF	parameters
17/71	13/08	22/607	8/160	24/479	3	Contact time
42/21	29/78	53/867	18/5	55/739	3	Dye concentration
8/045	17/45	10/266	10/8	10/890	1	Sieve size
1/21	3/49	1/552	2/176	2/176	1	Adsorbent dosage
30/82	-	-	0/624	0/624	55	Error
100	-	-	-	-	63	Total

Table 4. Anova table for Grapefruit peel

شکل ۴. تأثیر پارامترهای مؤثر حذف رنگ توسط جاذب گریپ فروت

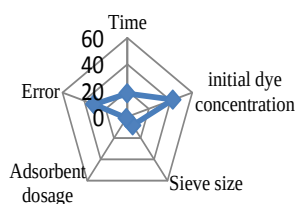


Fig. 4. The effect of influential parameters in dye absorption by the use of Grapefruit adsorbent

۳-۶- شرایط بهینه آزمایش جاذب گریپ فروت

پس از بررسی روند تغییرات S/N نسبت به عوامل اصلی شامل زمان، غلظت رنگزا، مقدار جاذب ودانه بندی آن، سطوحی از

تمامی مقادیر ذکر شده با اطمینان ۹۵ درصد اثر معنی داری داشته است. ستون آخر (P) در این جدول میزان تأثیر هر عامل را بر پاسخ نشان می دهد بر طبق این آنالیز در میان عوامل تعریف شده پارامتر غلظت اولیه جاذب در جاذب گریپ فروت با ۴۲/۲۱ درصد بیشترین تأثیر را در پاسخ داشته است. شکل (۴) میزان تأثیر هر عامل را نشان می دهد. باتوجه به شکل (۴)، تغییرات پارامترهای مؤثر نسبت به مرکز نمودار، غلظت رنگزا نسبت به دیگر پارامترها از اثرگذاری بیشتری برخوردار بوده است.

عوامل قابل کنترل که در صورت به کار بردن آن‌ها بالاترین میزان حذف وجود خواهد داشت به دست آمد. جدول (۵) سطوح بهینه عوامل مؤثر را نشان می‌دهد.

جدول ۵. سطوح بهینه عوامل در بیشینه راندمان حذف رنگ

Controllable parameters	levels	Levels amount
Initial dye concentration	4	400(ppm)
Adsorbent dosage	2	1(g/L)
Sieve size	1	1(mm)
Contact time	1	10(min)

Table 5. Optimized levels of parameters in the max amount of dye removal

به منظور بهینه‌سازی و بررسی عوامل مختلف روی میزان جذب، چهار عامل اصلی غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب، زمان تماس و دانه‌بندی الک بررسی شد. باتوجه به نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس، انتخاب عوامل مؤثر در آزمایش‌های بهینه‌سازی و معناداری اثر عوامل و نیز مقادیر بهینه آن‌ها به غلظت اولیه رنگزا بستگی دارد. برای جاذب گریپ فروت باتوجه به نتایج آنالیز واریانس، تمام عوامل مورد مطالعه دارای اثر معنادار هستند. این در حالی است که پارامتر غلظت اولیه رنگزا با ۴۲/۲۱ درصد بیشترین و پارامتر مقدار جاذب با ۱/۲۱ درصد کم‌ترین سهم را در فرآیند حذف رنگ داشتند. همچنین شرایط بهینه در pH=۹، زمان ۱۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگزا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر مهیا شد. همچنین طبق تئوری تاگوچی سهم عوامل محیطی و خطای آزمایش‌ها باید کم‌تر از ۵۰ درصد اشد و باتوجه به نتایج حاصل، سهم خطا در مورد آنالیز کمتر از ۵۰ درصد است که این امر بیانگر آن است که آزمایش تحت شرایط کنترل شده انجام گرفته است و عوامل خطا تأثیر زیادی روی پاسخ شرایط آزمایش و همچنین نتایج نهایی نداشته است. بر اساس نتایج حاصل، روش تاگوچی که در طرح آزمایش و تحلیل آماری این پژوهش به کار رفت، به عنوان روشی کارآمد در بهینه‌سازی و تعیین تاثیر عوامل مؤثر در آزمایش تشخیص داده شد. کاربرد این روش سهم قابل توجهی در صرفه‌جویی هزینه و زمان و تعیین شرایط بهینه داشت

۷-۳- نتایج و تحلیل آزمایش‌های ناپیوسته جذب رنگ توسط جاذب گریپ فروت

۷-۳-۱- واسنجی مدل‌های ایزوترم

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. تعادل جذبی وقتی رخ می‌دهد که مقدار رنگزای جذب شده روی سطح جاذب برابر با مقدار رنگزای واجذب شده باشد. ایزوترم‌های تعادلی جذب سطحی با رسم غلظت رنگزا در فاز جامد در مقابل غلظت رنگزا در فاز مایع ارائه می‌شود [20]. داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب ایزوترم در زمان تعادل به دست آمده توسط مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برازش داده شد و ثابت‌های هر مدل و ضرائب همبستگی آنها به دست آمد. شکل‌های (۵ و ۶) مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ را برای جاذب گریپ فروت نشان می‌دهد.

شکل ۵. ایزوترم لانگمویر نمونه گریپ فروت

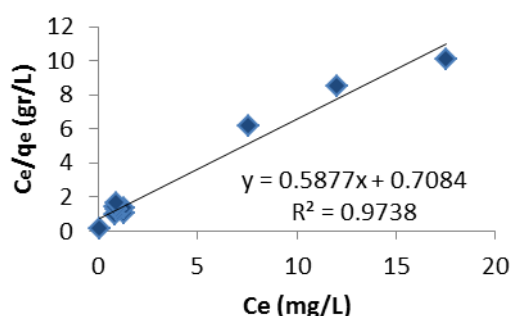


Fig. 5. Langmuir isotherm for adsorption onto Grapefruit peel

در مدل لانگمویر، فرض این است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاصی در داخل جاذب اتفاق می‌افتد [20]. شکل (۶) بیانگر روند هماهنگی داده‌ها با مدل فروندلیچ است. ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع نایکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می‌آید [20]. بر اساس نتایج حاصل از برازش داده‌های آزمایش با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ مشاهده شد که مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۷۳۸ هماهنگی بهتری با نتایج را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر ضریب جداسازی (RL) در

تحلیل آماری این پژوهش به کار رفت، سهم عوامل محیطی و خطای آزمایش‌ها کمتر از ۵۰ درصد برآورد شد که این امر بیانگر آن است که آزمایش‌ها تحت شرایط کنترل شده انجام گرفته است و عوامل خطا تأثیر زیادی روی پاسخ شرایط آزمایش و همچنین نتایج نهایی نداشته است و این روش سهم قابل توجهی در صرفه‌جویی هزینه و زمان و تعیین شرایط بهینه داشت. نتایج حاصل از برازش داده‌های آزمایش با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ مشاهده شد که مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۷۳۸ هماهنگی بهتری با نتایج را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر ضریب جداسازی (RL) در مدل لانگمویر معادل ۰/۰۳ بود که بیانگر مطلوبیت مدل می‌باشد. باتوجه به نتایج آنالیز رگرسیون، مقادیر p-value در تمامی مدل‌های ایزوترم، کم‌تر از ۰/۰۵ بود که بیانگر معنی‌داری فرآیند جذب است.

با مقایسه نتایج به دست آمده از این پژوهش با نتایج مطالعات پژوهشگران دیگر در جدول (۶)، مشاهده می‌شود که در حذف رنگزا کاتیونی با جاذب‌های زیستی مختلف، pH بهینه عمدتاً در محدوده قلیایی، روند جذب بهتری داشته است و با افزایش مقدار جاذب و مقدار رنگزا تا حد معین، روند جذب افزایش یافته است. با تفاوت نوع رنگزا از کاتیونی به آنیونی و تغییر بارسطوحی جاذب در فرآیند حذف رنگ، این روند در pH پایین‌تر و شرایط متفاوت با این پژوهش محقق می‌شود. نتایج بدست آمده در این پژوهش با مطالعات مشابه در حذف رنگزا کاتیونی متیلن‌بلو هم‌خوانی دارد و جاذب مورد مطالعه راندمان جذب بالایی را در حذف رنگ از پساب رنگی نشان می‌دهد.

مدل لانگمویر معادل ۰/۰۳ بود و چنانچه این مقادیر در محدوده ۰-۱ باشند بیانگر مطلوبیت مدل است و همان‌طور که مشاهده می‌شود این مدل در رابطه با هردو جاذب از مطلوبیت برخوردار است. باتوجه به نتایج آنالیز رگرسیون، مقادیر p-value در تمامی مدل‌های ایزوترم، کم‌تر از ۰/۰۵ بود که بیانگر معنی‌داری فرآیند جذب است.

شکل ۶. ایزوترم فروندلیچ نمونه گریپ فروت

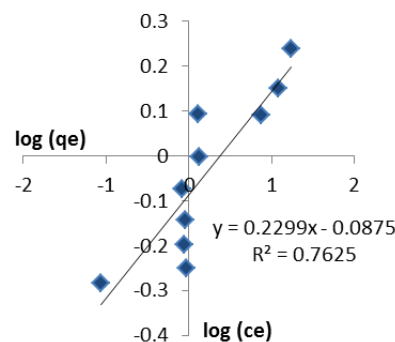


Fig. 6. Freundlich isotherm for adsorption onto Grapefruit peel

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که پوست گریپ فروت به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان و زیست تخریب‌پذیر از پتانسیل رنگبری مناسبی به منظور حذف رنگزای کاتیونی متیلن‌بلو برخوردار است که به سبب وجود عامل کلیدی پکتین در ساختار خود با قلیایی شدن محیط و افزایش pH تا ۹، هیدروژن موجود بر سطح پکتین از آن جدا شده و بار منفی موجود بر سطح اکسیژن پکتین، بار مثبت سولفور موجود در رنگزای متیلن‌بلو را جذب می‌کند و سبب تحقق فرآیند جذب سطحی می‌شود. همچنین طبق تئوری تاگوچی که در طرح آزمایش و

جدول ۶. خلاصه نتایج سایر پژوهش‌های مشابه در استفاده از جاذب‌های زیستی به منظور حذف رنگ متیلن‌بلو از پساب

amount of dye removal (%)	Optimize pH	Adsorbent dosage (g/L)	Dye concentration (Mg/L)	adsorption	adsorbent	year	References
97/27	8	0/8	25	Methylene Blue	Orange pulp	1393	[11]
96/48	8	0/5	25	Methylene Blue	Lemon pulp	1393	[11]
99/4	9	0/6	100	Methylene Blue	Gripe fruit shell	1395	Recently research
99/7	8	0/15	100	Methylene Blue	Pistachio shell	2011	[40]
99/9	5	2	50	Methylene Blue	Corn stem	2014	[41]
95	6/8	3	50	Methylene Blue	Rice husk	2012	[25]
63/45	7	5	500	Methylene Blue	Walnut shell	1389	[42]
97/64	13	5	80	Methylene Blue	Plant stem ash of Persica	1391	[12]
99	7	0/2	25	Methylene Blue	Corn tassel	1393	[43]
97/2	8	1	100	Methylene Blue	Prawn flake	1393	[44]

Table 6. Summary of the results of other similar studies on the use of natural adsorbent

۵- مراجع

References

on the official website of Dr. Jahangir Abedi Koopani. (In Persian)

14- Abbaspour, M. (1389). *environmental engineering*. First volume. Academic Press, Islamic Azad University, 322. (in Persian)

15- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., & Liu, H. (2007). *Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column*. Journal of hazardous materials, 141(3), 713-718.

16- Kumar, K. V. (2006). *Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon*. Journal of hazardous materials, 137(3), 1538-1544.

17- Mahdavi, A. Omid M. Kashfipor. M. (2010). *study theoretical and experimental methods of linearization equation order kinetics absorption*. water and soil research Ayran.shmarh 41.265-272 .. (in Persian)

18- Hii, S. L., Yong, S. Y., & Wong, C. L. (2009). *Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on Turbinaria conoides (Phaeophyta)*. Journal of applied phycology, 21(5), 625-631.

19- Lima, E. C., Royer, B., Vagheti, J. C., Simon, N. M., da Cunha, B. M., Pavan, F. A., ... & Airoidi, C. (2008). *Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study*. Journal of hazardous materials, 155(3), 536-550.

20. Mhmdmhmvd, N. (2013). *bleaching wastewater are browsing on Sthy.nshryh absorbed by the process*. scientific-research studies in the world of color. (3) 0.51 to 62 . (in Persian)

21- Crini, G. (2006). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. Bioresource technology, 97(9), 1061-1085.

22- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water research, 33(11), 2469-2479

23. Ansari, R. Mohammad-Kah, AS. Alaei S. (2011). *Removal of Congo Red Anionic Dye from Aqueous Solutions Using Polyaniline Modified Saw: Examining isotherm and absorption kinetics*. Scientific and Research Journal of Color Science and Technology. No. 5 Pages 344-335 (in Persian)

24- Hameed, B. H., & Ahmad, A. A. (2009). *Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass*. Journal of Hazardous Materials, 164(2), 870-875.

25- Rahman, M. A., Amin, S. R., & Alam, A. S. (2012). *Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk*. Dhaka University Journal of Science, 60(2), 185-189.

26- Temdrara, L., Khelifi, A., & Addoun, (2013). A. *Study of Methylene Blue Dye Adsorption on to Activated Carbons from Olive Stones*. International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering; 7 No:10.386-388.

27- Attia, A. A., Girgis, B. S., & Fathy, N. A. (2008). *Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation: Batch and column*

1- Saeed, A. Sharif, M. Iqbal, M. (2010). *Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption*. Journal of Hazardous Materials. 179. pp564-572.

2- Wang, Z., Xue, M., Huang, K., & Liu, Z. (2011). *Textile dyeing wastewater treatment*. Advances in Treating Textile Effluent, 91-116.

3- Ghanayan, M. Ghonyzadeh, Gh. Ghlami, M. Ghadari Nasab, F. (2009). *Application of egg shell as a natural absorbent in the removal of reactive paint 123 from synthetic sewage*. Medical Journal of the East. Number 4. Pages 25-34. (In Persian)

4- Rangabhashiyam, S. Anu, N. Selvaraju, N. (2013). *Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents*. Journal of Environmental chemical Engineering. (1). pp611-629.

5- Jamalinezhad, M. Ta'bi, A. Mertazavi, M. (2011). *The use of dolomite waste as an adsorbent in the treatment of wastewater containing textile dyes*. Water and sewage sludge. number 4. Pages 30-36 (in Persian)

6- Boujaady, H., Mourabet, M., Bennani-Ziatni, M., & Taitai, A. (2013). *Adsorption/desorption of Direct Yellow 28 on apatitic phosphate: Mechanism, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. vol 16. 64-73.

7- Gurses, A. Dogar, C. Ylcin, M. Acikyildiz, M. Bayrak, R. Karaca, S. (2006). *The adsorption kinetics of the cationic dye, Methylene blue, onto clay*. Journal Hazardous material B 131. PP 217-228.

8- Kumar, S., Gunasekar, V., & Ponnusami, V. (2013). *Removal of methylene blue from aqueous effluent using fixed bed of groundnut shell powder*. Journal of Chemistry.

9- Mirahsani, A. Badi, AS Shahbazi, A. Hashemi Nejad, e. Sartaj, M. (2014). *Optimization of Malachite Green Adsorption on NH2-SBA-15 Nano-Absorber with Qualitek-4 Software by Taguchi Test Design: Isotherm, Kinetics and Thermodynamics Study*. Water and Wastewater Journal. Number 6. Volume 25. Page 10-19 (in Persian)

10- kafi, d Ganjidost, h Iyat b 1390. *Removal of dye from aqueous solution with soil sawn and clay bentonite*. Journal of Civil Engineering, Vol. 11, No. 3. P. 67-125. (in Persian)

11- Teymourian motlagh, S. (2014). *Examining the potential of lemon and orange residue in removing methylene blue from wastewater*. Master's thesis. Yazd University. (In Persian)

Bazrafshan, A. Kordmostafapor, f. (2012). *Evaluation of the removal of methylene blue from methanol from aqueous solutions using Persica seedlings*. Journal of North Khorasan University of Medical Sciences. (4). Pages 523-532. (In Persian)

13- Abedi, J. (2012). *Surface absorption*, article indexed

- Cone. Color Science and Technology. 5. 243-251.
- 37- Ebrahimzadeh, M. Azad Bakhat, M. (2006). *Pectin extraction and comparison of efficiency, degrees of esterification and percentage of galacturonic acid in some citrus skin*. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. Volume 16. Number 54. 52-59 (in Persian)
- 38- Mesbahi, Gh. Jamalian, J. (2002). *Extraction of pectin from beet oil and its application in agricultural products*. Journal of Agricultural Science and Technology. Sixth volume Second Issue. 125-137 (in Persian)
- 39- Pavan, F. Mazzocato, A. Gushikem, Y. (2008). *Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent*. Bioresource technology, 99. 3162-3165
- 40- Moussavi, Gh. Khosravi, R. (2011). *The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste*. chemical engineering research and design, 89, pp. 2182-2189
- 41- Vucurovic, V. Razmovski, R. Miljic, D. Puskas, V. (2014). *Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45, pp. 1700-1708
- 42- Almasi, A. S. Deriha, A. S. Sharpi, K. Mohamoodi, M. (2010). *Evaluation of the efficiency of walnut processed pulp in removing methylene blue from wastewater*. First National Student Conference Social Health Effects. Tehran (in Persian)
- 43- Zare, M. Emaadi, M. Iranpour, M. Lari, R. (2014). *Determination of methylene blue removal of polluted water by corn cobs as a cheap exhaust gas*. New materials. IV. Number four Page 81-98 (in Persian)
- 44- Ramavandi, B. Illi, M. *Investigation of Shrimp Shell Efficiency in Removal of Methylene Color from Meals* (2014). Journal of Health and Health. Fifth Edition. Fourth Dimension. Page 310-325. (In Persian)
- studies. Dyes and Pigments, 76(1), 282-289.
- 28- Weng, C. H., Lin, Y. T., & Tzeng, T. W. (2009). *Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder*. Journal of hazardous materials, 170(1), 417-424.
- 29- Guzel, F. Aksoy, O. Akkaya, G. (2012). *Application of Pomegranate (Punica granatum) Pulp as new biosorbent for the Removal of a Model Basic Dye (Methylene Blue)*. world Applied Sciences Journal 20(7): 965-975.
- 30- Reddy, M. S. (2006). *Removal of direct dye from aqueous solutions with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste*. Journal of Scientific and Industrial Research, 65(5), 443
- 31- Badiyah, K. Lymaei, N. Tehrani, A. Shafei, D. (2004). *Application of the Taguchi Design Method to Optimize the Coloring Condition of Textile Wastes Using the Natural Absorber of Orange Skin*. 9th Iranian Chemical Engineering Congress. Science and Technology University. (In Persian)
- 32- Momind, A., Shahin, A., Navrchihan, A. (2011). *Comparison of design experiments with Taguchi and Traditional and Shinin methods: a case study*. Industrial Engineering Journal, 45 (2), 209-220. (In Persian)
- 33- Tirgar, A. Glebayev, F. Allah Nouri, K. Salehi M. Shah Taheri, J. (2006). *Identification of the factors affecting the determination of six-volume chromium density using Taguchi's experimental design*. Eighth article. Number three Page 11-20 (in Persian)
- 34- Jafarzadeh, H. F. N. A. Mehrabani M., Prophet, P. N. R., God, B. A. (2009). *Optimization of Mobile Bonding Reactor (MBBR) using Taguchi Method*. Health and Environment Journal, Volume 2 (1), 15-1 (in Persian)
- 35- Roy, Roy Translation: Moradkhani, D. Taqavi, F. (2007). *Introduction to Taguchi Test Design*. Zanzan University Press. 212. (in Persian)
- 36- Mohamad Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami. (2011). *Dye removal from colored textile wastewater using Pine*

Cationic dye adsorption from aqueous soluble using activated carbon of Grapefruit peel, optimized by Taghuchi method

S. Teymoorian Motlagh¹, H. Azimzadeh², S. Ghasemi^{*3}, A.Mosleh Arani⁴, H.Sodaeizadeh⁵

1 M.S Graduate in Environmental Engineering, Yazd University

2,4 Associate professor in Environmental Engineering, Yazd University

3 Assistant professor in Watershed & Rangeland Engineering, Yazd University

5 Associate professor in Desert & arid areas management Engineering, Yazd University

* s.ghasemi@yazd.ac.ir

Abstract

Data showed that by increasing the adsorbent dose, the availability of sorption sites eased resulting in greater percentage removal of the dye. The percent adsorption increased with increased contact time. Maximum quantitative removal of MB from an aqueous solution was obtained in 10 min for GFP contact time. The pH of an aqueous solution is an important factor in dye adsorption, as it affects the surface charge of the sorbent material and the degree of ionization of the dye molecule. The effect of pH on the amount of MB adsorbed onto fruit pulp was investigated over the pH range from 2 to 12. amount of dye adsorbed per unit mass of the adsorbent increased with increase in the initial concentration up to 25 mg/L. The When the of the solution was 2-6, the sorption of methylene blue was slightly weaker than at pH 6-12 due to poor dissociation of carboxyl Groups. The q_e was found to increase with increasing pH. Optimal pH was determined 9. This can be on the basis of a decrease in competition between positively charged H and MB for surface sites and also by decrease in positive surface charge on the adsorbent, which results in a lower electrostatic repulsion between the surface and MB. SEM is one of the useful tools to examine the surface morphology of the biosorbent the SEM micrograph shows that the surface of GFP was porous. FTIR analysis showed that the main functional sites taking part in the sorption of MB included carboxyl and hydroxyl groups. Adsorption data are most commonly represented by the equilibrium isotherm value, which is a plot of the quantity of the sorbate removed per unit sorbent (q_{eq}) as the solid phase concentration of the sorbent against the concentration of the sorbate in the liquid phase (C_{eq}). The equilibrium isotherm value is of fundamental importance for the design and optimization of the adsorption system for the removal of a dye from an aqueous solution. Therefore, it is necessary to establish the most appropriate correlation for the equilibrium curve. Several isotherm models have been used to predict validity of the experimental data. The Langmuir isotherm is based on the assumption of monolayer adsorption on a structurally homogeneous adsorbent, where all the adsorption sites are identical and energetically equivalent, wherein the adsorption occurs at specific homogeneous sites within the adsorbent, and once a dye molecule occupies a site no further adsorption can take place at that site. The results indicate that the data for adsorption of dye ($R^2 = 0.9738$) fitted well with Langmuir isotherm. Studies suggest that GFP can be effectively used as a cost-effective adsorbent for removal of MB from aqueous solution. Batch adsorption studies show that removal is dependent upon process parameters like pH, sorbate and sorbent concentrations and contact time. The experimental equilibrium sorption data obtained from batch studies at optimized conditions fit well to Langmuir adsorption isotherm equation, indicating monolayer adsorption. FTIR analysis showed that the main functional sites taking part in the sorption of CV included carboxyl and hydroxyl groups. The number of experiments decreased of 256 to 64 by Taguchi method. Based on this that many textile industrial waste waters have an alkaline pH (8-12), this adsorbent can be used instead of effective compound. The present work shows that GFP is an efficient sorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution and it may be an alternative to more costly sorbents such as activated carbon. The Taguchi method was efficient manner for optimizing process.

Keywords: Wastewater, Taguchi, Natural sorbent, Grapefruit, textile