

بهینه سازی جذب سطحی با روش طراحی آزمایش پاسخ سطح برای رنگ آسترزون آبی توسط رزین کوپلیمر استایرن - دی وینیل بنزن سولفونه شده

محسن قربانی*⁺، عباس باقریان

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: یافتن جاذب مناسب برای حذف یک رنگ که نسبت به سایر جاذب ها ظرفیت بالاتر داشته باشد و رنگ بیش تری را جذب کند و نیز تعیین شرایط بهینه در استفاده از آن جاذب برای کارخانه های نساجی و محیط زیست از اهمیت ویژه ای برخوردار است. هدف از این مطالعه بررسی و بهینه سازی جذب رنگ کاتیونی آسترزون آبی (Astrazon blue) از آب با استفاده از جاذب کوپلیمر سولفونه شده استایرن - دی وینیل بنزن می باشد. در این مطالعه مقدار متغیرهای زمان، مقدار جاذب و غلظت رنگ در محلول با روش طراحی آزمایش، بهینه شدند. به این منظور تعداد ۱۵ آزمایش با روش پاسخ سطحی (RSM) و استفاده از طراحی باکس بنکن (Box-Behnken) توسط نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial طراحی شد که سه عامل زمان، میزان جاذب و غلظت محلول در سه سطح (+1، 0، -1) همراه با سه نقطه مرکز انتخاب شد. در هر آزمایش میزان مشخصی از جاذب در ۱۰ میلی لیتر محلول دارای رنگ کاتیونی قرار داده شد و میزان جذب رنگ در محلول اندازه گیری شد. نتیجه ها نشان داد که زمان، مقدار جاذب و غلظت محلول پارامترهای تأثیرگذار بوده و مقدارهای بهینه برای این متغیرها با استفاده از منحنی های مربوطه نشان داده شد. بیش ترین درصد حذف در این آزمایش ها ۹۸٪ و بیش ترین ظرفیت جذب ۲۵۱ میلی گرم بر گرم جاذب بود. این پژوهش نشان داد که جاذب مورد نظر به دلیل درصد حذف و ظرفیت بالا برای جذب رنگ کاتیونی آسترزون آبی می تواند جاذب مناسبی باشد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی؛ کوپلیمر استایرن - دی وینیل بنزن سولفونه شده؛ رنگ کاتیونی آسترزون آبی؛ روش پاسخ سطح؛ طراحی باکس بنکن.

KEYWORDS: Adsorption; Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene); Astrazon blue cationic dye; Response surface methodology; Box-Behnken design.

مقدمه

صنایع مصرف کننده بزرگ آب در جهان، پساب دارای آلودگی های گوناگون مانند مواد آلی و رنگ ها را به محیط تخلیه می کند. مهم ترین مشکل در ارتباط با تصفیه پساب نساجی حذف رنگ های

امروزه در اثر گسترش صنایع و ورود پساب های صنعتی به محیط، زیست بوم اطراف کارخانه ها و آب های سطحی و زیرزمینی در خطر آلودگی می باشند [۱]. صنعت نساجی یکی از

*عده دار مکاتبات

+E-mail: m.ghorbani@nit.ac.ir

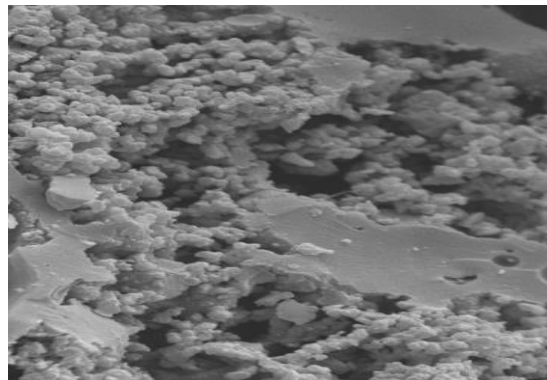
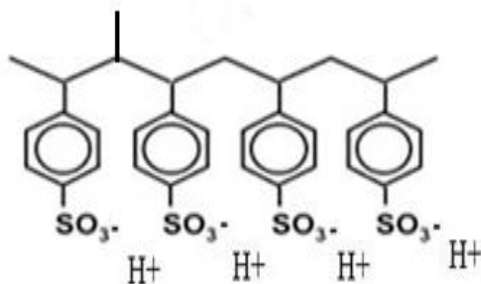
عامل‌های گوناگون می‌توانند در ترکیب با یکدیگر اثرهای یکدیگر را تشدید و یا خنثی کنند در نظر گرفته نمی‌شود [۳۲]. امروزه برای رفع این مشکل از روش‌های آماری و مهندسی مانند روش سطح پاسخ استفاده می‌شود. با استفاده از این روش تعداد کمتری آزمایش مورد نیاز بوده و برای سامانه‌های چند عاملی نیز مفید است. در این روش رابطه میان عامل‌های گوناگون نیز در نظر گرفته می‌شود [۳۳]. در این حالت، اثرهای خطی و یا درجه دوم متغیرهای مورد آزمایش، نمودارهای مورد نظر و مدل مناسب را خواهند ساخت. به این ترتیب تعیین مقدارهای مناسب از هر متغیر و نیز درجه اهمیت هر کدام از آن‌ها به سادگی قابل تعیین و پیش‌بینی است [۳۴].

بخش تجربی

روش پاسخ سطح (RSM) در نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial یک ابزار قدرتمند برای مدل سازی آماری است که با استفاده از کمترین تعداد آزمایش‌های تجربی با توجه به طراحی آزمایش اجرا می‌شود [۳۵]. در حال حاضر، RSM به طور گسترده‌ای برای بهینه‌سازی متغیرهای فرایند جذب استفاده می‌شود [۳۶، ۳۷]. RSM بر اساس یک مدل چند متغیر غیر خطی است که متشکل از طراحی آزمایش برای فراهم کردن مقدارهای پاسخ کافی و مطمئن و به دنبال آن یک مدل ریاضی که بهترین برازش را با اطلاعات به دست آمده از طراحی تجربی دارد، و مقدار بهینه‌ی متغیرهای مستقل را که بیش‌ترین یا کم‌ترین پاسخ را تولید تعیین می‌کند [۳۸-۴۱]. RSM خود انواع گوناگونی دارد و به صورت‌های گوناگونی از این روش آماری می‌توان استفاده کرد. یکی از نوع‌های آن، روش Box-Behnken است که یک طراحی درجه دو بر اساس طراحی‌های فاکتوریل ناقص سه سطحی است [۴۲]. این روش می‌تواند مقدار پارامترها را در یک مدل درجه دوم تخمین زده، طراحی‌های مورد نیاز را ساخته و مقدار پارامتر تطابق نداشتن را محاسبه کند [۴۳]. مقایسه بین طراحی‌های BBD و سایر طراحی‌های سطح پاسخ (طراحی مرکب مرکزی و یا فاکتوریل کامل) نشان می‌دهد که BBD از هر دو طراحی مرکب مرکزی و فاکتوریل کامل بسیار کارآمدتر است [۴۳]. این طراحی مکعبی توسط مجموعه‌ای از نقاط فرضی، در نقطه میانی هر ضلع یک مکعب چند بعدی و تکرار نقطه مرکزی توصیف می‌شود

تثبیت نشده است. حضور مقدار ناچیز رنگ در آب به سادگی قابل دیدن است که حیات آبی را تهدید می‌کند [۲] رنگ موجود در پساب تخلیه شده از کارخانه‌هایی مانند کاغذ، پلاستیک، منسوجات، مواد غذایی و صنایع آرایشی نیز یکی از منابع اصلی هستند که منجر به آلودگی‌های زیست محیطی می‌شوند [۶-۳]. در حال حاضر، بیش از ۱۰۰،۰۰۰ نوع رنگ در صنعت استفاده می‌شود که بیش‌تر آن‌ها به طور مصنوعی تولید می‌شوند و دارای ساختارهای پیچیده می‌باشند [۸، ۷]. روش‌های گوناگون برای حذف این رنگ‌ها ارایه شده است، از جمله جذب [۹-۱۲]، انعقاد شیمیایی [۱۳-۱۵]، اکسایش [۱۶] و جداسازی غشایی [۱۷]. جذب سطحی با توجه به قابلیت‌های سادگی، بهره‌وری بالا و اقتصادی بودن، روش مؤثرتر برای حذف رنگ است. به عنوان جاذب، مواد گوناگونی مانند کربن فعال (AC) [۲۱-۱۸]، دیاتومه [۲۳، ۲۲]، سیلیکای مزوحفره [۲۶-۲۴] و جاذب‌های پلیمری آزمایش شده اند که دارای سطح بالا و حجم روزه‌های بزرگ می‌باشند، درحالی که ویژگی‌های سطح جاذب نیز در تعیین رفتار جذب حیاتی است [۲۷، ۲۰، ۱۱]. در سال‌های اخیر، جاذب‌های پلیمری بر پایه پلیمر پیوندی استایرن و دی وینیل بنزن با توجه به ثبات فیزیکی و شیمیایی بالا و ساختار متخلخل همیشگی آن‌ها به طور گسترده به عنوان جاذب استفاده می‌شود [۲۹، ۲۸]. کوپلیمر سولفونه شده [۳۰] قابلیت تعویض یون با کاتیون‌های موجود در محلول را داشته و در جذب رنگ‌های پایه می‌تواند مؤثر باشد. به طور کلی، رنگ‌های پایه، رنگ کاتیونی با ویژگی‌های کاتیونی ناشی شده از بار مثبت هستند که به طور کلی بیش‌تر از اتم‌های نیتروژن موجود در آن ناشی می‌شود. رنگ‌های پایه به‌طور عمومی به دلیل تمایلشان به مواد نساجی پایه با بار منفی این‌گونه نامیده می‌شوند [۳۱]. این مطالعه به بررسی و بهینه‌سازی جذب رنگ کاتیونی آسترزون آبی توسط کوپلیمر سولفونه شده استایرن و دی وینیل بنزن می‌پردازد. برای حذف رنگ اولیه از محلول‌های مصنوعی آبی استفاده شد. ساختار آسترزون آبی، همراه با شاخص رنگ، وزن مولکولی و تولید کننده آن در جدول ۲ نشان داده شده است. اثر عامل‌های گوناگون شامل میزان جاذب، زمان تماس و غلظت رنگ اولیه در جذب با استفاده از روش پاسخ سطح مورد مطالعه قرار گرفتند. روش عمومی برای بررسی عامل‌های مؤثر بر جذب تغییر یک عامل مؤثر به صورت مجزا یا روش یک عامل در زمان است. با این روش تنها می‌توان اثر هر عامل را به صورت مجزا بررسی کرد اما این حقیقت که

در حالی که "گوشه های از دست رفته" به آزمون گر کمک می - کند



شکل ۱- ساختار مولکولی و تخلخل جاذب کوپلیمر استایرن دی وینیل بنزن سولفونه شده.

پارامتری که از اهمیت کمتری برخوردار است و یا بهینه بوده و تغییر چشمگیری نداشته و در محاسبه های سینتیک و هم‌دما کم تر به کار می‌رود کنار گذاشته می شود. در این تحلیل پارامتر pH کنار گذاشته شد. البته به طور کلی در pH های پایین به دلیل افزایش غلظت H^+ و رقابت با مولکول های کاتیونی رنگ در جذب روی سطح جاذب مقدار جذب کم می‌باشد [۴۶،۴۷] اما در اینجا برای تحلیل آسان تر و کم شدن پارامتر از آن صرف نظر شد در این طراحی سه پارامتر زمان، میزان جاذب و غلظت رنگ در محلول در سه سطح بالا (+۱)، متوسط (۰) و پایین (-۱) مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۱ فاکتورها و سطوح آن را نشان می‌دهد. تعیین بازه‌ی مناسب برای پارامترهای مورد مطالعه طبق برآوردی است که با انجام چند نمونه آزمایش جذب در سطح های بالا و پایین آن پارامتر انجام شد و نیز طبق مطالعاتی است که پیش تر در این زمینه صورت گرفته از جمله کارگرانگلو و همکاران^(۱) بازه‌ی غلظت آسترزون آبی را بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر و میزان را بین ۳ تا ۱۲ گرم بر لیتر برای جاذب خاکستر و پوست زرد آلو در نظر گرفتند که بیشترین ظرفیت جذب برای جاذب کربن فعال هسته زردآلو ۱۸۱/۵ میلی گرم بر گرم و برای خاکستر ۱۲۸/۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد [۴۸]. همچنین لاکرامیورا و همکاران^(۲) بازه‌ی ۲۰۰ تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر را در طی ۳۰ دقیقه برای جذب آسترزون آبی روی کود گیاهی در نظر گرفتند و به ظرفیت جذب ۲۴/۲۷ میلی گرم بر گرم رسیدند [۴۹].

که از ترکیب عامل‌های اضافه دوری کند. این ویژگی، از احتمال از دست رفتن داده ها را در آن موردها [۴۴] جلوگیری می‌کند. این طرح اجازه می‌دهد که پاسخها توسط برازش یک چند جمله‌ای مرتبه دوم مدل سازی شود، که می‌تواند به صورت معادله زیر بیان شود:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (1)$$

که در آن X_1 و X_2 و X_3 متغیرهای مستقل هستند. β_0 به عنوان عرض از مبدا، β_1 تا β_{33} ثابت‌های برازش هستند و Y پاسخ می‌باشد (R^2 یا q) تعداد نقاط آزمایش را می‌توان از معادله زیر به دست آورد:

$$N = 2K(K-1) + C_0 \quad (2)$$

که در آن K تعداد متغیر، C_0 تعداد نقاط مرکزی می باشد [۴۵] در این مطالعه K و C_0 روی ۳ تنظیم شدند که در این صورت ۱۵ آزمایش باید انجام شود.

در این قسمت کارایی جذب آسترزون آبی توسط کوپلیمر سولفون دار شده استایرن - دی وینیل بنزن مورد بررسی قرار می‌گیرد. ساختار مولکولی این جاذب و تخلخل آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

پارامترهای جذب شامل pH، زمان، میزان جاذب و غلظت محلول می باشند. با در نظر گرفتن ۴ پارامتر، تعداد آزمایش‌های مورد نیاز جهت تحلیل آماری زیاد شده و از سویی تحلیل دشوارتری را در پی خواهد داشت، در نتیجه برای صرفه جویی در زمان،

(۱) Karagozoglu B. et al.

(۲) Lacramioara R. et al.

(۳) Khanidtha M. et al.

و نیز خانیدتا و همکاران^(۳) غلظت ۲۰ تا ۱۲۸۰ میلی گرم بر لیتر را

جدول ۱- سطوح و کد انتخابی مربوط به زمان، غلظت رنگ و میزان جاذب استفاده شده برای طراحی آزمایش Box-Behnken.

سطوح	+۱	۰	-۱
زمان (دقیقه)	۶۰	۳۲٫۵	۵
میزان جاذب (گرم بر لیتر)	۵	۳	۱
غلظت محلول (ppm)	۶۱۱٫۳۹	۳۹۷٫۱۵	۹۰٫۶۷

جدول ۲- ساختار رنگ آسترزون آبی.

ساختار	نام کامل	تولید کننده	اندیس رنگ	λ_{max} (nm)
	Astrazon blue FGRL	Dystar	رنگ پایه	۶۰۲

در نظر گرفته شده است. درصد حذف رنگ را می‌توان از معادله (۳) محاسبه نمود:

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و پایانی رنگ در محلول و بر حسب ppm می‌باشد. همچنین مقدار جذب رنگ در واحد جرم جاذب را می‌توان از معادله زیر محاسبه نمود:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (4)$$

که در آن V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

آنالیز سطح پاسخ %R

نرم افزار BBD آزمایش‌ها را طراحی می‌کند که مدل به دست آمده با معادله (۴) نشان داده می‌شود و بر اساس جدول تحلیل واریانس ANOVA نمودار تأثیر عامل اولیه، پاسخ سطح و برهم کنش عامل‌ها را رسم می‌کند.

در مدت ۱ ساعت برای جذب این رنگ توسط نوعی جلبک در نظر گرفتند [۵۰]. همچنین ذبیح‌الله کافی و همکاران در حذف رنگ آسترزون آبی از محلول آبی توسط خاک اره و رس بنتونیت، میزان جاذب را ۱ تا ۷ گرم بر لیتر و غلظت رنگ را ۵۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت زمان ۳۰ الی ۳۰۰ دقیقه در نظر گرفتند. برای خاک اره بیش‌ترین درصد حذف ۹۶٫۷۵ و ظرفیت جذب ۳۹٫۶۱ میلی‌گرم بر گرم و برای رس بنتونیت بیش‌ترین درصد حذف ۹۷٫۳۲ درصد و ظرفیت جذب ۴۷٫۳۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب بوده است [۵۱].

در این روش آزمایش‌ها به نوبت و طبق مقدارهایی که BBD برای هر عامل تعیین کرد انجام شد که برای انجام هر نمونه ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت مشخص رنگ آسترزون آبی در مدت زمان تعیین شده با میزان مشخصی از جاذب تماس داده شده و سرانجام جاذب با کاغذ صافی جدا شده و غلظت رنگ باقی‌مانده در محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. مشخصه‌های فیزیکی هر محلول در جدول ۳ نشان داده شده است:

آنالیز برازش برای ارزیابی دقت و درستی نتیجه‌های به دست آمده انجام شد. برای این منظور درصد حذف رنگ (%R) و نیز مقدار جذب در واحد جرم جاذب (q) به عنوان متغیر وابسته یا پاسخ (Y)

(۵) $\%R = 87.61 + 10.32A - 3.99B + 18.32C - 0.61AB - 0.90AC + 5.33C^2 - 6.51A^2 - 1.84B^2 - 9.22C^2$

ارزیابی آماری معادله (۴) با انجام F-test و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح صورت گرفته و نتیجه آن

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی محلول‌های آماده شده.

ردیف	زمان (دقیقه)	غلظت (میلی‌گرم بر لیتر)	میزان جاذب (گرم بر لیتر)
۱	۵	۳۰۰	۵
۲	۵	۳۰۰	۱
۳	۵	۱۰۰	۳
۴	۶۰	۳۰۰	۱
۵	۵	۵۰۰	۳
۶	۳۲٫۵	۵۰۰	۱
۷	۶۰	۵۰۰	۳
۸	۳۲٫۵	۱۰۰	۵
۹	۳۲٫۵	۳۰۰	۳
۱۰	۶۰	۱۰۰	۳
۱۱	۳۲٫۵	۳۰۰	۳
۱۲	۳۲٫۵	۵۰۰	۵
۱۳	۶۰	۳۰۰	۵
۱۴	۳۲٫۵	۳۰۰	۳
۱۵	۳۲٫۵	۱۰۰	۱

به پارازایت ۲۷٫۰۷۰ بوده است که نشان دهنده بالا بودن مقدار امواج به پارازایت می‌باشد

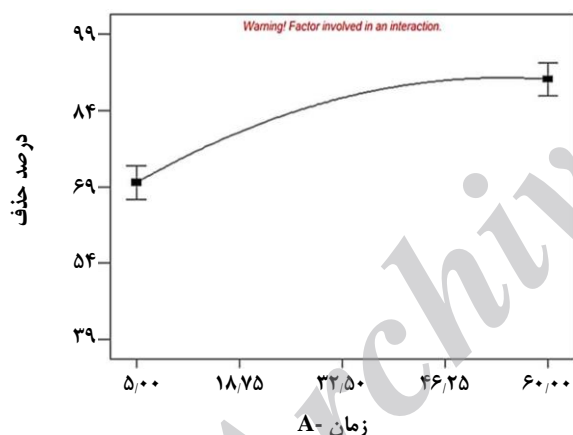
در شکل ۲ رابطه بین درصد حذف پیش بینی شده با مدل آماری و مقدار محاسبه شده نشان داده شده است. چنانچه از این نمودار مشخص است رابطه خوبی بین نتیجه‌های پیش بینی شده و نتیجه‌های به دست آمده وجود دارد.

از سویی اثرهای سه عامل متغیر بر درصد جداسازی رنگ و مقدار جذب شده در شکل‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده است. در هر کدام از این شکل‌ها، نمودارهای سطح پاسخ به عنوان تابعی از یک پارامتر و همچنین همزمان بر دو پارامتر رسم شده است. با بررسی شکل نمودارهای سطح پاسخ می‌توان تشخیص داد که رابطه بین پارامترها معنی دار است یا خیر [۵۲]. همان‌گونه که گفته شد پارامترهای A (زمان)، B (غلظت محلول) و C (مقدار جاذب) و همچنین پارامتر BC با توجه به مقدار F و P-value از جمله

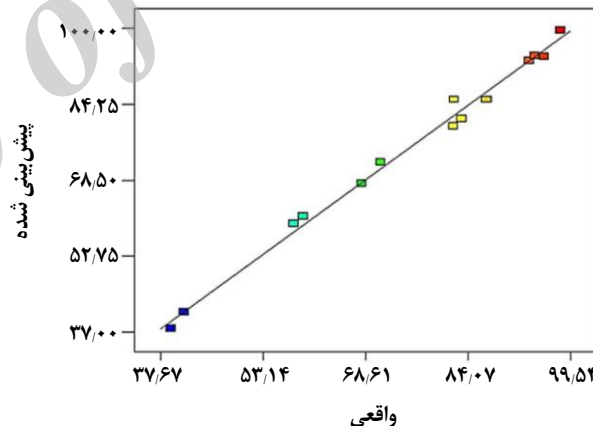
در جدول ۴ آورده شده است. داده‌های ANOVA دقت این مدل درجه دوم را تأیید می‌کند. پارامتر F معیاری از انحراف داده‌ها از مقدار میانگین است. به‌طور کلی برای مدلی که نتیجه‌های آزمایش را با موفقیت پیشگویی می‌کند، مقدار F به‌طور معمول بسیار بالا است و مقدار Prob کمتر از ۰٫۰۰۵ نیز به معنی دار بودن مدل است. F برای این مدل ۷۲٫۰۷ بوده که نشان می‌دهد مدل به‌طور کامل معنی‌دار است. در این معادله پارامترهای خطی A و B و C پارامترهای درجه دو A^2 و C^2 به همراه پارامترهای میان کنش BC پارامترهای شاخص مدل هستند. از سویی مقدار پارامتر R^2_{adj} ۰٫۹۷۸۶ با R^2_{pred} یعنی ۰٫۹۲۲۳ در تطابق است که نشان دهنده دقت مدل است. هر چه این مقدار به ۱ نزدیک‌تر باشد ارتباط بهتری بین نتیجه‌های آزمایشگاهی و محاسبه شده وجود دارد. سرانجام تابع دقت نسبت امواج به پارازایت را اندازه‌گیری می‌کند. نسبت بیش‌تر از ۴ قابل پذیرش است. برای این مدل نسبت امواج

پارامترهای تأثیر گذار می‌باشند که منحنی‌های تغییر این پارامترها با توجه به شکل ۳ با افزایش زمان تماس جاذب با محلول نسبت به پاسخ (درصد حذف) در شکل‌های ۳ تا ۶ آورده شده است. درصد حذف افزایش یافته و بعد از زمان ۴۵ دقیقه با توجه به پر شدن جدول ۴- نتیجه‌های مربوط به مقدارهای F و P به دست آمده از آنالیز پاسخ سطح برای پاسخ R%.

پارامتر	مقدار F	مقدار p
مدل	۷۲,۰۷	$< ۰,۰۰۰۱$
زمان A-	۱۰۳,۹۰	۰,۰۰۰۲
غلظت رنگ- B	۴۲,۱۱	۰,۰۰۱۳
دوز C-	۳۸۹,۴۱	$< ۰,۰۰۰۱$
AB	۰,۳۳	۰,۵۹۲۹
AC	۰,۴۲	۰,۵۴۶۴
BC	۲۴,۹۸	۰,۰۰۴۱
A ²	۲۰,۰۰	۰,۰۰۶۶
B ²	۴,۲۵	۰,۰۹۴۲
C ²	۴۰,۰۱	۰,۰۰۱۵



شکل ۳- منحنی تأثیر فاکتور زمان بر درصد جداسازی با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial.



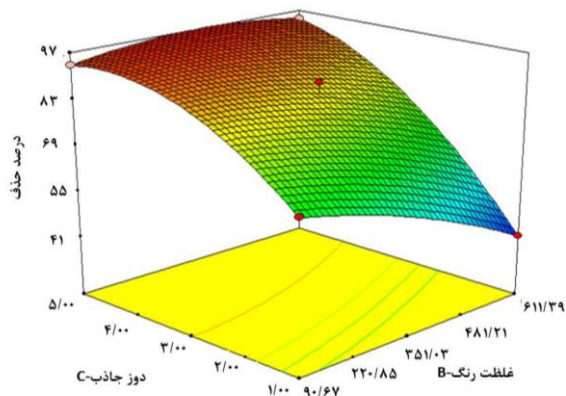
شکل ۲- رابطه بین درصد حذف پیش‌بینی شده با مدل آماری و مقدار محاسبه شده.

در شکل ۶ تأثیر دو پارامتر غلظت محلول و میزان جاذب به صورت همزمان دیده می‌شود. همان‌گونه که از شکل می‌توان دریافت، میزان جاذب در غلظت بالای رنگ تأثیر بیشتری بر درصد جذب خواهد داشت. همچنین در میزان بالا تأثیر پارامتر غلظت بر درصد جذب بسیار ناچیز خواهد بود.

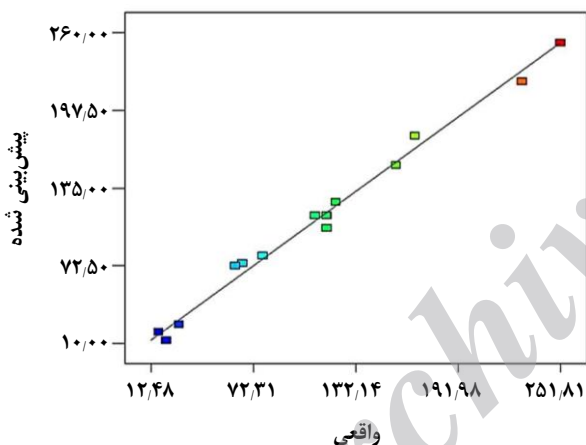
آنالیز سطح پاسخ q

سایت‌های خالی جاذب روند ثابت می‌گیرد. همچنین با افزایش غلظت محلول (شکل ۴) درصد حذف کاهش می‌یابد. این کاهش جذب این‌گونه توجیه می‌شود که با افزایش غلظت محلول نسبت سایت‌های خالی جاذب به مقدار رنگ کم می‌شود و بنابراین درصد کمتری قابل جذب است. از سویی افزایش درصد حذف با افزایش مقدار جاذب (شکل ۵) نیز طبق افزایش سایت‌های فعال جاذب قابل توجیه است.

$$10,23AB - 15,44AC - 23,94BC - 3,80A^2 - 13,44B^2 + 23,17C^2$$



شکل ۶ - منحنی تأثیر همزمان عامل‌های میزان جاذب و غلظت رنگ در محلول بر درصد جداسازی با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial

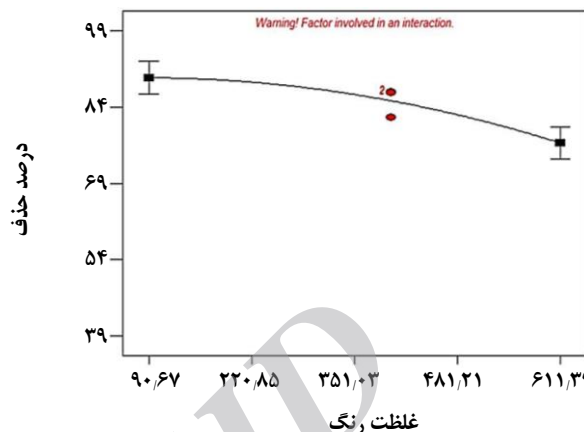


شکل ۷ - نمودار مقادیرهای پیش‌بینی شده بر حسب مقادیرهای محاسبه شده از روش پاسخ سطح.

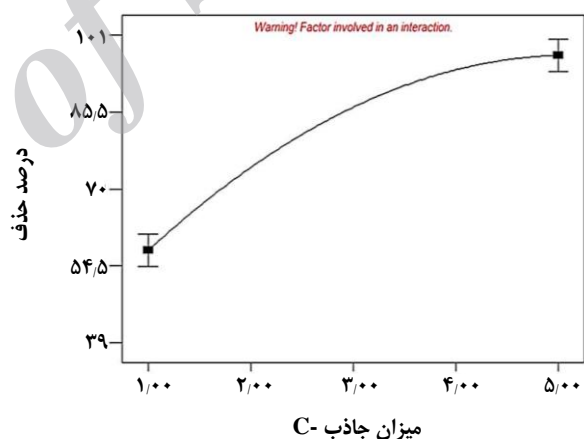
در اینجا پارامترهای A (زمان)، B (غلظت محلول) و C (مقدار جاذب) و همچنین پارامتر BC و AC جزء پارامترهای تأثیرگذار می‌باشند که منحنی تغییرهای این پارامترها نسبت به پاسخ (مقدار جذب) در شکل‌های ۸ تا ۱۲ آورده شده است. با توجه به شکل ۸ با افزایش زمان تماس جاذب با محلول مقدار جذب شده در واحد جرم جاذب به میزان اندکی افزایش می‌یابد. از طرفی طبق شکل ۹ با افزایش غلظت محلول تا ۶۱۱ ppm نیز مقدار q روند افزایش داشته است که این روند به دلیل افزایش

معادله به دست آمده از برازش پاسخ سطح برای پارامتر q به صورت معادله زیر به دست می‌آید:

$$q = +10,163 + 16,488A + 65,67B - 50,71C + \quad (6)$$



شکل ۴ - منحنی تأثیر عامل غلظت اولیه رنگ بر درصد جداسازی با نرم افزار پاسخ سطح.



شکل ۵ - منحنی تأثیر عامل غلظت جاذب بر درصد جداسازی با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial

از سویی با توجه به مقادیرهای F و p-value طبق جدول ۵ می‌توان گفت پارامترهای A، B، C، AC، BC و C^۲ از پارامترهای تأثیرگذار می‌باشند.

از سوی دیگر مقدار پارامتر R^2_{adj} با $0,9727$ یعنی R^2_{pred} $0,8445$ نیز تطابق نسبی دارد.

رابطه بین درصد حذف پیش‌بینی شده با مدل آماری و مقدار محاسبه شده (شکل ۷) نیز بیانگر ارتباط منطقی بین نتیجه‌های پیش‌بینی شده و نتیجه‌های به دست آمده می‌باشد.

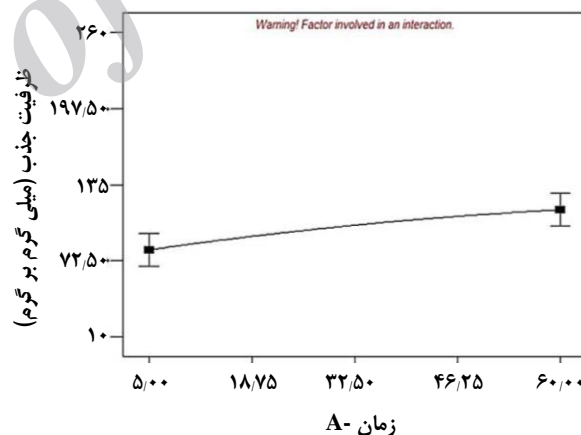
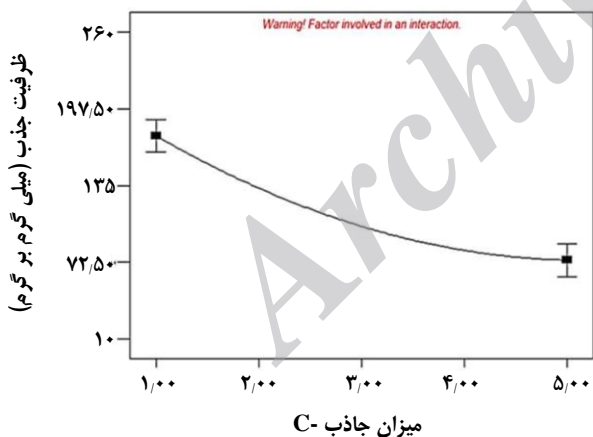
از سویی در منحنی ۱۱ با در نظر گرفتن تأثیر همزمان زمان و میزان جاذب دیده می‌شود که تأثیر زمان ناچیز بوده و به تقریب خنثی می‌شود. همچنین در شکل ۱۲ که تأثیر همزمان غلظت محلول و میزان رسم شده است دیده می‌شود که در میزان‌های پایین

نیرو محرکه جذب در غلظت بالاتر محلول می‌باشد. میزان جاذب نیز تأثیر عکس بر مقدار q داشته است (شکل ۱۰). اگرچه با افزایش میزان جاذب مقدار رنگ بیشتری قابل جذب است اما در واحد جرم جاذب این مقدار روند کاهشی به خود می‌گیرد.

جدول ۵ - نتیجه‌های مربوط به مقدارهای F و P به دست آمده از آنالیز پاسخ سطح برای پاسخ q .

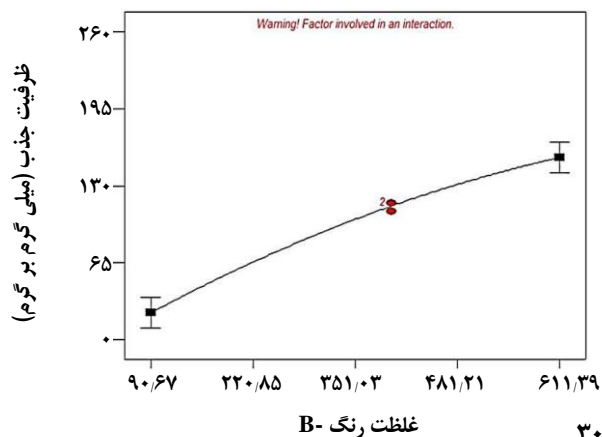
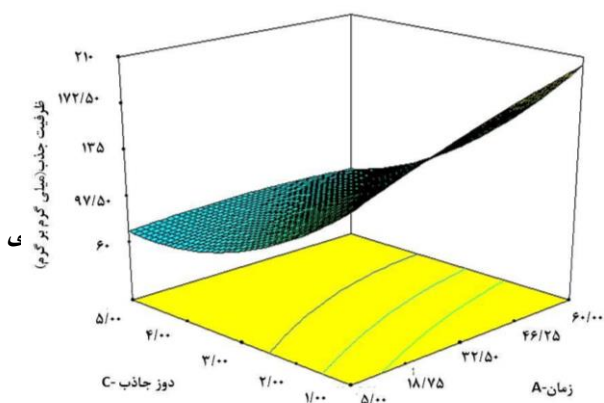
پارامتر	مقدار F	مقدار P
مدل	۵۶,۴۵	< ۰,۰۰۰۱
زمان-A	۱۶,۰۸	۰,۰۰۰۲
غلظت رنگ-B	۲۵۹,۳۴	۰,۰۱۰۲
دوز جاذب-C	۱۵۲,۲۸	< ۰,۰۰۰۱
AB	۳,۲۰	۰,۰۰۰۱
AC	۷,۱۶	۰,۱۳۳۹
BC	۱۷,۵۱	۰,۰۴۴۰
A ²	۰,۴۰	۰,۰۰۸۶
B ²	۴,۶۴	۰,۰۸۳۹
C ²	۱۴,۹۰	۰,۰۱۱۹

شکل ۹ - منحنی تأثیر عامل غلظت رنگ در محلول بر مقدار q با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial



شکل ۸ - منحنی تأثیر عامل زمان بر مقدار q با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial

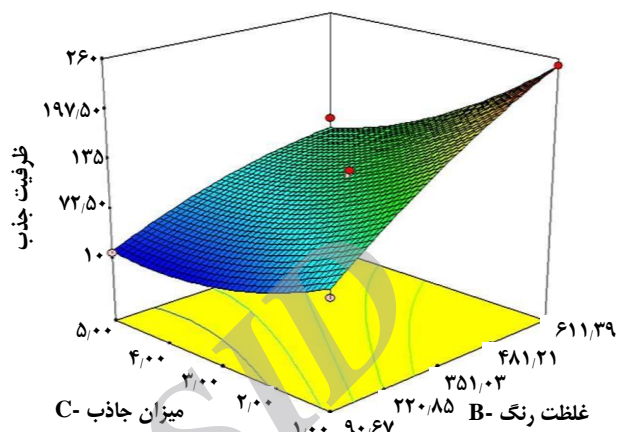
شکل ۱۰ - منحنی تأثیر عامل میزان جاذب بر مقدار q با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial



شکل ۱۱ - منحنی تأثیر همزمان عامل زمان و میزان جاذب بر مقدار q با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial

نتیجه گیری

با توجه به تأثیر همزمان پارامترهای جذب مانند زمان، غلظت و میزان جاذب روش‌های عمومی از تحلیل این فرایند عاجزند، در نتیجه روش BBD در تحلیل فرایند جذب می‌تواند بسیار مؤثر بوده و از سویی در روند پاسخ به تحلیل‌ها از کمترین تعداد آزمایش‌ها استفاده نماید. بررسی جذب رنگ کاتیونی آسترزون آبی توسط کوپلیمر سولفون شده ی استایرن و دی وینیل بنزن نیز نشان داد که با توجه به مقادیر واقعی و پیش بینی شده ی نرم افزار، تحلیل آماری نرم افزار از صحت بالایی برخوردار بوده و همچنین میزان تأثیر پارامترهای گوناگون به خوبی بیان و تحلیل شد. همه ی پارامترهای خطی A، B و C جزء پارامترهای تاثیرگذار بر پاسخ (درصد جداسازی و میزان جذب در واحد جرم جاذب) می‌باشند و از سویی از داده های به دست آمده می توان دریافت که با تغییر پارامترهای مستقل می توان میزان جداسازی را به مقدار چشمگیر (بالای ۹۷٪) افزایش داد.



شکل ۱۲ - منحنی تأثیر همزمان عامل میزان جاذب و غلظت رنگ در محلول بر مقدار q با نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial

تأثیر غلظت محلول بر مقدار q بیش تر است و نیز در غلظت‌های بالا تأثیر میزان در مقدار q بیش تر می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۸/۱۸

مراجع

- [۱] عبدالشاهی نژاد، سارا؛ برقی، سید مهدی؛ سیدی، مجتبی؛ حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره‌های فریت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۴: ۲۹ تا ۳۷ (۱۳۹۴).
- [2] Somasiri W., Li X-F., Ruan W., Jian Ch., Evaluation of the Efficacy of Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor in Removal of Color and Reduction of COD in Real Textile Wastewater, *Bioresource Technology*, **99** (9): 3692-3699 (2007).
- [3] Crini G., Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review, *Bioresour. Technol.*, **97**: 1061-1085 (2006).
- [4] Gupta V.K., Suhas, Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal--A Review, *J. Environ. Manage.*, **90**: 2313-2342 (2009).
- [5] Forgacs E., Cserhati T., Oros G., Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review, *Environ. Int.*, **30**: 953-971 (2004).

- [6] Rai H.S., Bhattacharyya M.S., Singh J., Bansal T.K., Vats P., Banerjee U.C., [Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques with Reference to Biological Treatment](#), *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **35**: 219-238 (2005).
- [7] Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T., [The Removal of Colour from Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: A Review](#), *Dyes Pigm.*, **58**: 179-196 (2003).
- [8] McMullan G., Meehan C., Conneely A., Kirby N., Robinson T., Nigam P., Banat I., Marchant R., Smyth W., [Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes](#), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **56**: 81-87 (2001).
- [9] Anbia M., Salehi S., [Removal of Acid Dyes from Aqueous Media by Adsorption onto Amino-Functionalized Nanoporous Silica SBA-3](#), *Dyes Pigm.*, **94**: 1-9 (2012).
- [10] Huang X.-Y., Mao X.-Y., Bu H.-T., Yu X.-Y., Jiang G.-B., Zeng M.-H., [Chemical Modification of Chitosan by Tetraethylenepentamine and Adsorption Study for Anionic Dye Removal](#), *Carbohydr. Res.*, **346**: 1232-1240 (2011).
- [11] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., "Novel Carbon Adsorbents", in: J.M.D. Tascón (Ed.), Elsevier, Oxford, pp. 471-498 (2012).
- [12] Li J.T., Li B.L., Wang H.C., Bian X.B., Wang X.M., [A Wormhole-Structured Mesoporous Carbon with Superior Adsorption for Dyes](#), *Carbon*, **49**: 1912-1918 (2011).
- [13] Beltran de Heredia J., Dominguez J.R., López R., [Treatment of Cork Process Wastewater by a Successive Chemical-Physical Method](#), *J. Agric. Food Chem.*, **52**: 4501-4507 (2004).
- [14] Parasuraman D., Serpe M.J., [Poly \(n-Isopropylacrylamide\) Microgels for Organic Dye Removal from Water](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**: 2732-2737 (2011).
- [15] Caiizares P., Mart Nez F., Jiménez C., Lobato J., Rodrigo M.A., [Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes](#), *Environ. Sci. Technol.*, **40**: 6418-6424 (2006).
- [16] Kartal B., Kuenen J.G., van Loosdrecht M.C.M., [Sewage Treatment with Anammox](#), *Science*, **328**: 702-703 (2010).
- [17] Juang R.-S., Shiau R.-C., [Metal Removal from Aqueous Solutions Using Chitosan-Enhanced Membrane Filtration](#), *J. Membr. Sci.*, **165**: 159-167 (2000).
- [18] Wang S., Li H., Xu L., [Application of Zeolite MCM-22 for Basic Dye Removal from Wastewater](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **295**: 71-78 (2006).
- [19] Li L., Liu S., Zhu T., [Application of Activated Carbon Derived from Scrap Tires for Adsorption of Rhodamine B](#), *J. Environ. Sci.*, **22**: 1273-1280 (2010).
- [20] Pereira M.F.R., Soares S.F., Rfo J.J.M., Figueiredo J.L., [Adsorption of Dyes on Activated Carbons: Influence of Surface Chemical Groups](#), *Carbon*, **41**: 811-821 (2003).

- [21] Guedidi H., Reinert L., Lévêque J.-M., Soneda Y., Bellakhal N., Duclaux L., [The Effects of the Surface Oxidation of Activated Carbon, the Solution pH and the Temperature on Adsorption of Ibuprofen](#), *Carbon*, **54**: 432–443 (2013).
- [22] Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., [The Removal of Dyes from Textile Wastewater: A Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth](#), *J. Environ. Manage.*, **69**: 229-238 (2003).
- [23] Lin J.X., Zhan S.L., Fang M.H., Qian X.Q., [The Adsorption of Dyes from Aqueous Solution Using Diatomite](#), *J. Porous Mater.*, **14**: 449-455 (2007).
- [24] Huang C.-H., Chang K.-P., Ou H.-D., Chiang Y.-C., Wang C.-F., [Adsorption of Cationic Dyes onto Mesoporous Silica](#), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **141**: 102–109 (2011).
- [25] Wang S., Li H., [Structure Directed Reversible Adsorption of Organic Dye on Mesoporous Silica in Aqueous Solution](#), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **97**: 21–26 (2006).
- [26] Dong Y., Lu B., Zang S., Zhao J., Wang X., Cai Q., [Removal of Methylene Blue from Coloured Effluents by Adsorption onto SBA-15](#), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**: 616–619 (2011).
- [27] Chen Z., Zhou L., Zhang F., Yu C., Wei Z., [Multicarboxylic Hyperbranched Polyglycerol Modified SBA-15 for the Adsorption of Cationic Dyes and Copper Ions from Aqueous Media](#), *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 5291–5298 (2012).
- [28] Garcia-Diego C., Cuellar J., [Synthesis of Macroporous Poly\(styrene-co-divinylbenzene\) Microparticles Using n-Heptane as the Porogen: Quantitative Effects of the DVB Concentration and the Monomeric Fraction on Their Structural Characteristics](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**: 8237-8247 (2005).
- [29] Garcia-Diego C., Cuellar J., [Determination of the Quantitative Relationships between the Synthesis Conditions of Macroporous Poly\(styrene-co-divinylbenzene\) Microparticles and the Characteristics of Their Behavior as Adsorbents Using Bovine Serum Albumin as a Model Macromolecule](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**: 3624-3632 (2006).
- [30] Martin C., Cuellar J., [Synthesis of a Novel Magnetic Resin and the Study of Equilibrium in Cation Exchange with Amino Acids](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**: 475-485 (2004).
- [31] Juang R., Sweil S., [Effect of dye Nature on Its Adsorption from Aqueous Solution onto Activated Carbon](#), *Sep. Sci. Technol.*, **31**(15): 2143-2158 (1996).
- [32] Rathi P., Saxena R.K., Gupta R., [A Novel Alkaline Lipase from Burkholderia Cepacia for Detergent Formulation](#), *Process. Biochem.*, **37**: 187–192 (2001).
- [33] Chang Y.C., Lee C.L., Pan T.M., [Statistical Optimization of Media Components for the Production of *Antrodia Cinnamomea* AC0623 in Submerged Cultures](#), *App. Microbiol. Biotechnol.*, **72**: 654–661 (2006).

- [34] Chakravarti R., Sahai V., [Optimization of Compactin Production in Chemically Defined Production Medium by Penicillium Citrinum Using Statistical Methods](#), *Process Biochemistry*, **38**: 481–486 (2002).
- [35] Cojocaru C., Zakrzewska-Trznadel G., [Response Surface Modeling and Optimization of Copper Removal from Aqua Solutions Using Polymer Assisted Ultrafiltration](#), *J. Membrane Sci.*, **298**: 56–70 (2007).
- [36] ozer A., Gürbüz G., alimli A. C., Korbahti B.K., [Biosorption of Copper\(II\) Ions on Enteromorpha Prolifera: Application of Response Surface Methodology \(RSM\)](#), *Chem. Eng. J.*, **146**: 377–387 (2009).
- [37] Khattar J.I.S., Shailza, [Optimization of Cd²⁺ Removal by the Cyanobacterium Synechocystis Pevalekii Using the Response Surface Methodology](#), *Process Biochem.*, **44**: 118–121 (2009).
- [38] Montgomery D.C., "Design and Analysis of Experiments", fifth ed., John Wiley & Sons, New York, (2001).
- [39] Clarke G.M., Kempson R.E., "Introduction to the Design and Analysis of Experiments", Arnold, London, (1997).
- [40] Cornell J.A., "Howto Apply Response Surface Methodology", second ed., American Society for Quality Control, Wisconsin, (1990).
- [41] Box G., Draper N., "Empirical Model Building and Response Surfaces", John Wiley & Sons, New York, (1987).
- [42] Box G.E.P., Behnken D.W., [Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables](#), *Technometrics*, **2**: 455-475 (1960).
- [43] Ferreira S.L.C., Bruns R.E., Ferreira H.S., Matos G.D., David J.M., Brandão G.C., Da Silva E.G.P., Portugal L.A., Dos Reis P.S., Souza A.S., Dos Santos W.N.L., [Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods](#), *Analytica Chimica Acta*, **597**: 179-186 (2007).
- [44] Box G.E.P., Draper N.R., "Empirical Model Building and Response Surfaces", John Wiley and Sons, New York, (1987).
- [45] Kamarei F., Ebrahimzadeh H., Yamini Y., [Optimization of Solvent Bar Microextraction Combined with Gas Chromatography for the Analysis of Aliphatic Amines in Water Samples](#), *J. Hazard. Mater.*, **178**: 747–752 (2010).
- [46] Mottahedin P., Haghghiasl A., [Subcritical Water as a Solvent and Its Application for Extraction](#), *Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC)*, **7**: 59-81 (2013).
- [۴۷] سردشتی، علیرضا؛ محمدیان مقدم، سعید؛ تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی هیومیک اسید استخراج شده از خاک جنگلی نهار خوران گرگان، نسبت به یون های Ni^{2+} و Cd^{2+} ، pb^{2+} به روش ناپیوسته ظرفی در محیط آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۲۶ : ۹ تا ۱۷ (۱۳۸۶).

- [48] Karagozolu B. , Tasdemir M., Demirbas E., Kobya M., [The Adsorption of Basic Dye \(Astrazon Blue FGRL\) from Aqueous Solutions onto Sepiolite, Fly Ash and Apricot Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies](#), *J. Hazard. Mater.*, **147**(1-2): 297-306 (2007).
- [49] Lacramioara R., Maria H., Andrei I., Daniela S., Gabriela C., Lidia F., [Removal of Astrazone Blue from Aqueous Solutions onto Brown Peat. Equilibrium and Kinetics Studies](#), *Kor. J. Chem. Eng.*, **31**(6): 1008-1015 (2014).
- [50] Khanidtha M., Prasert P., [Removal of Basic Dye \(Astrazon Blue FGRL\) Using Macroalga *Caulerpa Lentillifera*](#), *J. Environ. Manag.*, **78**(3): 268-274 (2006).
- [۵۱] سردشتی، ذبیح‌الله؛ گنجی دوست، حسین؛ آیتی، بیتا؛ حذف رنگ از محلول آبی با خاک اره و رس بنتونیت، نشریه عمران مدرس، (۳) ۱۱: مقاله ۷ (۱۳۹۰).
- [52] Rajendran A., Thangavelu V., [Sequential Optimization of Culture Medium Composition for Extracellular Lipase Production by *Bacillus Sphaericus* Using Statistical Methods](#), *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**: 460-470 (2007).