

بهینه‌سازی پارامترهای جذب هم‌زمان کروم (III) و مس (II) از پساب به‌وسیله کیتوزان با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی

منا عیدی‌زاده، احمد آذری*⁺

دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

چکیده: هدف از انجام این پژوهش، بهینه‌سازی فرایند جذب سطحی هم‌زمان برای حذف کروم (III) و مس (II) با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی بوده است. از کیتوزان میگوی به عنوان جاذب در این مطالعه استفاده شده است. آزمایش‌ها جذب به صورت ناپیوسته انجام شد. تأثیر پنج پارامتر شامل مقدار جاذب، زمان تماس، pH در چهار سطح گوناگون و غلظت اولیه یون فلزی و دما در سه سطح گوناگون در فرایند جذب سطحی هم‌زمان بررسی شد. در بین این پارامترها، بیش‌ترین تأثیر مربوط به پارامتر مقدار جاذب و کم‌ترین اثر مربوط به دما بوده است. طبق نتیجه‌های این پژوهش، بیشینه حذف هم‌زمان کروم و مس از محلول آبی ۲۰ ppm توسط ۰٫۱۶ g کیتوزان در محیط اسیدی ۴ و در زمان تماس ۹۰ دقیقه بوده است، که درصد جذب برای کروم ۸۶٫۰۴٪ و مس ۷۹٫۰۶٪ به دست آمد. سینتیک جذب هم‌زمان یون‌های فلزی با مدل شبه درجه دوم توصیف شد که با معادله هم‌دمایی فروندلیچ متناسب بوده است.

واژه‌های کلیدی: کیتوزان؛ جذب سطحی؛ هم‌دمای جذب؛ کروم و مس؛ پساب سنتزی؛ تاگوچی.

KEYWORDS: Chitosan; Adsorption; Adsorption isotherm; Chromium and copper; Synthetic waste water, Taguchi.

مقدمه

با حلال، نه تنها گستره‌ی محدودی دارند، بلکه نیاز به سرمایه‌گذاری اولیه و هزینه‌های عملیاتی زیادی داشته و حتی ممکن است باعث تولید پساب‌های ثانویه‌ای گردند که آن‌ها نیز به نوبه خود مشکل‌های تصفیه‌ای خواهند داشت [۱]. به تازگی تولید زیست‌پلیمر به دلیل عدم سمیت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین آن‌ها، به عنوان ابزاری برای جذب عناصر سنگین مورد توجه اکثر پژوهشگران قرار گرفته است. کیتوزان پلیمری آب دوست و کاتیونی است که از استیله کردن کیتین در محیط بازی به دست می‌آید. از جمله برتری‌های آن می‌توان به دسترسی راحت، سازگاری زیستی، سمی نبودن، خاصیت ضد میکروبی،

استفاده از فلزهای سنگین و ترکیب‌های آن‌ها در فرایندهای گوناگون صنعتی منجر به انباشتگی این فلزها در مواد دورریز و پساب‌ها می‌شود. به طور معمول آلودگی‌های مربوط به فلزهای سنگین در فعالیت‌های صنعتی، اکتشاف معادن و عملیات متالورژیکی و کشاورزی ایجاد می‌شود. حضور مواد سنگین در محیط زیست باعث صدمه دیدن گونه‌های گوناگونی از جانداران از جمله انسان می‌شود. تصفیه پساب‌هایی که دارای این مواد می‌باشند در بیش‌تر موارد از نظر اقتصادی و یا فنی با مشکل همراه است. روش‌هایی که برای جداسازی فلزهای سنگین به کار می‌روند، مانند ته‌نشینی شیمیایی، جذب، تبادل یونی و استخراج

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: azari.ahmad@pgu.ac.ir

بخش تجربی

جاذب

کیتوزان تجاری تهیه شده از شرکت سیگما آلدریچ که دارای ویژگی‌های گرانی ۶۰۰ سانتی‌پویز (محلول ۱٪ در استیک اسید ۱٪)، وزن مولکولی متوسط (۴۰۰ kDa)، جرم مولکولی ۱۲۰۰۰۰ g/mol با درجه دی‌استیل‌شدن ۸۵٪ و بازه‌ی اندازه ذره‌ها ۱-۱۰ μm است. همچنین به منظور نشان دادن ساختار و ریخت‌شناسی ذره‌های کیتوزان آنالیز SEM انجام شد. شکل ۱ تصویر آنالیز SEM را در بزرگنمایی ۱ μm نشان می‌دهد. همان‌گونه که می‌بینید کیتوزان، دارای سطح کروی و بی‌شکل است.

همچنین به منظور دیده ساختار شیمیایی کیتوزان، از فناوری FT-IR^(۵) (طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه) استفاده شد. در شکل ۲ محور افقی بیانگر عدد موج ذره‌ها و محور عمودی بیانگر درصد عبور است. پیک‌هایی که در عدد موج‌های ۳۵۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ وجود دارد که گروه‌های عاملی OH- و NH₂- را نشان می‌دهند. همچنین در عدد موج ۲۵۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ گروه عاملی CH- و در عدد موج ۱۰۰۰ cm⁻¹ گروه عاملی C-O- را نشان می‌دهند.

آماده‌سازی محلول‌ها

برای تهیه محلول‌ها، با حل کردن حجم معینی از محلول استوک کروم سه ظرفیتی و مس دو ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰ ppm و درجه خلوص ۹۹٫۹٪ (شرکت مرک) در آب دوبار تقطیر استفاده شد. همچنین حجم پساب مورد استفاده در کلیه آزمایش‌ها ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. pH اولیه محلول‌ها با محلول سود و سولفوریک اسید به ترتیب ۱ نرمال و ۴ مولار و دستگاه pH متر تنظیم شد.

روش انجام آزمایش

در این پژوهش، تأثیر پنج پارامتر در سطح‌های گوناگون برای حذف هم‌زمان کروم و مس در نظر گرفته شده است که در جدول ۱ ارایه شده است.

در این پژوهش از روش آزمایش تاگوچی (L₁₆) استفاده شده است در جدول پیشنهادی برای انجام آزمایش‌ها، ۵ ستون برای پارامترهای مورد بررسی وجود دارد. به منظور همگن کردن محلول نهایی در انجام هر یک از ۱۶ آزمایش پیشنهادی توسط

سادگی اصلاح شیمیایی و تشکیل لخته با یون‌های فلزهای سنگین اشاره کرد. این جاذب به دلیل دارا بودن تعداد زیاد گروه‌های آمین و هیدروکسیل، عملکردی چشمگیر برای حذف کاتیون‌های فلزی در محیط‌های به تقریب خنثی را دارد. با توجه به ماهیت کاتیونی کیتوزان، مولکول زنجیره‌ای آن اطراف ذره‌های جامد معلق و مواد معدنی و فلزهای سنگین را می‌گیرد و آن‌ها را لخته می‌کند [۲]. حیدری^(۱) و همکاران (۲۰۱۳) بررسی جذب انتخابی یون‌های سرب (II)، کادمیوم (II) و نیکل (II) با استفاده از نانو ذره‌های CS-MAA (پلیمری‌زاسیون کیتوزان با متاکریلیک اسید) پرداختند که طی این پژوهش بیش‌ترین ظرفیت جذب به ترتیب ۱۱/۳۰ mg/g، ۱/۸۴ و ۰/۸۷ به دست آمد [۳]. زارعی^(۲) و همکاران (۲۰۱۳ میلادی) برای حذف یون‌های مس از نانوکیتوزان استفاده کرد که بیش‌ترین جذب مس (II) در pH برابر ۶، ۲۶/۸۸ mg/g به دست آمد [۴]. اسکیر^(۳) (۲۰۱۴ میلادی) از چندسازه نانوذره آهن و کیتوزان برای جذب کروم (VI) و مس (II)، استفاده کرد داده‌های ترمودینامیکی نشان داد که جذب یون‌ها به ترتیب گرماگیر و گرمازا هستند [۵]. فروو^(۴) و همکاران (۲۰۱۴ میلادی) جذب یون‌های کرومات و مس بر روی تنزیب پنبه با روکش کیتوزان بررسی کردند. در این پژوهش دریافتند که دما در فرایند جذب یون‌های فلزی تأثیر چشمگیری نمی‌گذارد و افزون بر آن تأیید شد که تغییر دما، کاهش در کروم (VI) ایجاد نمی‌کند [۶].

طراحی آزمایش‌های تاگوچی به اطلاعاتی همانند اثرهای اصلی و اثرهای برهم کنش‌های پارامترهای طراحی شده با تعداد کمی آزمایش می‌پردازد. در روش تاگوچی نتیجه‌های آزمایش‌ها برای رسیدن به شرایط بهینه در تولید یک فراورده یا یک فرایند، ارزیابی سهم هر پارامتر به صورت جداگانه و سرانجام ارزیابی پاسخ به دست آمده در شرایط بهینه است. هدف از این پژوهش، بهینه‌سازی پارامترهای مقدار جاذب، زمان تماس، pH و دما در حذف هم‌زمان کروم و مس توسط کیتوزان می‌گویی به روش طراحی آزمایش تاگوچی بوده است. به طور معمول پساب صنایع دارای چندین آلاینده هستند، در نتیجه از آنجایی که سایر پژوهش‌های انجام شده در رابطه با حذف آلاینده توسط کیتوزان بدون در نظر گرفتن شرایط واقعی پساب‌ها بوده، در این پژوهش تلاش شده است که شرایط بررسی حذف هم‌زمان کروم و مس مورد مطالعه قرار گیرد.

(۱) Aghdas Heidari et al., 2013

(۲) C. Zareie et al., 2013

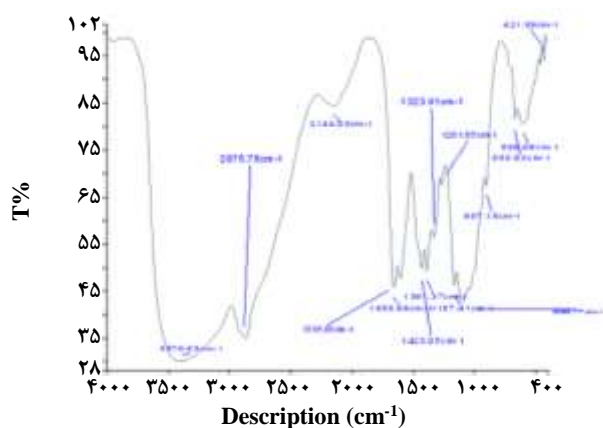
(۳) Md. Tajuddin Sikder et al., 2014

(۴) Franco Ferrero et al., 2014

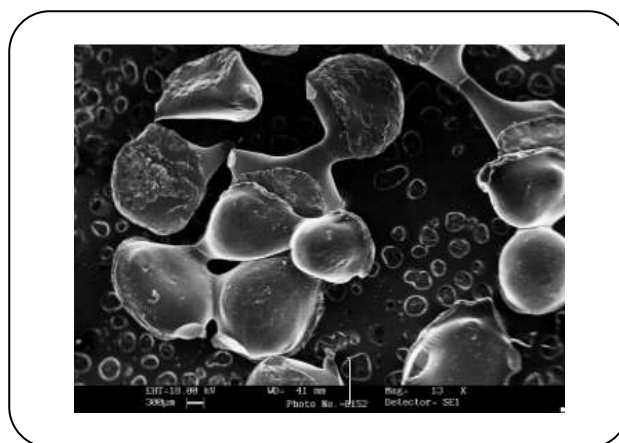
(۵) Fourier Transform InfraRed (FT-IR) spectroscopy

جدول ۲- پارامترها و سطوح انتخاب شده.

شماره	پارامترها	واحدها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
۱	مقدار جاذب	g	۰٫۰۴	۰٫۰۸	۰٫۱۲	۰٫۱۶
۲	زمان تماس	min	۱۰	۳۰	۶۰	۹۰
۳	pH	-	۳	۴	۵	۶
۴	دما	C	۲۵	۳۵	۴۵	-
۵	غلظت اولیه	ppm	۲۰	۵۰	۱۰۰	-



شکل ۲- طیف‌های فروسرخ مربوط به ذره‌های کیتوزان.



شکل ۱- عکس SEM جاذب کیتوزان.

$$A_L = \frac{\sum R_i}{N} \quad (2)$$

که در این معادله $\sum R_i$ ، مجموع نتیجه‌ی آزمایش‌هایی که فاکتور A در سطح L باشد و N تعداد آزمایش‌هایی که فاکتور A در سطح L باشد. جدول ۲ پارامترهای مؤثر را مورد بررسی قرار داده است [۸ و ۹].

جدول ۲ اثر اصلی فاکتورها را براساس نوع پاسخ مشخص می‌کند. در این پژوهش، چون نوع پاسخها از نوع بیشتر، بهتر هستند^(۲)؛ قدر مطلق بزرگ‌ترین عدد نشان دهنده این است که آن فاکتور بیش‌ترین تأثیر را دارد و قدر مطلق کوچک‌ترین عدد، فاکتوری است که کم‌ترین تأثیر را بر روی حذف فلزهای مورد نظر دارد. با تحلیل نتیجه‌های جدول ۲ طبق روش تاگوچی میزان اثر هر پارامتر به دست می‌آید که مشخص می‌شود از بین ۵ پارامتر، بیش‌ترین اثر مربوط به پارامتر مقدار جاذب و کم‌ترین اثر مربوط به دما بوده است. همچنین از جدول ۲ می‌توان دریافت که

روش تاگوچی دور هم‌زن ۱۰۰ دور بر دقیقه (rpm) بوده است. نمونه‌های لازم برای آزمایش برداشته شد و توسط دستگاه جذب اتمی^(۱) AA240 به همراه مولد تولید هیدرید (VGA77) ساخت شرکت Varian استرالیا میزان غلظت کروم و مس اندازه‌گیری شد. درصد حذف کروم و مس توسط جاذب در این ۱۶ آزمایش طبق معادله (۱) محاسبه شد.

$$Re\% = \frac{(c_o - c_e)}{c_o} \times 100 \quad (1)$$

C_o غلظت اولیه کروم و مس، C_e غلظت نهایی کروم و مس پس از فرایند جذب سطحی می‌باشد و Re درصد جداسازی می‌باشد [۷].

تجزیه و تحلیل مقدماتی

محاسبه اثر اصلی فاکتورها

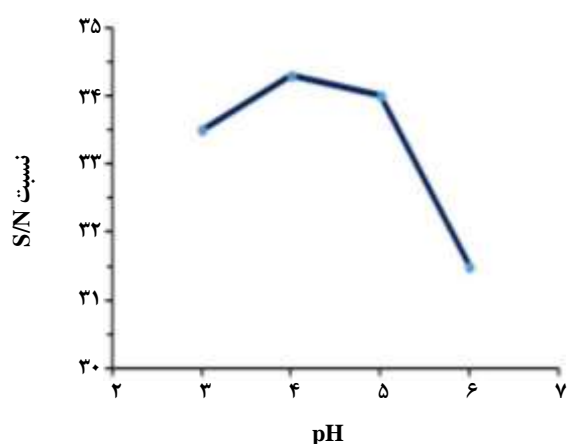
اثر اصلی فاکتور طبق معادله (۲) محاسبه می‌شود.

(۱) Atomic Adsorption

(۲) Bigger The Better

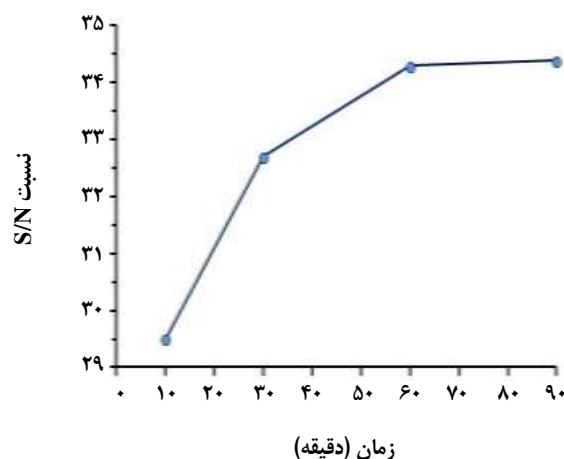
جدول ۲- پارامترهای مؤثر بر حذف همزمان کروم و مس.

پارامترها	L_1	L_2	L_3	L_4	$L_{max-min}$
مقدار جاذب	۲۹,۲۹۶	۳۲,۴۳۵	۳۴,۳۳۷	۳۵,۲۳	۵,۹۳۴
زمان تماس	۲۹,۷۷۵	۳۲,۸۷۲	۳۴,۲۷۸	۳۴,۳۷۳	۴,۵۹۸
pH	۳۲,۱۷۸	۳۳,۹۷۸	۳۳,۶۴۲	۳۱,۵۰۱	۲,۴۷۷
دما	۳۳,۰۷۳	۳۲,۷۶۳	۳۱,۶۱۹	-	۰,۶۸۳
غلظت اولیه	۳۵,۵۷۳	۳۲,۶۰۷	۳۱,۶۱۹	-	۱,۹۱۸



شکل ۴- اثر سطح‌های گوناگون pH بر راندمان جذب همزمان کروم و مس.

الکترونگاتیوی، ثابت هیدرولیز و نرمی، بر کارایی جذب مؤثرند و با افزایش آن‌ها، میزان کارایی جذب افزایش می‌یابد (شکل ۳). اتصال یون‌های فلزی توسط گروه‌های عاملی به شدت وابسته به pH است. در نتیجه pH پساب پارامتری بسیار مهم در فرایند جذب است. با افزایش pH از سطح اول به سطح دوم یعنی pH، نسبت S/N نیز افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش راندمان جذب همزمان مس و کروم است اما با افزایش بعدی میزان pH در سطوح بعدی، نسبت S/N کاهش می‌یابد که این روند در سطح بعدی نیز اتفاق افتاد. در نتیجه pH بهینه برای فرایند جذب همزمان مس و کروم در حدود ۴ به دست آمد. با افزایش pH ظرفیت جذب به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. اثر pH محلول بر جذب زیستی کیتوزان را می‌توان با تأثیر آن بر بار سطحی کیتوزان توصیف نمود. در محلول‌های اسیدی، گروه آمینو ($-NH_2$) کیتوزان پروتونه می‌شود ($-NH_3^+$) و پیوند با یون‌های مس و کروم را آسان‌تر نموده که منجر به حذف بیش‌تر کروم و مس می‌شود (شکل ۴).



شکل ۳- اثر سطح‌های گوناگون زمان تماس بر جذب همزمان کروم و مس.

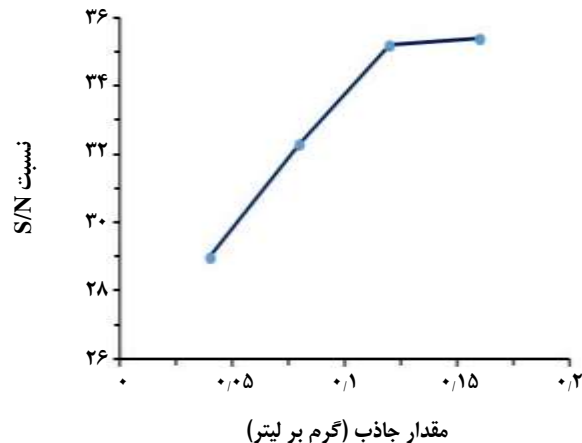
شرایط بهینه حذف همزمان کروم و مس توسط جاذب کیتوزان با در نظر گرفتن پارامترها سطح‌های یاد شده توسط روش تاگوچی به ترتیب مقدار جاذب ۰/۱۶ گرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH برابر با ۴، غلظت اولیه ۲۰ ppm و دما ۲۵ درجه سلسیوس به دست آمد [۸، ۹]. شکل ۳ تا ۷ روند تغییرهای هر پارامتر را نشان می‌دهد.

با افزایش زمان تماس از سطح اول تا سطح چهار نسبت S/N افزایش یافت. این ویژگی را می‌توان به بالا بودن مساحت سطح نمونه و زیاد بودن گروه‌های عاملی فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزها نسبت داد که به سادگی در دسترس یون‌های فلزی قرار می‌گیرند. حداکثر زمان رسیدن به تعادل ۹۰ دقیقه برای هر دو فلز اندازه‌گیری شد. حضور کروم و مس به‌طور همزمان در محلول آبی منجر به رقابت بین آن‌ها برای اشغال مکان‌های اتصال یکسان می‌شود. همچنین انتخاب پذیری نسبی جاذب برای جذب فلزهای سنگین به برخی از ویژگی‌های فلز مربوط می‌شود. ویژگی‌هایی مانند شعاع یونی فلز، وزن اتمی،

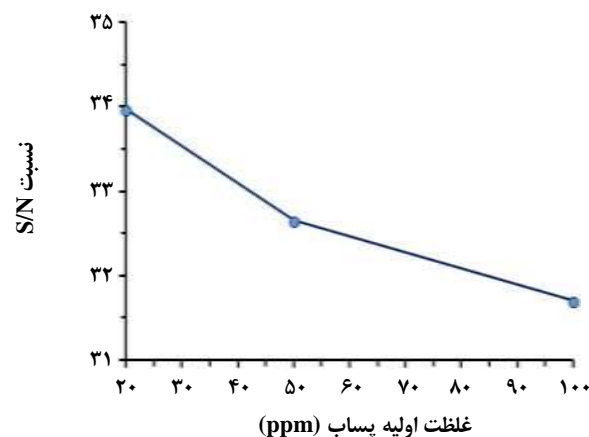
با افزایش میزان جاذب از سطح اول تا سطح چهار نسبت S/N افزایش یافت که بیانگر روند افزایشی راندمان حذف همزمان کروم و مس در این بازه است. نتیجه‌های به دست آمده تأیید کننده این موضوع است که با افزایش مقدار دوز جاذب، به دلیل بسیار بالا بودن مساحت سطح نمونه یا میان حفره بودن نمونه تعداد مکان‌های فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزها افزایش می‌یابد و موجب افزایش جذب می‌شود و هنگامی که مقدار جاذب به بیش‌ترین کارایی خود یعنی 0.16 g/L می‌رسد، تعداد مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب پاسخگوی تعداد یون‌های فلزهای موجود در محلول در فرایند جذب تعادلی است (شکل ۵). با بررسی نسبت S/N در هر سطح به‌عنوان شاخصی از پاسخ سامانه به تغییرهای غلظت اولیه کروم و مس، دیده می‌شود که با افزایش غلظت ورودی، نسبت S/N کاهش می‌یابد. همان‌گونه دیده می‌شود، بیش‌ترین نسبت S/N برای غلظت 20 ppm در پساب به‌دست آمده است. اگر چه با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی میزان جذب این یون‌ها کاهش می‌یابد، اما ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، تعداد یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال آمین سطح جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌شود. به عبارت دیگر ظرفیت جذب با زیاد شدن غلظت یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد. افزون بر آن افزایش غلظت یون‌های فلزی، باعث افزایش تعداد برخوردهای بین یون‌های فلزی و جاذب می‌شود که این پدیده به نوبه خود فرایند جذب را تسریع می‌کند (شکل ۶). با بررسی نسبت S/N در هر سطح به‌عنوان شاخصی از پاسخ سامانه به تغییرهای دما، دیده می‌شود که با افزایش دما، نسبت S/N کاهش می‌یابد. به‌طور کلی پدیده جذب گرم‌زا است و انرژی به دست آمده بیانگر قدرت جذب است. چون عملیات گرم‌زا است با کاهش دما جذب بهتر صورت می‌گیرد. تا زمانی که دمای محلول بالا می‌رود، به‌واسطه افزایش جنبش مولکولی ذره‌ها، پیوندهای ایجاد شده بین ذره‌های جذب شده و سطح جاذب سست می‌شوند و گاهی این پیوندها شکسته می‌شوند. بدین ترتیب ذره‌های آلاینده جذب شده از سطح جاذب به فاز محلول باز می‌گردند. به‌طور کلی، جذب سطحی در دماهای پایین‌تر بهتر صورت می‌گیرد [۱۰]. (شکل ۷).

محاسبه پاسخ پیشنهادی^(۱)

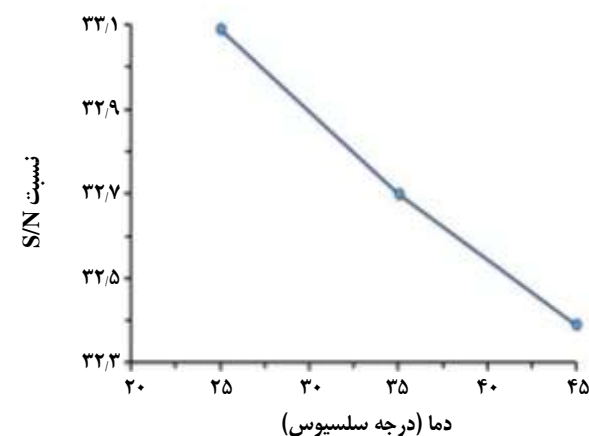
پس از تعیین شرایط بهینه، باید پاسخ به‌دست آمده در این شرایط محاسبه شود؛ به این منظور از Y_{exp} استفاده می‌شود. که از معادله‌های (۳) و (۴) به‌دست می‌آید.



شکل ۵- اثر سطح‌های گوناگون جاذب بر جذب همزمان کروم و مس.



شکل ۶- اثر سطح‌های گوناگون غلظت اولیه کروم و مس در پساب بر راندمان جذب همزمان کیتوزان.



شکل ۷- اثر سطح‌های گوناگون دما بر جذب همزمان کروم و مس.

(۱) Y_{exp}

جدول ۳- تجزیه متغیرها برای آنالیز استاندارد.

پارامترها	مقدار بهینه	سطح بهینه	سهم پارامتر
مقدار جاذب	۰٫۱۶	۴	۲٫۰۹۴
زمان تماس	۹۰	۴	۱٫۱۴۳
pH	۴	۲	۱٫۱۰۹
دما	۲۵	۱	۰٫۲۹۵
غلظت اولیه	۲۰	۱	۰٫۸۳۸

از روش آنالیز (S/N) با استفاده از نرم افزار Qualitek نشان می‌دهد. جدول ۴ نتیجه‌های آماری محاسبه شده با استفاده از مقدارهای میانگین را نشان می‌دهد.

$$Y_{ave} = \frac{\sum n}{n_i} \quad (3)$$

$$Y_{exp} = Y_{ave} + (A - Y_{ave}) + (B - Y_{ave}) + (C - Y_{ave}) + (D - Y_{ave}) \quad (4)$$

نتیجه‌ها و بحث

هم‌دماهای جذبی

برای تعیین مدل هم‌دمایی، مقدار ۰٫۱۶ گرم از جاذب به محلول‌های کروم و مس با غلظت‌های ۱۰۰-۵۰-۲۰ ppm از هر آلاینده افزوده شد. محلول‌های مورد نظر بر روی شیکر گرمایی با سرعت ۱۰۰ rpm و در دمای ۲۵ °C قرار داده شد و پس از گذشت زمان ۹۰ دقیقه، غلظت‌های باقی مانده به‌وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین مقدار شد. در این پژوهش، داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های هم‌دما جذب فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت. معادله خطی این دو هم‌دمای تعادلی به‌صورت معادله‌های (۶) و (۷) بیان می‌شود:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max} \cdot b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (6)$$

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (7)$$

که در این روابط q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، C_e (mg/L) غلظت یون‌های کروم و مس در زمان تعادل، q_{max} (mg/g) بیشینه ظرفیت جذب، b ثابت لانگمویر بیانگر انرژی جذب است، n و K_f ثابت‌های فروندلیچ هستند که به ترتیب بیانگر بیشینه ظرفیت جذب و شدت جذب است. یکی از ویژگی‌های اساسی معادله لانگمویر، پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی (R_L) است. که از معادله (۸) محاسبه می‌شود [۱۱].

از آن‌جاکه شرایط بهینه به‌دست آمده جزء آزمایش‌های طراحی شده نبود، آزمایشی در شرایط بهینه پیش‌بینی شده انجام گرفت و نتیجه‌ی آن با پاسخ پیشنهادی مقایسه شد. (نتیجه این بخش در قسمت نتیجه‌ها آمده است).

بررسی اثر شاخص دقت

میزان شدت اثرهای متقابل با شاخص دقت (SI) اندازه‌گیری می‌شود. هرچه (SI) بزرگ‌تر باشد اهمیت اثر متقابل دو پارامتر بیشتر است. با استفاده از این روش می‌توان ترتیب اهمیت اثرهای متقابل را پیش‌بینی کرد. برای تعیین شاخص دقت بین دو پارامتر A و B از معادله (۵) استفاده می‌شود. ΔC اختلاف بین بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار محاسبه شده است.

$$SI = \frac{[(A_{\uparrow} B_{\downarrow}) - (A_{\downarrow} B_{\downarrow})] - [(A_{\uparrow} B_{\uparrow}) - (A_{\downarrow} B_{\uparrow})]}{2 \times \Delta C} \quad (5)$$

آنالیز واریانس^(۱)

روش دیگری که توسط تاگوچی برای بهینه کردن نتیجه‌ها پیشنهاد می‌شود، تجزیه متغیرها (ANOVA) است. که رابطه فاکتورها و چگونگی برهم کنش آن‌ها را بررسی می‌کند. ANOVA شبیه برازش است که برای رابطه بین پاسخ متغیرها و یک یا چند متغیر مستقل به‌کار می‌رود. پس از ANOVA شرایط بهینه برای آزمایش‌ها می‌تواند گزارش شود. جدول ۳ تجزیه متغیرها را

(1) ANOVA

جدول ۴- نتیجه‌ی آماری محاسبه شده با استفاده از مقدارهای میانگین.

پارامترها	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	F-Ratio (F)	مجموع مربعات خالص	درصد سهم پارامترها
مقدار جاذب	۳	۸۲٫۷۱	۲۷٫۵۶	۲۳٫۰۶۲	۷۹٫۱۲	۴۶٫۹۹
زمان تماس	۳	۵۵٫۲۵	۱۸٫۴۲	۱۵٫۴۰۷	۵۱٫۶۷	۳۰٫۶۹
pH	۳	۱۶٫۶۶	۵٫۵۵	۴٫۶۴۷	۱۳٫۰۸	۷٫۷۶
دما	۲	۱٫۲۶	۰٫۶۳۳	۰٫۵۲۹	۰	۰
غلظت اولیه	۲	۱۰٫۰۵	۵٫۰۲۸	۴٫۲۰۶	۷٫۶۶	۴٫۵۵
خطا	۲	۲٫۳۹	۱٫۱۹۵	-	-	۹٫۹۸
جمع	۱۵	۱۶۸٫۳۴۵	-	-	-	٪ ۱۰۰٫۰۰

جدول ۵ - پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی.

پارامتر	لانگمیر			فروندلیچ		
	b (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²	1/n	K _f (mg/g)	R ²
کروم	۰٫۰۹۳۹	۲۵٫۷۰۷	۰٫۹۹۰۷	۰٫۵۸۴	۲٫۹۳۸	۰٫۹۹۹۸
مس	۰٫۰۲۸۶	۴۶٫۰۸۳	۰٫۹۹۷۳	۰٫۷۶۴	۱٫۶۷۵	۰٫۹۹۹۹

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_p q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

پروفیل سینتیک جذب همزمان کروم و مس در شکل ۹ نشان داده شده است و همچنین پارامترهای معادله‌های سینتیک جذب در جدول ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که از جدول ۶ دیده می‌شود، محاسبه‌های به دست آمده از معادله‌های سینتیکی مشخص ساخت که حذف همزمان کروم و مس با استفاده از کیتوزان از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

ترمودینامیک جذب

سه پارامتر ترمودینامیکی که در مطالعه فرایند جذب بایستی بررسی و تعیین مقدار گردند، عبارتند از: انرژی آزاد استاندارد (ΔG)، آنتالپی استاندارد (ΔH) و آنتروپی استاندارد (ΔS). مقدارهای ΔH و ΔS با استفاده از معادله‌های (۱۱) و (۱۲) به دست می‌آیند.

$$-\ln k_c = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

$$k_c = \frac{c_o - c_e}{c_e} \quad (12)$$

در معادله (۱۱)، ΔH (Kcal/mol)، T (K) و $R = 1.987$ (cal/mol.k) می‌باشد. K_c ثابت تعادل و بدون بعد است که مقدار غلظت جذب شده

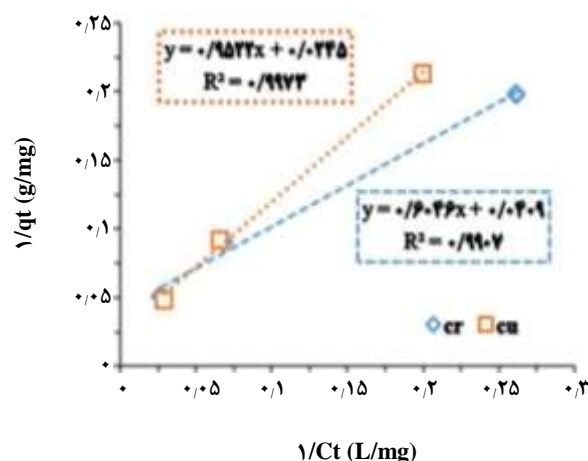
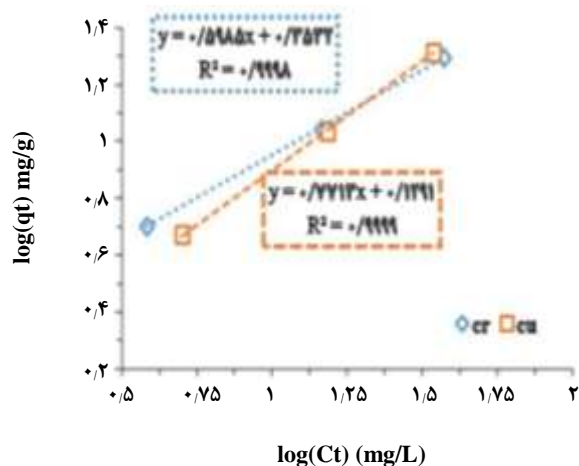
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (8)$$

با استفاده از این پارامتر نوع فرایند جذب را می‌توان مشخص ساخت. نتیجه‌های به دست آمده از معادله‌های همدمایی در جدول ۵ آمده است. همچنین شکل ۸ نتیجه‌های به دست آمده از معادله‌های هم‌دما را نشان می‌دهد. با استفاده از نتیجه‌های اصل در جدول ۵ و شکل ۴ می‌توان گفت که حذف همزمان کروم و مس با استفاده از کیتوزان از معادله همدمایی فروندلیچ پیروی می‌کند.

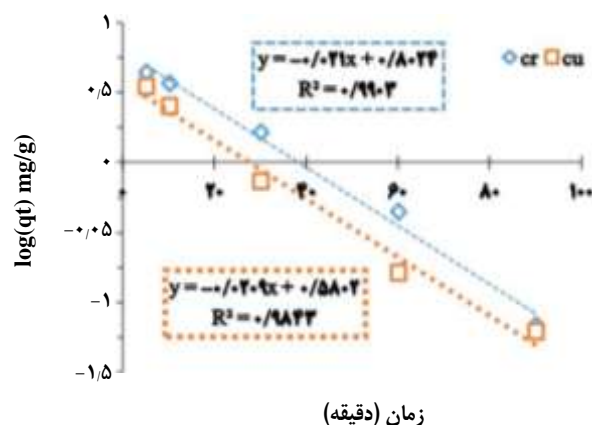
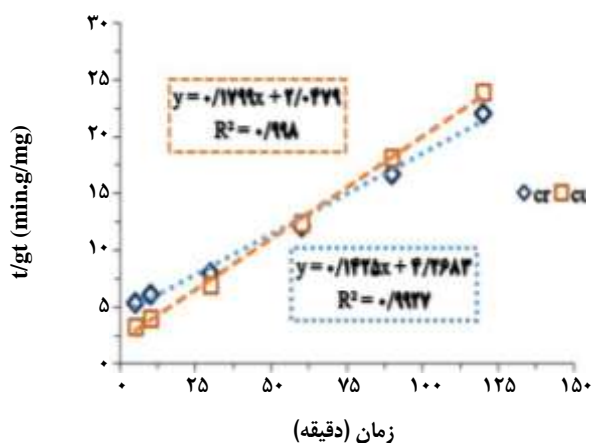
مدل‌های سینتیک جذب

مطالعه‌های سینتیک جذب، میزان جذب در زمان‌های گوناگون را مورد بررسی قرار می‌دهد. با انجام آزمایش‌های سینتیک در شرایط گوناگون می‌توان عامل‌های تأثیر گذار بر سرعت جذب و مرحله محدود کننده سرعت جذب را تعیین نمود. برای آنالیز سینتیک فرایند جذب از مدل‌های گوناگونی می‌توان استفاده کرد که در این پژوهش از مدل مرتبه اول و دوم استفاده شده است که به صورت معادله‌های (۹) و (۱۰) بیان می‌گردد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$



شکل ۸- (الف) ایزوترم لانگمویر جذب همزمان کروم و مس توسط کیتوزان، (ب) ایزوترم فروندلیچ جذب همزمان کروم و مس توسط کیتوزان.



شکل ۹- (الف) سینتیک شبه مرتبه اول جذب همزمان کروم و مس توسط کیتوزان، (ب) سینتیک شبه مرتبه دوم جذب همزمان کروم و مس توسط کیتوزان.

بیشترین درصد حذف همزمان دو یون فلزی در مقدار جذب ۰/۱۶ گرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH برابر با ۴، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و غلظت اولیه ۲۰ ppm اتفاق می افتد که در تحلیل آنالیز واریانس ANOVA نیز این شرایط بهینه تعیین و تأیید شد.

آنالیز Yexp

مقدار Y_{exp} در تحلیل مقدماتی ۸۰/۵۵ محاسبه شد که با مقدار درصد حذف آزمایش در شرایط بهینه یکسان به دست آمده است. همچنین مقدار Y_{exp} در تحلیل ANOVA نیز ۸۰/۵۵ به دست آمده که تأییدی بر صحت داده ها و شرایط بهینه به دست آمده می باشد.

به غلظت تعادلی می باشد از معادله (۱۲) محاسبه می شود. مقادیر ΔS و ΔH به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا معادله به دست آمده از نمودار خطی $\ln k_c$ در مقابل $1/T$ محاسبه می شوند؛ مقادیر ΔG را نیز می توان با استفاده از معادله (۱۳) تعیین نمود [۱۲].

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad (13)$$

تعیین شرایط بهینه

پس از طراحی آزمایش ها در روش تاگوچی برای ۵ پارامتر، ۱۶ آزمایش طبق ترکیب ارایه شده توسط مدل L_{16} به انجام رسید. پس از تعیین شرایط بهینه آزمایش طبق جدول ۲ مشخص شد که

جدول ۶ - پارامترهای به دست آمده از معادله‌های سینتیکی.

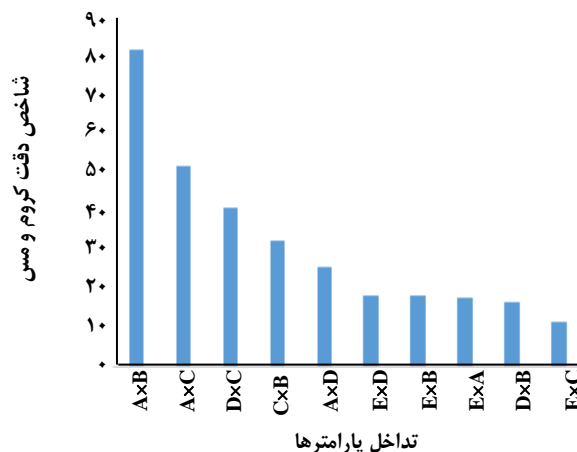
درجه اول			درجه دوم			پارامتر
k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2	
۰/۰۴۸۳	۶/۳۴۴	۰/۹۹۰۳	۰/۰۱۵	۷/۰۱۷	۰/۹۹۲۷	کروم
۰/۰۴۸۱	۳/۸۰۳	۰/۹۸۴۳	۰/۰۰۴	۵/۵۵۸	۰/۹۹۸	مس

در شکل ۱۰ مقدار pH با حروف (A)، دما با حروف (B)، غلظت حروف (C)، دوز جاذب حروف (D) و زمان تماس با حروف E نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان می‌دهد که جذب همزمان کروم (III) و مس (II) توسط جاذب کیتوزان از طریق روش طراحی آزمایش تاگوچی می‌تواند مقدار جاذب برابر ۰/۱۶ گرم، زمان تماس برابر ۹۰ دقیقه، pH برابر ۴، غلظت اولیه هر کدام از آلاینده‌ها ۲۰ ppm و دما برابر ۲۵ درجه سلسیوس بهترین جذب را از خود نشان دهد. در بین این پارامترها، بیش‌ترین تأثیر مربوط به پارامتر جاذب و کم‌ترین اثر مربوط به دما بوده است و نیز میانگین ظرفیت جذب کیتوزان به ترتیب برای کروم و مس برابر $(۵/۴۴۶-۵/۰۰۶)$ mg/g است که نشان می‌دهد کیتوزان می‌تواند به‌عنوان جاذب، کروم و مس را به خوبی از محلول آبی جداسازی کند و به دلیل ارزان و قابل بازگشت بودن به طبیعت می‌تواند به‌عنوان فناوری سبز نامیده شود. افزون بر این مشخص شد از بین ۵ پارامتر، بیش‌ترین اثر متقابل بین پارامترهای pH و دما و کم‌ترین اثر متقابل بین پارامترهای زمان و غلظت بوده است. همچنین جذب همزمان کروم (III) و مس (II) بر روی جاذب مورد مطالعه از هم‌دمای فروندلیچ و سینتیک جذب نیز از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۰



شکل ۱۰- جدول اثرهای متقابل پارامترها هم‌زمان کروم و مس در نرم‌افزار Qualitek4.

تعیین اثر اصلی پارامترها

با تحلیل محاسبه‌های ANOVA در جدول ۴ مؤثرترین پارامتر دوز جاذب می‌باشد و پارامتر دما اثر گذاری کم‌تری دارند همچنین میزان خطا (۹/۹۸٪) در بین پارامترها نشان می‌دهد که آزمایش‌ها از دقت قابل پذیرش برخوردار بوده‌اند. از نظر تاگوچی میزان خطا تا ۱۵٪ قابل پذیرش است.

تعیین اثر متقابل پارامترها

با استفاده از روش تاگوچی می‌توان اثر متقابل پارامترها را دو به دو با هم بررسی نمود. همان‌طور که از شکل ۱۰ مشخص است از بین ۵ پارامتر، بیش‌ترین اثر متقابل بین پارامترهای pH و دما و کم‌ترین اثر متقابل بین پارامترهای زمان و غلظت بوده است. که

مراجع

- [۱] علی محمدی زنجانی، مژگان؛ ابوالحمد، گیتی؛ کشتکار، علیرضا؛ بررسی جذب بیولوژیکی جهت جداسازی فلزات سنگین از پساب‌ها - مورد دو جزئی سرب و مس، "نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران"، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۳).

- [۲] صفی‌خانی، لیلا؛ نیرآبادی، رضا؛ سپهوند، سمیه؛ عبادی، تقی؛ بررسی اثر پارامترهای مختلف در جذب فلزات سنگین توسط کیتوسان، "اولین همایش ملی برنامه ریزی حفاظت، حمایت از محیط زیست و توسعه پایدار"، همدان دانشگاه شهید مفتح، (۱۳۹۲)
- [3] Heidari A., Younesi H., Mehraban Z., Heikkinen H., *Selective Adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) Ions from Aqueous Solution Using Chitosan-MAA Nanoparticles*, *International Journal of Biological Macromolecules*, **61**: 251-263 (2013).
- [4] Zareie C., Najafpour G., Sharifzadeh baei M., *Preparation of Nano Chitonsan as an Effective Sorbent for the Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions*, *Ije Transactions B: Applications*, **8**: 829-836 (2013).
- [5] Md. Tajuddin Sikder, Yoshihiro Mihara, Md. Shariful Islam, Takeshi Saito, Shunitz Tanakaa, Masaaki Kurasaki., *Preparation and Characterization of Chitosan-Caboxymethyl-Bcyclodextrin Entrapped Nanozero-Valent Iron Composite for Cu (II) and Cr (IV) Removal From Wastewater*, *Chemical Engineering Journal*, **236**: 378-387 (2014).
- [6] Ferrero F., Cinzia Tonetti, Monica Periolatto., *Adsorption of Chromate and Cupric Ions onto Chitosan-Coated Cottongauze*, *Carbohydrate Polymers*, **110**: 367-373 (2014).
- [7] Faghihian H., Rasekh M., *Removal of Chromate from Aqueous Solution by a Novel Clinoptilolite-Polyanillin Composite*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33**(1): 254- (2014).
- [8] Ranjit K., "Design of Experiments Using the Taguchi Approach", John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [9] Ranjit K., "A Primer on the Taguchi Method", Society of Manufacturing Engineers, Birmingham (1990).
- [۱۰] علیزاده، رضا؛ عابدینی، سوده؛ نبی بیدهندی، غلامرضا؛ عموعابدینی، قاسم؛ حذف سرب از پساب صنایع باتری‌سازی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۰: ۷۱ تا ۷۷ (۱۳۹۰).
- [11] Han j, Du Zh., Zou W., Li L., Zhang Ch., *In-Situ Improved Phenol Adsorption at Ions-Enrichment Interface of Porous Adsorbent for Simultaneous Removal of Copper Ions and Phenol*, *Chemical Engineering Journal*, **262**: 571-580 (2015).
- [12] Z. Kyzas G., Kostoglou M., K. Lazaridis N., *Copper and Chromium (VI) Removal by Chitosan Derivatives-Equilibrium and Kinetic Studies*, *Chemical Engineering Journal*, **152**: 440-448 (2009).