مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۴، دی ۱۳۹۴، ۸۲۶-۸۱۳

بهینه‌سازی جذب سطحی رنگ راکتیو اورنج ۱۶ (RO16) از محلول‌های آبی توسط ساقه آفتابگردان اصلاح شده با استفاده از روش سطح پاسخ

عبدالایمان عمویی[۱]، حسینعلی اصغرنیا[۲]، کمال‌الدین کریمیان[۳]، یوسف مهدوی[۴]، داود بلارک[۵]، سید مهدی قاسمی[۶]

دریافت مقاله: ۹۳/۱۲/۳ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۴/۳/۲۴ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۴/۷/۸ پذیرش مقاله: ۹۴/۷/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: وجود رنگ در منابع آب و پساب از مشکلات زیست محیطی بسیاری از جوامع است که باید به طریقی حذف گردد. فرآیند جذب سطحی و استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. بنابراین هدف از انجام این مطالعه، حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶ از محلول‌های آبی توسط ساقه آفتابگردان اصلاح شده با کلرید آمونیوم ۴ گانه ($C_6H_{15}CL_2NO$) با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن (Box–Behnken) می‌باشد.

مواد و روش‌ها: این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی است. برای این منظور آزمایشات ناپیوسته به منظور ارزیابی اثر متغیرهای مستقل شامل pH، غلظت رنگ، مقدار جاذب و زمان تماس انجام گردید. برای انجام آزمایشات از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل Box–Behnken به منظور ارزیابی اثرات متقابل این متغیرها استفاده شد. از آنالیز واریانس یک طرفه برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که راندمان جذب با افزایش زمان تماس و مقدار جاذب و با کاهش pH و غلظت رنگ، افزایش می‌یابد. بیشترین و کمترین درصد حذف به ترتیب ۹۰٪ و ۲۱٪ می‌باشد. با توجه به مقدار بالای R^2 (۹۵/۷٪) و R^2 متعادل شده (۹۰/۶٪) در مدل سطح پاسخ می‌توان گفت مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد. آنالیز واریانس یک طرفه ($p<۰/۰۰۱$) نشان داد مدل خطی بهترین مدل برای تعیین برهم‌کنش متغیرهای مطالعه می‌باشد.

نتیجه‌گیری: روش سطح پاسخ می‌تواند برای بهینه‌سازی حذف رنگ مؤثر باشد و ساقه آفتابگردان اصلاح شده می‌تواند در تصفیه رنگ به کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، رنگ راکتیو اورنج ۱۶، ساقه آفتابگردان اصلاح شده، روش سطح پاسخ، مدل باکس‌بنکن

۱- دانشیار گروه آموزشی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران
۲- استادیار گروه آموزشی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران
۳- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۵- مربی گروه آموزشی مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۶- (نویسنده مسئول) کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران
تلفن: ۳۲۳۳۲۸۷۶-۰۱۱، دورنگار: ۳۲۳۳۶۸۷۵-۰۱۱، پست الکترونیکی: ghasemimehdi61@gmail.com

مقدمه

به همراه رشد فزاینده جمعیت، گسترش صنعت و کشاورزی در سال‌های اخیر بر اهمیت کنترل آلودگی محیط زیست افزوده می‌شود و با توجه به محدود بودن منابع آب سالم در جهان، ضرورت تصفیه و بازیابی مجدد آب‌های مصرفی اهمیت خاصی پیدا کرده است. از میان صنایع مختلف، صنایعی چون صنعت نساجی، صنعت پالپ و کاغذسازی، صنعت داروسازی، صنعت چرم سازی به علت مصرف هزاران نوع مواد شیمیایی رنگی، از وارد کنندگان آلاینده‌های رنگی به محیط زیست می‌باشد [۲-۱].

حضور مواد رنگزای شیمیایی از لحاظ آلودگی منابع آبی، متوقف کردن تولید اکسیژن، جلوگیری از نفوذ نور خورشید، سمیت بر روی موجودات آبزی، اختلال در کارایی سیستم‌های مختلف تصفیه فاضلاب و مسائل زیبا شناختی مورد توجه است. همچنین، مواد رنگ‌زا موجب مرگ موجودات زنده و منجر به بروز پدیده اتروفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده می‌شود [۴-۳].

یکی از موارد مهم مصرف مواد رنگ‌زا، در صنعت نساجی است که هر ساله حدود ۱۰۰ تن مواد رنگی وارد منابع آبی می‌کند [۵]. حدود ۷۵٪ مواد رنگ‌زای تولید شده در جهان در رنگرزی کالاهای نساجی، چرم و کاغذ به کار می‌رود. مواد رنگی بر حسب ساختار شیمیایی به دسته‌های مختلف آزو، آنتراکینون، زانتین، آکریدین، فلاوین، فتان سیانین و غیره و از لحاظ کاربردی به دسته‌های راکتیو، اسیدی، مستقیم، خمی، دیسپرس و غیره تقسیم می‌شوند [۶]. رنگ‌های راکتیو دارای رنگ روشن، روش‌های کاربردی آسان و مصرف انرژی پایینی بوده‌اند و به میزان وسیعی در صنعت نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. رنگ راکتیو اورنج ۱۶ دارای گروه آزو به عنوان کروموفر و سولفاتواتیل سولفون به عنوان گروه راکتیو است. این رنگ به طور گسترده در فرآیند رنگرزی و رنگ آمیزی ابریشم و نخ استفاده می‌شود [۸].

روش‌های تصفیه مختلفی از قبیل روش‌های فیزیکی (جذب)، روش‌های زیستی، روش‌های اکسیداسیون شیمیایی (نظیر ازن‌زنی)، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (نظیر تجزیه فتوکاتالیستی)، الکتروکواگولاسیون و غیره به منظور حذف رنگ از پساب‌های صنایع وجود دارد. یکی از معمول‌ترین روش‌های حذف رنگ، استفاده از فرآیندهای جذب سطحی می‌باشد. کربن فعال جاذبی مناسب با پتانسیل بالا جهت جذب رنگ است اما به دلیل هزینه زیاد بهره‌برداری، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد [۱۱-۹].

در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای یافتن جاذب‌های ارزان‌تر، مناسب و قابل دسترس مثل مواد زاید کشاورزی جهت حذف رنگ صورت گرفته است. گیاه آفتابگردان به عنوان یکی از مواد زائد کشاورزی تولید آن در ایران در سال ۲۰۰۳، ۹۶ هزار تن و سطح زیر کشت آن ۸۰ هزار هکتار با متوسط عملکرد ۱۲۰۰ کیلوگرم در هکتار بوده است [۱۲]. میزان سلولز، لیگنین و همی سلولز ساقه آفتابگردان به ترتیب ۳۹٪، ۲۲٪ و ۲۰٪ می‌باشد و با توجه به این‌که این ترکیبات نقش مهمی را برای ترکیب شدن با رنگ برعهده دارند برای این تحقیق انتخاب شده‌اند [۱۵-۱۳].

Gong و همکاران جذب رنگ متیلن بلو را به وسیلهٔ کاه برنج اصلاح شده با اسید سیتریک مورد بررسی قرار دادند

و ظرفیت جذب کاه خام و اصلاح شده را به ترتیب ۸۰ و ۲۷۰ میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب به دست آوردند[۱۶]. Bazrafshan و همکاران در تحقیقی که بر روی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ با استفاده از خاکستر زائدات پسته انجام دادند راندمان حذف رنگ را حدود ۹۶٪ به دست آوردند [۱۷].

از مدل‌های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایشات روش سطح پاسخ (Response surface) می‌باشد که روشی ساده، مؤثر، کم‌هزینه و اسلوب‌مند برای بهینه کردن فرآیندهای مختلف می‌باشد. از دیگر مزیت‌های این روش می‌توان به قابلیت انجام آنالیز واریانس، جهت تعیین فرمول نهایی حذف و تعیین شرایط بهینه تئوریکی اشاره کرد. این روش را می‌توان به روش طرح مرکب مرکزی (Central composite) و یا باکس بنکن (Box–Behnken) انجام داد [۱۸]. Zazouli و همکاران جذب بیسفنل A را به‌وسیله کربن فعال و پوسته تخم مرغ توسط مدل سطح پاسخ و روش Box–Behnken مورد بررسی قرار دادند و پی بردند که مدل سطح پاسخ به لحاظ آماری برای کربن فعال با شرایط خطی و برای پوسته تخم مرغ با شرایط خطی، مکعبی و برهم‌کنش رابطه معنی‌داری دارد و همچنین جذب بیسفنل A توسط پوسته تخم مرغ نسبت به کربن فعال بسیار کم و ناچیز است [۱۹].

بنابراین هدف از انجام این تحقیق با توجه به فراوانی گیاه آفتابگردان در کشورمان و عدم مطالعه توسط سایر محققین، حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶ از آب توسط ساقه آفتابگردان اصلاح شده با کلرید آمونیوم ۴ گانه با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل Box–Behnken و اثر متقابل متغیرهای مستقل مؤثر بر فرآیند شامل pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و مقدار ماده جاذب در وضعیت ناپیوسته (Batch) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی است که در سیستم ناپیوسته در آزمایشگاه دانشکده پیراپزشکی بابل در بهار سال ۱۳۹۳ انجام گردید. رنگ از شرکت الوان ثابت ایران و اسید هیدروکلریک، هیدروکسید سدیم و کلرید آمونیوم ۴ گانه از شرکت Merck آلمان تهیه گردیده است. رنگ راکتیو اورنج ۱۶ دارای فرمول شیمیایی $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$، وزن مولکولی ۶۱۷/۵۴ و طول موج ماکزیمم آن ۴۹۶ نانومتر می باشد[۸]. ساختار مولکولی رنگ راکتیو اورنج ۱۶ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار مولکولی رنگ راکتیو اورنج ۱۶

برای ساخت جاذب، ساقه آفتابگردان از شهر ساری تهیه گردید. برای اطمینان از حذف گردوغبار، ابتدا ساقه آفتابگردان چندین مرتبه با آب مقطر شسته و توسط آسیاب خرد و به اندازه های یک میلی‌متر در آمده است. سپس برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده برای اصلاح شیمیایی ساقه آفتابگردان، ۵ گرم ساقه طبیعی را در محلول NaOH پنج مولار به مدت ۳۰ دقیقه در درجه اتاق قرار داده و سپس محلول ۳-کلرو۲-هیدروکسی پروپیل آمونیوم کلراید ($C_6H_{15}CL_2NO$, 65% w/w water) را به درون محلول ریخته و به مدت ۴ ساعت در ۷۰ درجه سانتی‌گراد

در داخل فور نگهداری می‌کنیم. بعد از پایان مدت زمان واکنش، جاذب را با آب مقطر شسته و به مدت ۳۰ دقیقه در اسید هیدروکلریک قرار می‌دهیم. در نهایت بار دیگر جاذب را با آب مقطر شسته و جاذب اصلاح شده را برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم [۲۰].

چهار متغیر مستقل زمان تماس (۳۰، ۷۵ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت رنگ (۲۰، ۶۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر)، مقدار جاذب (۵، ۱۰ و ۱۵ گرم در لیتر) و pH (۳، ۷ و ۱۱) در سه سطح زیاد (+۱)، متوسط (۰) و کم (-۱) برای آزمایش انتخاب گردید. تعداد آزمایشات مورد نیاز با استفاده از روش سطح پاسخ با به کارگیری مدل Box–Behnken از رابطه $N=2K(K-1)+C$ تعیین گردید که N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیرها و C تعداد نقطه مرکزی می‌باشد. آزمایشات تعیین شده به همراه راندمان حذف در جدول ۱ آمده است. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک، آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد. ضرایب مدل برهم‌کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف رنگ (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می‌باشد. هر یک از متغیرهای پاسخ برای درصد حذف رنگ (Y) در قالب مدل رگرسیون چند جمله‌ای زیر به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شدند [۲۲-۲۱].

$$Y= {}_{M}Hp\ {}_{i}X_iHp\ {}_{ii}X^2{}_iHp\ {}_{ij}X_iX_jH\varepsilon$$

که در آن، Y متغیر پاسخ از هر یک از سطوح فاکتورها (درصد حذف)، $ß_0$ عرض از مبداء یا ضریب ثابت، *ßi*، *ßii* و *ßij*، به ترتیب ضرایب خطی، درجه دوم و برهم‌کنش فاکتورهای مستقل X و ε خطای تصادفی می‌باشد. کیفیت برازش معادله مدل چند اسمی با استفاده از ضرایب به دست آمده R^2 و مقادیر R^2 متعادل شده (Adjusted R^2) مورد ارزیابی قرار گرفته است تا اعتبار مدل سنجیده شود.

بعد از طراحی آزمایشات کلیه آزمایش‌ها در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و شدت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه انجام گردید. محلول‌های رنگی با غلظت‌های مورد نظر از طریق ترقیق محلول استوک رنگ (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید سدیم یک نرمال انجام گردید. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و رنگ از شیکر مکانیکی HANA-HI190 (ساخت کشور ژاپن) استفاده شد.

بعد از اتمام زمان تماس، نمونه توسط دستگاه سانتریفیوژ SIGMA-301 (ساخت کشور آلمان) صاف و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر DR4000 (ساخت شرکت HACH آلمان) میزان جذب نهایی محلول در طول موج حداکثر ۴۹۶ قرائت و راندمان حذف (Y) طبق رابطه زیر تعیین گردید [۱۹].

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

که در آن C_o غلظت اولیه رنگ و C_e غلظت نهایی رنگ در محلول بعد از تماس می‌باشد.

در پایان آزمایشات از نرم‌افزار Minitab نسخه ۱۶، SPSS نسخه ۱۶ و آنالیز واریانس یک طرفه (One-way ANOVA) با در نظر گرفتن مقدار ۰/۰۵ به عنوان سطح معنی‌دار، برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده

شد. برای تعیین نرمال بودن متغیر وابسته از آزمون Kolmogorov-Smirnov و برای بررسی برابری واریانس‌ها از آزمون Bartlett و Levene استفاده شده است.

نتایج

آزمایشات تحت شرایط تعیین شده توسط مدل Box–Behnken به روش استاندارد انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - نتایج ماتریکس طراحی آزمایش‌های انجام شده مطابق روش Box–Behnken برای حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶

شماره آزمایش	X_1 (pH)	X_2 (غلظت اولیه برحسب میلی‌گرم در لیتر)	X_3 (زمان تماس برحسب دقیقه)	X_4 (دوز جاذب برحسب گرم در لیتر)	Y (درصد راندمان حذف)
۱	۱۱	۲۰	۷۵	۱۰	۳۲
۲	۳	۶۰	۷۵	۵	۵۲
۳	۷	۶۰	۷۵	۱۰	۵۵
۴	۱۱	۱۰۰	۷۵	۱۰	۲۸
۵	۷	۲۰	۷۵	۱۵	۷۶
۶	۳	۶۰	۳۰	۱۰	۵۴
۷	۳	۶۰	۷۵	۱۵	۷۹
۸	۳	۱۰۰	۷۵	۱۰	۶۵
۹	۷	۱۰۰	۷۵	۱۵	۴۷
۱۰	۷	۶۰	۱۲۰	۵	۷۵
۱۱	۷	۶۰	۷۵	۱۰	۵۷
۱۲	۳	۶۰	۱۲۰	۱۰	۹۰
۱۳	۷	۱۰۰	۱۲۰	۱۰	۷۰
۱۴	۷	۶۰	۷۵	۱۰	۵۹
۱۵	۷	۶۰	۳۰	۵	۳۷
۱۶	۷	۱۰۰	۷۵	۵	۴۱
۱۷	۷	۲۰	۳۰	۱۰	۵۱
۱۸	۷	۱۰۰	۳۰	۱۰	۳۹
۱۹	۱۱	۶۰	۳۰	۱۰	۲۱
۲۰	۱۱	۶۰	۷۵	۱۵	۴۲
۲۱	۱۱	۶۰	۷۵	۵	۲۵
۲۲	۷	۶۰	۱۲۰	۱۵	۸۰
۲۳	۷	۲۰	۱۲۰	۱۰	۷۷
۲۴	۷	۲۰	۷۵	۵	۵۳
۲۵	۳	۲۰	۷۵	۱۰	۸۶
۲۶	۱۱	۶۰	۱۲۰	۱۰	۴۵
۲۷	۷	۶۰	۳۰	۱۵	۳۷

همان‌طوری که جدول ۲ نشان می‌دهد مدل به لحاظ آماری با توجه به آنالیز واریانس یک طرفه که مقدار p<۰/۰۰۱ است با شرایط خطی رابطه معنی‌دار دارد، بنابراین راندمان حذف رنگ توسط متغیرهای معنی‌دار طبق رابطه زیر به دست می‌آید:

Y=57-19.25pH-7.08C+16.83T+6.33D

با توجه به یافته‌های پژوهش و جدول ۱ بیشترین و کمترین درصد حذف رنگ به روش Box–Behnken به ترتیب در آزمایش شماره ۱۲ و ۱۹ به دست آمد که حدود ۹۰٪ و ۲۱٪ بوده است.

جدول ۲- ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶ توسط ساقه آفتابگردان اصلاح شده

واژه	ضریب تخمین	خطای استاندارد	مقدار t	مقدار p
ضریب ثابت	۵۷	۳/۴۴	۱۶/۵۴	<۰/۰۰۱
pH	-۱۹/۲۵	۱/۷۲	-۱۱/۱۷	<۰/۰۰۱
C	-۷/۰۸	۱/۷۲	-۴/۱۱	۰/۰۰۱
T	۱۶/۸۳	۱/۷۲	۹/۷۷	<۰/۰۰۱
D	۶/۳۳	۱/۷۲	۳/۶۷	۰/۰۰۳
pH× pH	-۵/۵۴	۲/۵۸	-۲/۱۴	۰/۰۵۳
C×C	۰/۴۵	۲/۵۸	۰/۱۷	۰/۸۶۱
T×T	۱/۳۳	۲/۵۸	۰/۵۱	۰/۶۱۱
D×D	-۱/۹۱	۲/۵۸	-۰/۷۴	۰/۴۷۱
pH×C	۴/۲۵	۲/۹۸	۱/۴۲	۰/۱۸۱
pH×T	-۴	۲/۹۸	-۱/۳۴	۰/۲۰۱
pH×D	-۲	۲/۹۸	-۰/۶۷	۰/۵۱۲
C×T	۱/۲۵	۲/۹۸	۰/۴۱	۰/۶۸۱
C×D	-۴/۲۵	۲/۹۸	-۱/۴۲	۰/۱۸۱
T×D	۱/۲۵	۲/۹۸	۰/۴۱	۰/۶۸۱
۹۰/۶٪=ضریب تعیین متعادل شده(R^2 adjusted)			**۹۵٪=ضریب تعیین(R^2)**	

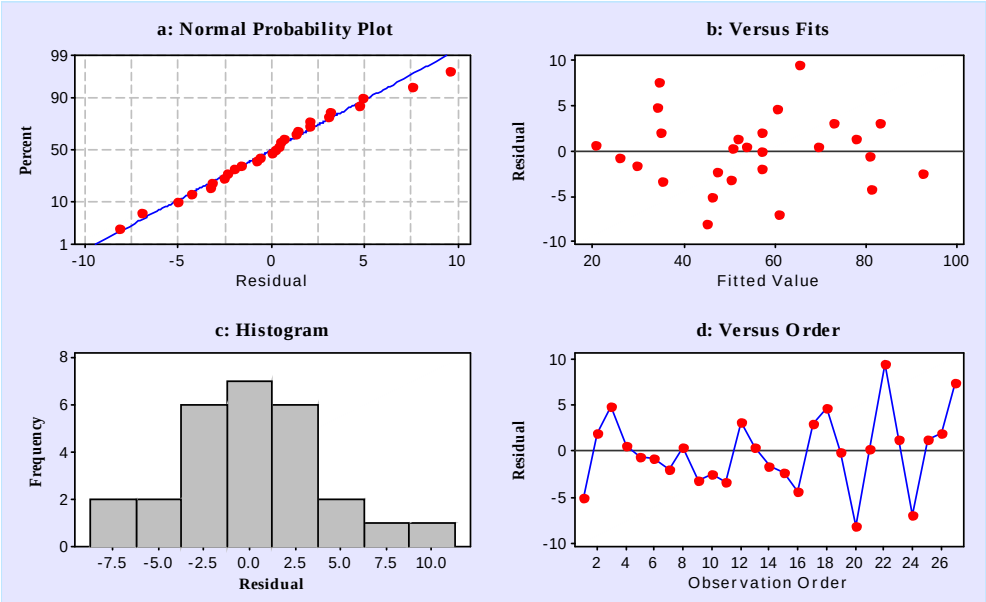
در تحلیل آزمایش‌ها و استفاده از مدل‌های خطی، اعتبار مدل به پاره‌ای مفروضات بستگی دارد، من جمله باقی مانده‌ها (Residual) دارای توزیع نرمال با میانگین صفر، واریانس ثابت (∂^2) و باقی‌مانده‌ها از یکدیگر مستقل باشند. نمودار ۱ در برقراری این فرض‌ها را نشان می‌دهد. نمودار ۱a و ۱c برای بررسی نرمال بودن باقی‌مانده‌ها است و با توجه به این که انحرافی در نرمال بودن باقی‌مانده دیده نمی‌شود، فرض نرمال بودن باقی‌مانده‌ها را تـأیید می‌نماید می‌شود. همچنین، بر اساس آزمون Kolmogorov-Smirnov، مقدار p>۰/۱۵۰ به دست آمد که نرمال بودن متغیر وابسته تـأیید می‌شود. نمودار 1b، برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقی‌مانده‌هاست، در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می‌شود. در این نمودار روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد دیده نمی‌شود، پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود. همچنین، بر اساس آزمون Bartlett و Levene با توجه به این که p>۰/۰۵ به دست آمد فرض

تساوی واریانس‌ها تـأیید می‌شود. نمودار 1d، برای بررسی استقلال بین باقی‌مانده‌ها است. درصورت مشاهده نشدن هر گونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می‌شود. در این نمودار روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقی مانده‌ها را رد کرد دیده نمی‌شود.

آزمون Durbin-Watson، برای بررسی استقلال خطاها (تفاوت بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده توسط معادلهٔ رگرسیون) انجام شده و چون مقدار آمارهٔ آزمون Durbin-Watson که ۲/۱ به دست آمد، در فاصلهٔ ۱/۵ تا ۲/۵ قرار دارد، فرض عدم وجود همبستگی بین خطاها رد نمی‌شود و می‌توان از رگرسیون استفاده کرد چون این فرض یکی از مفروضات لازم برای انجام رگرسیون است.

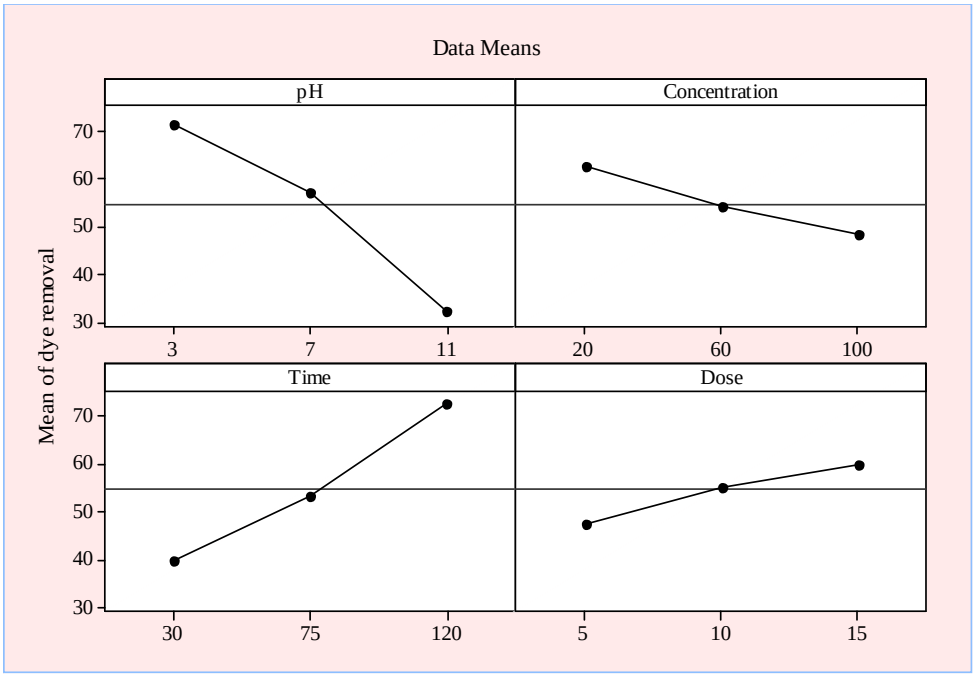
برای بررسی همبستگی بین متغیرهای مستقل، هم‌خطی در رگرسیون (multicollinearity) انجام شده است. اگر هم‌خطی در یک معادله رگرسیون بالا باشد، بدین معنی است که بین متغیرهای مستقل همبستگی بالایی وجود دارد و ممکن است با وجود بالابودن R^2، مدل دارای اعتبار بالایی نباشد. به عبارت دیگر با وجود آن که مدل مناسب به نظر می‌رسد ولی دارای متغیرهای مستقل معنی‌داری نمی‌باشد. با توجه به این که شاخص وضعیت (Condition Index) برای هر یک از متغیرهای مستقل کمتر از ۱۵ به دست آمد، امکان وجود هم خطی بین متغیرهای مستقل تـأیید نمی‌شود.

بنابراین در مجموع با توجه به تحلیل نمودار ۱ و هم‌چنین مقادیر به دست آمده از R^2 و R^2 متعادل شده (Adjusted R^2) در جدول ۲ و تعیین آماره Durbin-Watson می‌توان گفت مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد.



نمودار ۱- ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده برای حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶

در مورد اثر متغیرهای مستقل برای حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶ همان‌طوری که در نمودار ۲ نشان داده شده است می‌توان اظهار داشت که درصد حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶ با افزایش pH از ۳ تا ۱۱ و افزایش غلظت رنگ از ۲۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌یابد. هم‌چنین، این درصد حذف با افزایش زمان تماس از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه و افزایش دوز جاذب از ۵ تا ۱۵ گرم در لیتر افزایش می‌یابد.



نمودار ۲- پیش‌بینی میانگین درصد حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶ توسط متغیرهای اصلی (pH، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس، دوز جاذب) مورد بررسی

بحث

در فعالیت‌های مهندسی یکی از روش‌های کم کردن آزمایش و هزینه، استفاده از طراحی آزمایشات است. در مطالعه حاضر این طراحی با استفاده از روش Box–Behnken انجام شد که تعداد آزمایشات طبق جدول ۱، ۲۷ آزمایش به دست آمد. درصورتی که اگر این کار انجام نمی‌شد تعداد آزمایشات به ۲۵۶ (4^4) افزایش می‌یافت که مسلماً وقت‌گیر و هزینه‌بر بوده است.

در این مطالعه تـأثیر متغیرهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ و جرم جاذب توسط ساقه آفتابگردان اصلاح شده با کلریدآمونیوم ۴ گانه انجام شده است. مواد زاید کشاورزی مثل ساقه آفتابگردان دارای بار منفی سطحی می‌باشند که باعث جذب عوامل دارای بار مثبت مثل فلزات و رنگ‌های کاتیونی می‌شود. در مطالعه حاضر با توجه با این که رنگ راکتیو اورنج ۱۶ از نوع رنگ‌های آنیونی و دارای بار منفی می‌باشد و جذب جاذب‌های دارای بار مثبت می‌شود، از کلرید آمونیوم ۴ گانه برای مثبت

کردن بار سطحی جاذب استفاده شده است. در تحقیقی که Teng و همکاران بر روی حذف رنگ‌های آنیونی و کاتیونی توسط پوسته برنج اصلاح شده با ترکیبات آمونیوم ۴ گانه داشتند، به این نتیجه دست یافتند که پوسته برنج اصلاح شده نسبت به طبیعی، باعث افزایش جذب رنگ‌های آنیونی و کاهش جذب رنگ‌های کاتیونی شده است که علت آن را نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین بار مثبت سطح جاذب و بار منفی رنگ‌های آنیونی دانستند [۲۰]. Xing و همکاران هم در مطالعه‌ای که بر روی حذف نیترات توسط کاه گندم اصلاح شده با ترکیبات آمونیوم داشتند، افزایش ظرفیت جذب کاه اصلاح شده را نسبت به کاه طبیعی تـأیید کردند [۲۳].

پارمتر pH یکی از مهم‌ترین فاکتورهای محیطی است که بر فرآیند جذب تـأثیرگذار است. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با کاهش pH راندمان حذف افزایش می‌یابد. در pHهای اسیدی به دلیل وجود گروه‌های عاملی دارای بار مثبت ($Si\text{-}O\text{-}N^{+}H_2\text{-}C$)، بار منفی رنگ به دلیل نیروی جاذبه بیشتر سطح جاذب می‌نشیند و باعث افزایش درصد حذف رنگ می‌شود که با مطالعه Wong و همکاران و Ong و همکاران مطابقت دارد [۲۵-۲۴]. Ramachandran و همکاران در تحقیقی کارایی حذف رنگ راکتیو اورنج ۱۶ را توسط کربن فعال ناشی از برگ گیاه مورد بررسی قرار دادند و بهترین pH برای حذف رنگ را ۸ به دست آوردند که با مطالعه حاضر مطابقت ندارد که علت آن را می‌توان به ساختار pH_{zpc} سطح کربن فعال دانست [۲۶].

دامنه اثر زمان تماس به عنوان یکی از متغیرهای مستقل در تحقیق حاضر بین ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه بوده است. با افزایش زمان تماس به دلیل این‌که شانس برخورد مولکول‌های رنگ با جاذب بالا می‌رود، مقدار راندمان حذف رنگ بیشتر می‌شود [۲۷]. Tripathi و همکاران درصد حذف رنگ آزو را با روش Box–Behnken توسط کربن فعال در زمان تماس ۲ تا ۶ ساعت مورد مطالعه قرار دادند که بیشترین درصد حذف را در زمان ۴ ساعت به دست آوردند [۲۸].

کاهش درصد حذف رنگ از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به خاطر فقدان سطح کافی برای غلظت زیاد رنگ می‌تواند باشد. به عبارت دیگر می‌توان گفت در غلظت‌های خیلی زیاد به دلیل این‌که نسبت سطح فعال جذب به غلظت رنگ محلول، کم است میزان درصد حذف کم است که با مطالعه دیگر محققان هم‌خوانی دارد [۳۰-۲۹].

دلیل افزایش درصد حذف رنگ با افزایش دوز جاذب می‌تواند به این علت باشد که با افزایش دوز جاذب تعداد سایت‌های فعال جذب روی جاذب که می‌تواند در اختیار رنگ قرار گیرد، افزایش می‌یابد [۳۱]. در مطالعه ای که Silva و همکاران بر روی حذف رنگ Brilliant Red 2BE انجام دادند به این نتیجه رسیدند که درصد میزان حذف رنگ با افزایش دوز جاذب تا مقدار معینی زیاد و بعد از آن ثابت می‌ماند [۳۲]. پیشنهاد می‌شود برای قابلیت کاربرد این تحقیق در صنعت، آزمایشات پیوسته و واجذب (desorption) همراه با نمونه‌های فاضلاب رنگی صنایع مختلف، در آینده از سوی محققان محترم انجام شود. همچنین، از محدودیت‌های روش Box–Behnken می‌توان به انجام آزمایش در سه سطح (۱+، ۰ و ۱-) و عدم رسم ایزوترم و سینیتیک جذب نام برد که برای غلبه بر این مشکل باید تعداد و سطوح آزمایشات را افزایش داد.

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج حاصله و با توجه به عملکرد قابل قبول و حذف مناسب رنگ توسط جاذب ساقه آفتابگردان اصلاح‌شده، می‌توان این جاذب را به عنوان یک جاذب کم هزینه و با کارایی بالا در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی رنگ به حساب آورد. اگرچه تا به حال انواع مختلفی از جاذب‌ها جهت حذف رنگ های صنعتی توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است، اما هنوز باید انواع دیگری از جاذب‌ها با توجه به عملکردشان در زمینه حذف عوامل آلاینده مورد بررسی قرار گیرد. لذا با توجه به هزینه بالای جاذب‌های سنتتیک و همچنین، کاهش دسترسی به آنها در اغلب موارد، استفاده از این جاذب و سایر جاذب‌های دیگر در تعیین حذف آلاینده‌های دیگری از جمله رنگ و فلزات سنگین مورد بررسی و در صورت موفقیت به کار گرفته شود. همچنین بر اساس یافته‌ها می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روش طراحی آزمایش روشی کارآمد در کم کردن هزینه‌ها و آزمایشات بوده و بررسی اثرات متقابل متغیرها می‌تواند ما را در درک بهتر اثرات متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته یاری کند.

تشکر و قدردانی

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

References

[1] Liu C-H, Wu J-S, Chiu H-C, Suen S-Y, Chu KH. Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers. *Water Res* 2007; 41(7): 1491-500.

[2] Atia AA, Donia AM, Al-Amrani WA. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *Chem Eng J* 2009; 150(1): 55-62.

[3] Singh KP, Gupta S, Singh AK, Sinha S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *J Hazard Mater* 2011; 186(2): 1462-73.

[4] Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *J Hazard Mater* 2002; B90(2): 189-204.

[5] Ahmad R, Kumar R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl Surf Sci* 2010; 257(5): 1628-33.

[6] Emami F, Tehrani-Bagha AR, Gharanjig K. Influence of Operational Parameters on the Decolorization of an Azo Reactive Dye (C.I. Reactive Red 120) by Fenton Process. *J Col Sci Tech* 2010; 4(1): 105-14.

[7] Ghaneian MT, Dehvari M, Taghavi M, Amrollahi M, Jamshidi B. Application of Pomegranate Seed Powder in the removal of Reactive Red 198 dye from aqueous solutions. *J Sh Health Sci* 2012; 4(3): 45-55. [Farsi]

[8] Ghanbarian M, Mahvi AH, Nabizadeh R, Saeedniya S. A Pilot Study of RO16 Discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process. *Water J* 2009; 20(1): 45-51. [Farsi]

[9] Kumar R, Ahmad R. Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated gingerwaste (TGW). *Desalination* 2011; 265(1): 112-8.

[10] Ahmad R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *J Hazard Mater* 2009; 171(1): 767–73.

[11] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J Hazard Mater* 2010; 177(1): 70-80.

[12] Rashidi M, Rezadost S. Examination the effects of the various leavels on the quantitative and the qualitative charecteristics of irrigation sunflower figures. *Iranian J Agric Sci* 2005; 36(5): 1241-50. [Farsi]

[13] Chakraborty S, Chowdhury S, Saha PD. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohyd Polym* 2011; 86(4): 1533-41.

[14] Mona S, Kaushik A, Kaushik CP. Waste biomass of Nostoc linckia as adsorbent of crystal violet dye:Optimization based on statistical model. *Int Biodeter Biodegr* 2011; 65(3): 513-21.

[15] Rassam G, Rangavar H, Taghiary HR, Taheri A. Study on the Possibility of Using Sunflower Stalk in Particleboard Production. *Iranian J Wood Pap Ind* 2012; 2(2): 83-97.

[16] Gong R, Jin Y, Chen F, Chen J, Liu Z. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *J Hazard Mater* 2006; 137(2): 865-70.

[17] Bazrafshan E, Mostafapour FK, Barikbin B. Decolorization of Reactive Red 198 by means ofpistachio-nut shell ash. *J Birj Uni Med Sci* 2012; 19(3): 266-76. [Farsi]

[18] Zolgharnein J, Shahmoradi A, Ghasemi JB. Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. *J Chemometrics* 2013; 27(1): 12-20.

[19] Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23(Suppl-2): 129-38. [Farsi]

[20] Teng S-O, Keng P-S, Lee C-K. Basic and Reactive Dyes Sorption Enhancement of Rice Hull through Chemical Modification. *Am J Appl Sci* 2010; 7(4): 447-52.

[21] Kumar A, Prasad B, Mishra M. Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box–Behnken design. *J Hazard Mater* 2008; 150(1): 174-82.

[22] Zazouli MA, Tilaki RAD, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of Ultraviolet Light . *J Mazand Univ Med Sci* 2014; 24(113): 151-61. [Farsi]

[23] Xing X, Gao B-Y, Zhong Q-Q, Yue Q-Y, Li Q. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties. *J Hazard Mater* 2011; 186(1): 206–11.

[24] Wong SY, Tan YP, Abdullah AH, Ong ST. The removal of basic and reactive dyes using quartenised sugar cane bagasse. *J Phy Sci* 2009; 20(1): 59-74.

[25] Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresour Technol* 2007; 98(15): 2792–9.

[26] Ramachandran P, Vairamuthu R, Ponnusamy S. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive orange16 on activated carbon derived from ananas comosus (l.) carbon arpn. *J Eng Appl Sci* 2011; 6(11): 15-26.

[27] Ghasemi SM, Asgharnia HA, Karimyan K, Adabi S. Adsorption of Basic Blue3 (BB3) dye from aqueous solution by tartaric acid modified sunflower stem: Kinetics and Equilibrium studies . *Intl Res J Appl Basic Sci* 2015; 9(5): 686-94.

[28] Tripathi P, Srivastava VC, Kumar A. Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box–Behnken design. *Desalination* 2009; 249(3): 1273-9.

[29] Sales P, Magriotis ZM, Rossi MALS, Resende RF, Nunes CA. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. *J Environ Manage* 2013; 130(1): 4107-428.

[30] Arthy M, Saravanakumar M. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. *J Mol Liq* 2013; 187(1): 189-200.

[31] Tilaki RAD, Yousefi Z, Cherati JY, Ghasemi SM. Eficiency Evaluation of Natural (Crude) and Citric Acid Modified Rice Straw for Removal of Pb (II) From Aqueous Solutions. *J Mazand Univ Med Sci* 2015; 24(120): 220-31. [Farsi]

[32] Silva LGd, Ruggiero R, Gontijo PdM, Pinto RB, Royer B, Lima EC, et al. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. *Chem Engin J* 2011; 168(2): 620-8.

Optimization of Dye Reactive Orange 16 (RO16) Adsorption by Modified Sunflower Stem Using Response Surface Method from Aqueous Solutions

A. Amouei[1], H.A. Asgharnia[2], K. Karimian[3], Y. Mahdavi[4], D. Balarak[5], S.M. Ghasemi[6]

Received: 22/02/2015 Sent for Revision: 14/06/2015 Received Revised Manuscript: 30/09/2015 Accepted: 17/10/2015

Background and Objective: Existence of dye in water resources and wastewater can cause the environmental problems that must be removed from water. There has been some increase in the use of low-cost adsorbent substances as sewage treatment over recent years. Therefore, the purpose of this study was to optimize dye (RO16) removal from aqueous solutions by quarternary ammonium chloride ($C_6H_{15}Cl_2NO$) modified sunflower stem using Response Surface Method and Box–Behnken methods.

Materials and Methods: This is an experimental study. The batch experiment was conducted to evaluate the effects of independent variables such as pH, dye concentration, dosage sorbent and contact time. Then experimental, Response Surface and Box–Behnken methods were applied to appraise the effects of these variables. One-way Analysis of variance (ANOVA) was applied for data analysis.

Results: The consequences showed that dye removal efficiency intensified by increasing the adsorbent dosage and contact time and decreasing the pH and initial dye concentration. Maximum and the inimum of adsorption rates were 90% and 21%, respectively. High value for R^2 (95.7%) and adjusted R^2 (90.6%) show that removal of dye can be described by Response Surface Method. One-way ANOVA showed ($p < 0.001$) that linear model is the best model for determining the interaction variables.

Conclusion: Response Surface Method can be useful for optimization the removal of dye and modified sunflower stem can be used successfully for dye infiltration.

Key words: Adsorption, Dye reactive orange 16, Modified sunflower stem, Response surface method, Box–Behnken model

Funding: This research was funded by Babol University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Babol University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Amouei A., Asgharnia H.A., Karimian K., Mahdavi Y., Balarak D., Ghasemi S.M. Optimization of Dye Reactive Orange 16 (RO16) Adsorption by Modified Sunflower Stem Using Response Surface Method from Aqueous Solutions *J RafsanjanUniv Med Sci* 2016; 14(10): 813-826. [Farsi]

1- Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran
2- Assistant Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, Babol Univesity of Medical Sciences, Babol, Iran
3- PhD Student of Environmental Health Engineering, Dept. of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
4- MSc Student of Environmental Health Engineering, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
5- Academic Member, Dept. of Environmental Health, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan Universityof Medical Sciences, Zahedan, Iran
6- MSc in Environmental Health Engineering, Deputy for Health, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran (Corresponding Author) Tel: (011) 32332876, Fax: (011) 32336875, E-mail: ghasemimehdi61@gmail.com