

مطالعه فرآیند پالایش زیستی آلاینده یون کروم (VI) از محیط‌های آبی توسط پسماند سوخت زیستی با استفاده از روش آماری پاسخ رویه سطح

سمیه محمدیان گزاز^{۱*}، عباس خوشحال^۲، هانیه زارع نیستانک^۳

۱. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۰۱)

چکیده

هدف از این تحقیق مطالعه فرآیند حذف یون‌های کروم (VI) از محیط‌های آبی با استفاده از بیوجاذب کیک نفت، توسط روش طراحی آزمایش و مدل‌سازی پاسخ رویه سطح بود. بررسی فرآیند در دو مرحله و هر بار با در نظر گرفتن سه متغیر انجام گرفت. در یک بخش اثرات pH محیط، دما، غلظت جاذب و در بخش دیگر غلظت جاذب، غلظت اولیه یون کروم و سرعت اختلاط مطالعه شدند. توسط روش پاسخ سطح، نمودارهای سه بعدی که شامل اثرات و برهمکنش متغیرها بود، ترسیم و تحلیل شد. افزایش دما تا ۴۰°C باعث جذب بیشتر کروم شد، با این حال افزایش بیشتر آن تا ۵۰°C کاهش جذب را نتیجه داد. در pH کمتر، جذب بیشتری اتفاق افتاد. با این حال در محیط اسیدی‌تر، روند کاهشی جذب کروم با دما، شدت بیشتری گرفت. در مرحله دوم، نمودارهای سه بعدی به‌دست آمده، صفحات با شیب مثبت را نشان دادند و به ترتیب افزایش غلظت جاذب، غلظت اولیه و دور همزن اثر مثبت بر افزایش جذب کروم داشتند. معادلات به‌دست آمده از روش پاسخ سطح رابطه ریاضی میزان جذب کروم بر حسب متغیرها را نشان داد، که به ترتیب ضرایب تعیین ۹۵٪ و ۹۹٪ برای آن‌ها به‌دست آمد. مقادیر میزان جذب برای شرایط متفاوت با استفاده از معادلات مدل‌شده، پیش‌بینی و محاسبه شده و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شد که تطبیق رضایت بخشی را نشان دادند.

کلید واژگان: آلاینده زیست‌محیطی، پالایش، یون کروم، پسماند سوخت زیستی، روش پاسخ رویه سطح

۱. مقدمه

یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی، فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی است که از نظر شدت آلاینده‌گی در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند (Lamoochi *et al.*, 2015). ترکیبات سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرات زیست محیطی بوده و برای سلامت انسان زیان‌آور هستند (Mahvi *et al.*, 2005). اغلب فلزات سنگین در واکنش‌های بیولوژیک سلول‌های موجودات زنده دخالت کرده و باعث اختلال در فعالیت‌های متابولیکی می‌شوند (Fiol *et al.*, 2006). کروم از جمله فلزات سنگین است که در پساب صنایع و در طبیعت، در دو حالت کروم پنج ظرفیتی و کروم سه ظرفیتی یافت می‌شود (Gupta *et al.*, 2001). کروم (VI) در مقایسه با کروم سه ظرفیتی تقریباً ۱۰۰ برابر سمی‌تر و سرطان‌زا است (Raj & Anirudhan, 1997). به طور مثال کروم باعث ایجاد اختلال در عملکرد کبد، کلیه و ریه می‌شود (Park & Jung, 2001). ترکیبات کروم در حالت اکسیداسیون +۶، اکسیدکننده‌هایی قوی هستند (Rana *et al.*, 2004). ممکن است آب‌های آلوده حاوی مقداری کروم (VI) باشند که جزء انواع خطرناک کروم محسوب می‌شود (Ashraf *et al.*, 2016). غشاهای بیولوژیکی نسبت به کروم سه ظرفیتی نفوذ ناپذیرند اما کروم شش ظرفیتی می‌تواند به آن‌ها نفوذ کند (Leese *et al.*, 2016). قرار گرفتن در معرض غلظت بالای کروم می‌تواند باعث ایجاد سرطان در دستگاه گوارش و ریه‌ها شود (Samson & Owalude, 2016). روش‌های مختلفی جهت حذف یون‌های کروم از محلول‌های آبی وجود دارد و از جمله آن‌ها، استفاده از جاذب‌های بیولوژیکی است (Padmavathy *et al.*, 2015). در ادامه چند نمونه از تحقیقات انجام گرفته برای حذف کروم (VI) آمده است. (Manafi *et al.*, 2012) و (Nazari *et al.*, 2013) به وسیله جاذب‌های خاک و خاک

اره، آب آلوده به کروم را با غلظت‌های متفاوت، پالایش کرده و به هر کدام از جاذب‌ها مقادیری از مخلوط نانوذرات اکسید آهن با چند جاذب گیاهی دیگر اضافه کرده و دوباره فرآیند را انجام دادند. نتایج نشان داد که اضافه شدن نانو ذرات باعث افزایش میزان جذب کروم و تبدیل کروم (VI) به کروم (III) شد. در تحقیق دیگری توسط (Sayah zade & Badkobi, 2004) برای جذب کروم (VI) از خاکستر و کربن هسته خرما استفاده شد. در شرایط بهینه که غلظت اولیه کروم (VI) برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر است و pH اولیه محلول بر روی ۲ تنظیم شده باشد، راندمان جذب کروم (VI) با استفاده از ۲/۵ گرم بر لیتر کربن هسته خرما در حدود ۷۷٪ به دست آمد. حذف فلزات سنگین کروم (VI) و روی (II) از پساب توسط پوسته برنج توسط (Parvizi *et al.*, 2012) بررسی شد که طبق نتایج این تحقیق، با افزایش pH، درصد جذب توسط ذرات برنج، برای یون‌های فلزی، افزایش یافت. با افزایش زمان تماس، جذب دو فلز بیشتر شد و بعد از حدود ۲ ساعت به تعادل رسید. جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های زیستی کیوی، نارنگی و موز در پژوهش دیگری (Khairia, 2016) انجام گرفت. فلزات سنگین مورد بررسی Cd^{2+} ، Zn^{2+} و Cr^{3+} بودند که در pH ۲ تا ۱۰ برای کروم سه ظرفیتی بیشترین میزان جذب دیده شد و البته در جاذب موز و کیوی برای pH بیشتر از ۷، جذب کادمیوم بیشتر بود. محققان دیگری (Morshedzade & Soheilifard, 2005) جذب کروم (VI) توسط ضایعات کشاورزی را مورد بررسی قرار دادند. از نتایج آزمایشات چنین برآمد که در فرآیند مذکور کاهش مقدار جاذب، افزایش pH و کاهش دما بر جذب کروم اثر نامطلوبی داشت. پژوهش دیگری (Ghaneian *et al.*, 2012) نشان داد که پودر هسته انار جاذب طبیعی مناسبی برای حذف کروم (VI) است. افزایش جرم جاذب و زمان تماس منجر به افزایش راندمان حذف و افزایش pH و غلظت اولیه کروم منجر به کاهش راندمان شد. برخی دیگر از پژوهشگران،

این روش یکی از ابزارهای مؤثر برای مطالعه فرآیند است. مزیت اصلی آن کاهش تعداد تکرارهای آزمایشات برای ارزیابی پارامترهای چندگانه و روابط متقابل آنها است (Jabaroti & Ghofrani, 2015). در این روش به منظور تدوین معادله‌ای برای پارامتر مورد آزمایش بر حسب متغیرها، از چندجمله‌ای‌ها و توابع خطی استفاده می‌شود که قابلیت پیش‌بینی متغیر خروجی را در شرایط مختلف فراهم می‌آورد. در این پژوهش از کیک نفت بدون چربی به عنوان جاذب زیستی جهت حذف یون کروم (VI) از محلول آبی در شرایط عملکردی مختلف، استفاده شد. جهت بررسی تأثیر متغیرهای مؤثر، طراحی و مدل‌سازی پاسخ رویه سطح مدنظر قرار گرفت. متغیرهای مورد بررسی در این پژوهش شامل pH محلول، دما، غلظت جاذب زیستی، دور همزن و غلظت اولیه یون کروم (VI) بود.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد، نمونه‌سازی و آزمون‌ها

دی کرومات پتاسیم $K_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$ ، اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید از شرکت Merck، آلمان تهیه شد. کیک نفت مورد استفاده از دانه‌های روغنی pongamia که از خانواده باقالی‌هاست، به دست آمده که از کشور هند تهیه شد. اجزای اصلی آن، شامل روغن (۳۹-۲۷٪)، پروتئین (۳۷-۱۷٪)، نشاسته (۷-۶٪)، فیبر خام (۷-۵٪) و رطوبت (۲۰-۱۵٪) هستند. کیک نفت مذکور، حاوی مقدار زیادی پروتئین است و جهت افزایش درصد پروتئین، باید آن را آسیاب و سپس با استفاده از هگزان، چربی‌زدایی و به کیک بدون چربی^۳ (DPOC) تبدیل کرد. در نهایت کنسانتره پروتئینی برای استفاده در جذب به-دست می‌آید. زیرا پروتئین‌ها عملکرد خوبی در پالایش

(Jahanbakhshi *et al.*, 2013) بررسی گیاه پالایی خاک‌های آلوده به کادمیوم و کروم و تجمع زیستی آنها در گیاه اسفناج را انجام دادند. طبق نتایج به دست آمده، با افزایش غلظت کادمیوم و کروم در خاک، غلظت این دو فلز در اندام‌های هوایی اسفناج، افزایش یافت. پالایش کروم توسط جلبک نیز بررسی شده است (Saravanan *et al.*, 2009). در این تحقیق، در pH کمتر، جذب قابل توجهی دیده شد و در محیط‌هایی که pH نزدیک به ۷ است، جذب خیلی کمتر از محیط اسیدی است. یکی دیگر از موادی که به عنوان جاذب می‌تواند استفاده شود، سوخت زیستی^۱ است که عبارت است از ترکیب استرهای مونوالکیلی زنجیره بلند اسیدهای چرب که از واکنش یک الکل با مواد لیپیدی تجدیدپذیر حاصل می‌گردد (Ranjbar *et al.*, 2012). آنچه که در فرآیند تولید سوخت زیستی حاصل می‌شود، می‌تواند مجدداً استفاده شود (Mohebbi & Majdian, 2010). کیک نفت یکی از این محصولات جانبی است که در طی فرآیند تولید سوخت زیستی تولید می‌شود. در اینجا از کیک نفت به عنوان جاذب زیستی یون‌های کروم (VI) بهره گرفته شد. به منظور مطالعه بهتر و جامع‌تر فرآیند، از روش طراحی آزمایش پاسخ رویه سطح استفاده شد. عمدتاً مطالعات انجام شده در این زمینه اطلاعاتی درباره تأثیر متغیرهای وابسته، غیر وابسته و برهمکنش‌های آنها نمی‌دهند. در صورتی که در هر سیستم، پاسخ خروجی، وابسته به بسیاری از متغیرهای در برگیرنده است. استفاده از روش آزمایشگاهی به تنهایی، تأثیر متقابل بین متغیرها را پیش‌بینی نمی‌کند و کمک گرفتن از روش‌های طراحی آزمایش و مدل‌سازی می‌تواند کمک شایانی در تسهیل مطالعات نماید. روش پاسخ رویه سطح^۲ علاوه بر آنکه روش طراحی آزمایش، شیوه کارآمدی برای کاهش حجم نمونه‌ها و آزمایش‌ها است، قادر است نتایج را در شرایط عملیاتی که آزمایش در آنها انجام نشده، پیش‌بینی نماید (Chamoli, 2015). هنگامی که فاکتورهای زیادی روی متغیر پاسخ تأثیر داشته باشند،

¹ Biodiesel

² Response surface Methodology

³ Defatted pongamia oil cake

جاذب به وسیله رابطه (۱) به دست آمد:

$$Q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \quad (1)$$

در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه یون کروم و غلظت تعادل در محلول (غلظت نهایی)، M جرم جاذب (g) استفاده شده و V حجم محلول (L) است.

۲.۲. طراحی آزمایش

متغیرهای فرآیندی مورد بررسی در دو گروه سه تایی تعریف شدند و در هر گروه برای هر متغیر، سه سطح بالا، متوسط و پایین با فواصل یکسان تعیین شد. در گروه اول، متغیرهای غلظت جاذب، دما و pH در دور همزن و غلظت اولیه یون کروم ثابت و در گروه دوم متغیرهای غلظت جاذب، دور همزن و غلظت اولیه یون کروم در pH و دمای ثابت بررسی شد. متغیرها و سطوح هر کدام در هر یک از مراحل مورد بررسی، در جدول (۱) آمده است.

فلزات سنگین داشته و در اینجا، پروتئین‌های کیک نفت عامل اصلی جذب هستند.

محلول آبدار مرکب، به وسیله حل کردن بلورهای $K_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$ در آب مقطر و به روش استاندارد رقیق سازی محلول آماده و از محلول‌های NaOH و HCl برای تنظیم pH استفاده شد. محلول‌های مورد استفاده در آزمایشات بر اساس روش استاندارد تهیه شده و از آب مقطر در آماده‌سازی تمامی محلول‌ها استفاده شد. از هم-زن (Scigenics, India) با سرعت اختلاط قابل تنظیم، برای هم زدن محلول حاوی کروم و جاذب استفاده شد. برای اندازه‌گیری جذب کروم، کلیه نمونه‌ها پس از پایان عملیات حذف کروم توسط یک سانتریفوژ سردکن (Kubota 3700, Japan) در ۱۰۰۰۰ rpm برای ده دقیقه سانتریفوژ شدند. ترکیبات شناور بر روی سطح همانند روغن بر روی آب جمع‌آوری شده و باقی مانده یون‌های کروم (VI) تعیین شد. با استفاده از معرف (1,5-diphenyl carbazide) و توسط دستگاه اسپکتوفوتومتر، میزان جذب بر حسب جذب سطحی

جدول ۱. سطوح متغیرها در آزمایش حذف کروم (VI)

متغیر فرآیندی	pH	دما (°C)	غلظت جاذب (g/l)	دور همزن (rpm)	غلظت اولیه کروم (VI) (mg/l)
گروه اول	پایین	۲	۳۰	ثابت ۱۵۰	ثابت ۵۰۰ mg/l
	متوسط	۴/۵	۴۰		
	بالا	۷	۵۰		
گروه دوم	ثابت ۴/۵	ثابت ۴۰°C	۱	۱۲۰	۱۰۰
			۳	۱۵۰	۳۰۰
			۵	۱۸۰	۵۰۰

است. شایان ذکر است که برای ترسیم برخی نمودارهای تکمیلی، آزمون‌ها در شرایط تکمیلی بیشتری انجام و تکرار شدند که از نتایج آن‌ها در بررسی صحت معادلات به دست آمده توسط مدل‌سازی نیز استفاده شد.

برای طراحی آزمایش و مدل‌سازی، از روش آنالیز رویه سطح به روش باکس بنکن^۱، توسط نرم‌افزار مینی تب^۲ استفاده شد. با توجه به سطوح تعیین شده در جدول (۱)، در هر مرحله ۱۵ حالت نمونه‌سازی مختلف توسط طراحی آزمایش تعیین شد که در جدول (۲) آورده شده

¹ Box-behnken

² Mini Tab version.13.2

جدول ۲. طراحی آزمایش مرتبط با فرآیند جذب زیستی کروم در دو مرحله مطالعه

مرحله اول				مرحله دوم			
شماره	pH	دما (°C)	غلظت جاذب (g/l)	شماره	غلظت اولیه یون کروم (mg/l)	دور همزن (rpm)	غلظت جاذب (g/l)
۱	۲	۴۰	۵	۱	۳۰۰	۱۲۰	۵
۲	۴/۵	۴۰	۳	۲	۵۰۰	۱۵۰	۱
۳	۴/۵	۵۰	۵	۳	۳۰۰	۱۸۰	۵
۴	۴/۵	۵۰	۱	۴	۱۰۰	۱۸۰	۳
۵	۲	۳۰	۳	۵	۳۰۰	۱۵۰	۳
۶	۴/۵	۴۰	۳	۶	۳۰۰	۱۲۰	۱
۷	۴/۵	۳۰	۵	۷	۳۰۰	۱۵۰	۳
۸	۲	۵۰	۳	۸	۳۰۰	۱۵۰	۳
۹	۷	۴۰	۱	۹	۵۰۰	۱۲۰	۳
۱۰	۷	۴۰	۵	۱۰	۱۰۰	۱۲۰	۳
۱۱	۴/۵	۴۰	۳	۱۱	۱۰۰	۱۵۰	۱
۱۲	۴/۵	۳۰	۱	۱۲	۵۰۰	۱۸۰	۳
۱۳	۲	۴۰	۱	۱۳	۳۰۰	۱۸۰	۱
۱۴	۷	۳۰	۳	۱۴	۱۰۰	۱۵۰	۵
۱۵	۷	۵۰	۳	۱۵	۵۰۰	۱۵۰	۵

۳. نتایج

۳.۱. تحلیل خطی اثر متغیرها

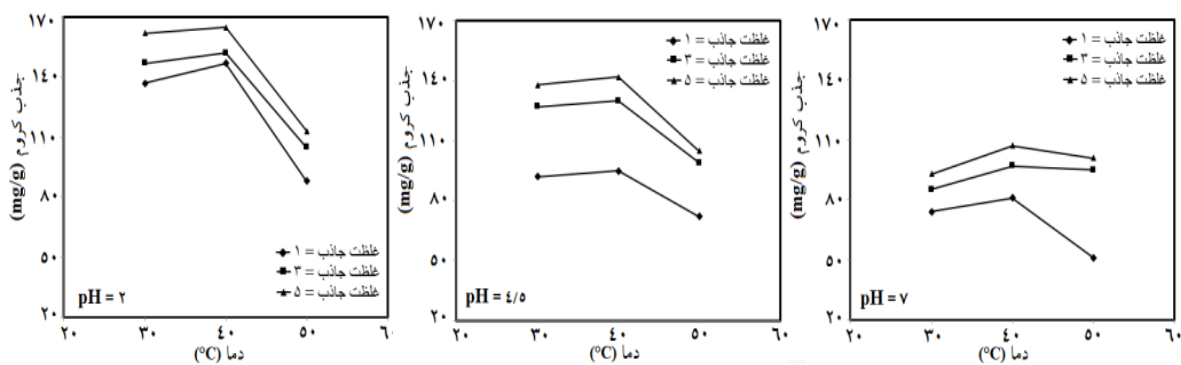
با افزایش غلظت جاذب، جذب بالاتری حاصل می‌گردد، زیرا با افزایش محل برای جذب، یون کروم بیشتری، امکان جذب داشته، تا جایی که غلظت جاذب ۵ g/l، بهترین جذب کروم (VI) را نشان می‌دهد. علاوه بر اثر دما و غلظت جاذب، اثر pH نیز در شکل (۱) بر میزان جذب کروم (VI) نشان داده است. با کاهش pH محلول، میزان جذب بیشتر شده است. هر چه محیط اسیدی‌تر باشد میزان H^+ در محیط بیشتر است، بار مثبت سطح جاذب بالا رفته و سطح جاذب، امکان جذب یون کروم بیشتر پیدا می‌کند.

شکل (۲) میزان جذب کروم (VI) بر حسب دور همزن برای مقادیر مختلف غلظت جاذب با افزایش غلظت اولیه یون کروم را نشان می‌دهد. اثر مثبت افزایش دور همزن در منحنی‌های مربوط به غلظت اولیه ۵۰۰ mg/l مشهودتر است و بیشترین میزان جذب نیز در دور همزن ۱۸۰ rpm، غلظت اولیه یون کروم ۵۰۰ mg/l و غلظت جاذب ۵ g/l به‌دست آمده است. همان‌طور که در

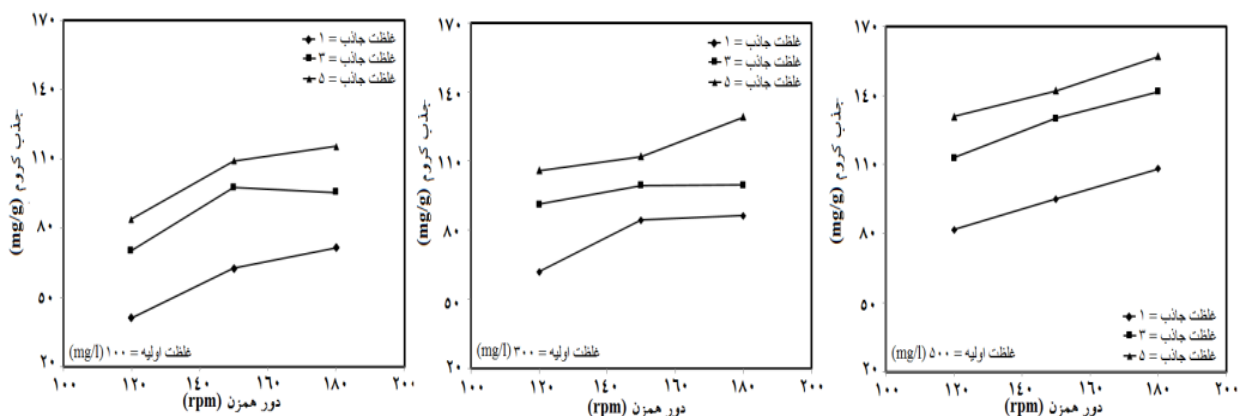
شکل (۱) تغییرات میزان جذب کروم (VI) را بر حسب دما، برای مقادیر مختلف غلظت جاذب با افزایش pH نشان می‌دهد. گرمتر شدن محیط از $30^{\circ}C$ تا $40^{\circ}C$ ، افزایش جذب را در پی دارد. با اندکی افزایش دما، سطح جنبش مولکولی در حد متعادلی که اثر مثبت دارد، افزایش پیدا کرده و جذب بالاتر می‌رود؛ ولی افزایش دما از $40^{\circ}C$ تا $50^{\circ}C$ موجب کاهش میزان جذب می‌گردد. شدت این روند نزولی با دما، در مقدار جاذب بیشتر و pH بالاتر، کمتر است. باید اشاره کرد که، حرارت و محیط‌های اسیدی، هر دو از عوامل اثرگذار بر پدیده دناتور شدن پروتئین هستند که در اینجا، عامل اصلی جذب است. بنابراین با افزایش دما، خصوصاً در محیط‌های اسیدی‌تر، ساختار جاذب دستخوش تغییر شده که بر روند جذب اثر منفی می‌گذارد.

پیدا می‌کند. در بالاترین مقدار غلظت اولیه (500 mg/l)، اثر افزایشی غلظت جاذب و دور همزن بر فرآیند جذب مشهودتر است.

توضیحات شکل (۱) نیز اشاره شد، افزایش غلظت جاذب در اینجا نیز سبب افزایش جذب کروم شده است. با توجه به شکل (۲) مشخص می‌شود که هر چه میزان غلظت اولیه یون کروم بیشتر باشد، میزان جذب آن نیز افزایش



شکل ۱. میزان جذب کروم (VI) بر حسب دما برای مقادیر مختلف غلظت جاذب با افزایش pH

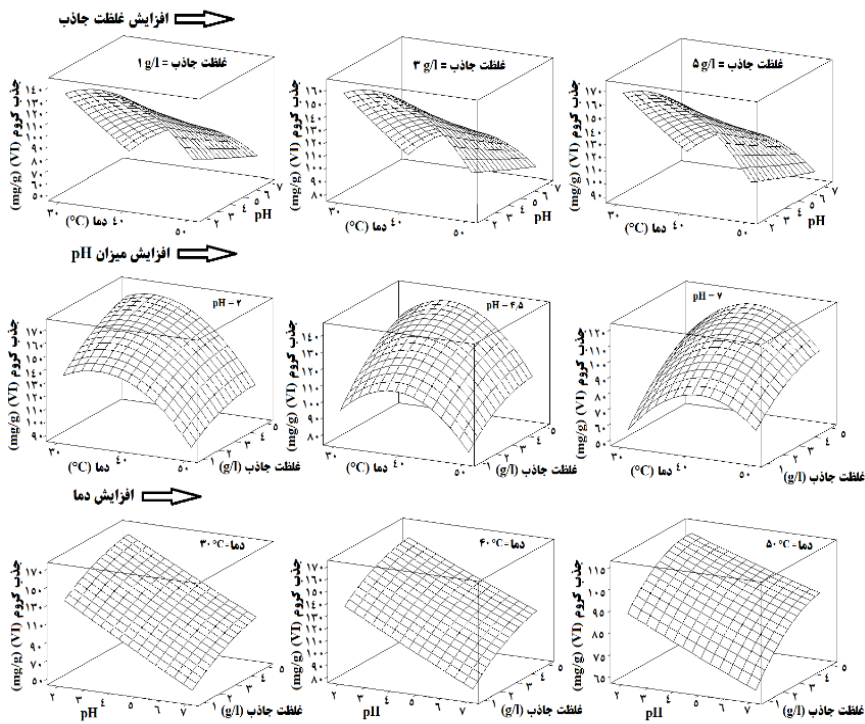


شکل ۲. میزان جذب کروم (VI) بر حسب دور همزن در مقادیر مختلف غلظت جاذب و غلظت اولیه

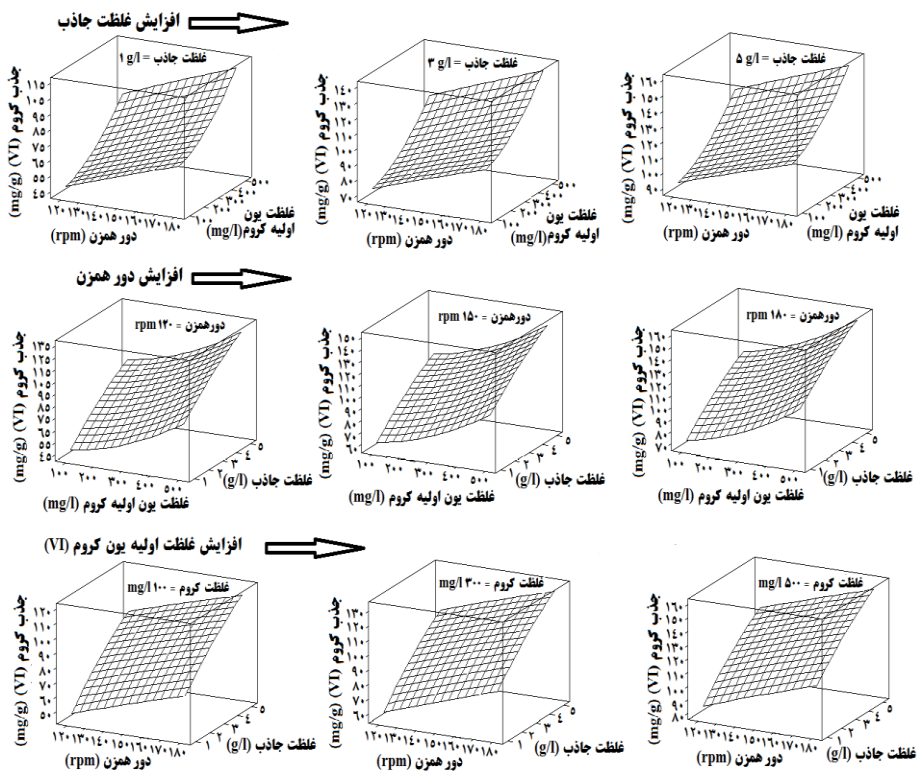
در شکل (۳) اثرات و برهمکنش‌های متغیرهای pH، دما و غلظت جاذب که برای گروه اول هستند، بر میزان جذب کروم (VI) مشاهده می‌شود. با توجه به این نمودارهای سه بعدی، کاهش pH باعث افزایش میزان جذب کروم می‌شود. محیط‌های اسیدی بیشترین میزان جذب و $\text{pH}=2$ بالاترین جذب را دارد. با افزایش pH و رسیدن به محیط خنثی، جذب کروم (VI) کمتر می‌شود.

۲.۳. نمودارهای صفحه ای پاسخ رویه سطح

در این پژوهش، پنج متغیر غیروابسته شامل pH (۷/۰-۲/۰)، درجه حرارت (50°C - 30°C)، غلظت جاذب (5 g/l - 1 g/l)، غلظت اولیه کروم (500 mg/l - 100 mg/l) و دور همزن (180 rpm - 120 rpm) در دو گروه سه‌تایی، بررسی شد. با توجه به نمودارهای سه بعدی رسم شده در شکل‌های (۳) و (۴)، می‌توان اثرات متقابل متغیرها را بررسی کرد.



شکل ۳. نمودارهای رویه سطح، میزان جذب کروم بر حسب pH، دما و غلظت جاذب



شکل ۴. نمودارهای رویه سطح، جذب کروم بر حسب غلظت جاذب، دور همزن و غلظت اولیه کروم

افزایش یافته و قابلیت جذب کروم (VI) در محیط بالا می‌رود. نتیجه مشابهی در شکل (۴) مشاهده می‌گردد. با توجه به نمودار، شیب منحنی غلظت جاذب بیشتر از شیب منحنی غلظت اولیه و شیب منحنی غلظت اولیه نیز بیشتر از شیب منحنی دور هم‌زن است. برهم‌کنش هر سه متغیر یکنواخت است و افزایش هر کدام تأثیر مثبتی بر دیگری دارد.

۳.۳. معادلات و ضرایب به‌دست آمده توسط

روش مدل‌سازی

یکی از مهم‌ترین دلایل و مزیت استفاده از روش مدل‌سازی، به‌دست آمدن رابطه ریاضی بین پاسخ خروجی (میزان کروم جذب شده) و متغیرها است. معادله کلی سطح پاسخ که به صورت چند جمله‌ای است، در زیر آمده است:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2)$$

با توجه به متغیرهای pH، دما (T) و غلظت جاذب (D) برای مرحله اول، و غلظت اولیه یون کروم (I)، دور هم‌زن (S) و غلظت جاذب (D) برای مرحله دوم؛ با استفاده از روش آنالیز رویه سطح معادلات ریاضی که بیانگر ارتباط بین متغیرها و پاسخ خروجی (جذب کروم) است، برای هر یک از مراحل بررسی به‌دست آمد که به ترتیب در روابط (۳) و (۴) ارائه شده‌اند.

(۳)

$$\begin{aligned} \text{میزان جذب} &= -32.67\text{pH} + 15.17\text{T} + 20.84\text{D} \\ &+ 0.102\text{pH}^2 - 0.226\text{T}^2 - 1.409\text{D}^2 + 0.519(\text{pH} \times \text{T}) \\ &+ 0.4(\text{pH} \times \text{D}) - 0.162(\text{T} \times \text{D}) - 99.53 \end{aligned}$$

(۴)

$$\begin{aligned} \text{میزان جذب} &= -0.0179\text{I} + 0.528\text{S} + 16.9\text{D} \\ &+ 0.00015\text{I}^2 - 0.000458\text{S}^2 - 0.815\text{D}^2 + 0.00015(\text{I} \times \text{S}) \\ &+ 0.00025(\text{I} \times \text{D}) - 0.0054(\text{S} \times \text{D}) - 25.956 \end{aligned}$$

روند تغییرات میزان جذب با pH در هر دمایی کاملاً خطی بوده و با افزایش pH سیر نزولی دارد که در دماهای کمتر، این شیب منفی شدیدتر است. هنگامی که محیط خنثی باشد، دما و غلظت جاذب بر محیط اثرگذار است و تأثیر این پارامترها مشخص می‌شود. با توجه به آنچه قبلاً گفته شد بیشتر شدن میزان جذب مشهود است. با افزایش غلظت جاذب از ۱ g/l تا ۵، منحنی pH در دمای ۵۰°C، تأثیر pH کمتر می‌شود، اما در دمای ۳۰°C اثر pH شیب منفی زیادی دارد. با افزایش غلظت جاذب، جذب کروم (VI) هم افزایش می‌یابد، به طوری که در غلظت جاذب ۵ g/l بیشترین جذب صورت گرفته است. شیب منحنی جذب کروم (VI)، با این متغیر مثبت است و سیر صعودی چشمگیری دارد. همان‌طور که پیشتر گفته شد با افزایش غلظت جاذب، مکان‌های جذب بیشتر شده، در نتیجه کروم بیشتری جذب می‌شود. در دماهای کمتر اثر افزایش غلظت جاذب مشهودتر است اما برهم‌کنش pH و غلظت جاذب تقریباً به یک اندازه است و در نمودارهایی که مربوط به افزایش دماست، این پدیده قابل رویت است. شکل (۴) نشان‌دهنده نمودارهای سه بعدی، بر اساس تغییرات غلظت جاذب، غلظت اولیه یون کروم و دور هم‌زن است که اثرات و برهم‌کنش‌های متغیرها را به خوبی نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، اثر میزان جذب کروم رابطه مستقیم با افزایش دور هم‌زن دارد. بالا رفتن دور هم‌زن باعث می‌شود برخوردهای مولکولی بیشتر شود و یون‌های کروم با سطح جاذب تماس و برهم‌کنش‌های بیشتری داشته باشند و این پدیده در غلظت اولیه بالاتر، چشمگیرتر است.

افزایش غلظت اولیه یون‌های کروم (VI) باعث بالا رفتن میزان جذب می‌شود. بیشتر بودن غلظت اولیه یون کروم باعث می‌شود که تعداد مولکول‌ها در واحد حجم افزایش یابد و همچنین میزان برخوردها بیشتر شود، در نتیجه میزان جذب بیشتری به دست می‌آید. به علاوه، همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، افزایش غلظت جاذب باعث افزایش میزان جذب می‌گردد، زیرا محل‌های جذب

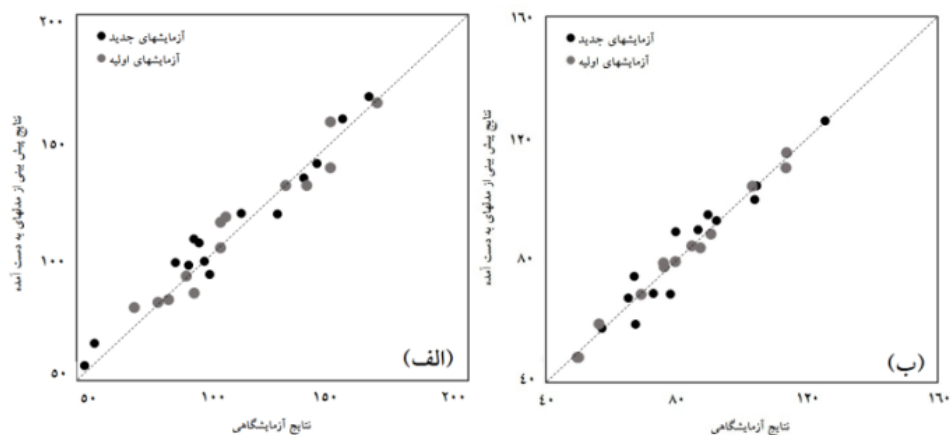
اولیه یون کروم، دارای علامت منفی است که از لحاظ عددی بسیار کوچک است، اما افزایش آن موجب بهبود جذب می‌شود، با این حال در ضرایب I^2 و $I \times D$ که مربوط به غلظت اولیه است اثرات مثبت آن دیده می‌شود. ضرایب دور همزن و غلظت جاذب که افزایش آن‌ها موجب افزایش میزان جذب کروم می‌شود، دارای ضریب مثبت هستند. ضریب D^2 دارای علامت منفی است که با مقدار عددی بسیار کمی که دارد، نمایانگر انحنای کم و منفی صفحات تحت تأثیر غلظت جاذب است.

۴,۳. بررسی مقایسه‌ای نتایج آزمایشگاهی و نتایج

حاصل از مدل‌ها

برای مقایسه بهتر، تعداد داده‌های آزمایشگاهی افزایش داده شد و سپس با استفاده از ضرایب به‌دست آمده در معادلات (۳) و (۴)، با قرار دادن مقادیر متغیرهای فرآیندی جدید پاسخ خروجی به دست آمده امکان بررسی و مقایسه نتایج مدل‌سازی و مقادیر حاصل از آزمایش فراهم شد تا به مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده از مدل‌ها و مقادیر تجربی بپردازیم. نمودارهای شکل (۵) به ترتیب داده‌های مستخرج از معادلات (۳) و (۴) را با داده‌های حاصل از آزمایشات در شرایط فرآیندی مختلف مقایسه می‌نمایند.

برای این معادلات، مجذور ضریب تعیین^۱ به ترتیب ۰/۹۵٪ و ۰/۹۹٪ و میزان خطا^۲ مساوی با ۰/۰۰۰۴ و ۰/۰۰۰۱ است. مجذور ضریب تعیین به‌دست آمده برای معادلات و خطای موجود، عدد مناسبی داشته که حاکی از نتیجه بخش بودن روند مدل‌سازی است. ضرایب به‌دست آمده در ضرایب معادلات (۳) و (۴) گواه همان مطالبی است که با توجه به شکل‌های پیش به‌دست آمد. در معادله (۳) ضریب pH دارای علامت منفی است و افزایش pH نیز باعث کاهش جذب می‌شود. ضریب غلظت جاذب، علامت مثبت دارد و با افزایش غلظت جاذب، جذب کروم نیز بالا می‌رود. دما که ابتدا صعودی و سپس نزولی است دارای ضریب مثبت بوده و اثرات منفی بودن خود را در ضریب T^2 با علامت منفی، نشان می‌دهد. علامت منفی این ضریب، نمایانگر علت انحنای غیر خطی بودن نمودارهای سه بعدی مرحله اول (شکل ۳) که تحت تأثیر دما هستند، می‌باشد. ضریب $pH \times T$ دارای علامت مثبت است به این علت که با افزایش pH و تا رسیدن به محیط خنثی، اثر کاهش جذب با افزایش دما، کم رنگ شده است و برهمکنش دما و pH، مثبت است. بررسی‌های انجام شده بر روی ضرایب معادله حاصل برای مرحله دوم مطالعه، هم راستای نتایج مشاهده و تحلیل شده در شکل‌های (۲) و (۴) است. در معادله (۴) ضریب غلظت



شکل ۵. مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج پیش‌بینی مدل در مرحله اول (الف) و مرحله دوم (ب)

¹ R^2 , Coefficient of Determination
² pure error

همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر پیش‌بینی مدل و مقادیر تجربی، مطابقت مناسبی با هم دارند که از اعداد ضریب تعیین و میزان خطای روابط به‌دست آمده، چنین انتظاری نیز می‌رفت. به‌طوری‌که در هر دو نمودار شکل (۵)، نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی بسیار به هم نزدیک بوده و ترسیم این دو نسبت به هم، در مقایسه با خط ۴۵ درجه ($x=y$) انحراف کمی دارد. این نتایج نشان دهنده قابل قبول بودن آزمایشات، طراحی آزمایش و معادلات پیش‌بینی میزان حذف کروم در شرایط مختلف است.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر پارامترهای مختلف، بر فرایند جذب یون کروم شش ظرفیتی توسط جاذب کیک نفت با روش طراحی آزمایش پاسخ رویه سطح مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای فرآیندی مورد بررسی در دو گروه سه‌تایی تقسیم شد. در گروه اول، اثر متغیرهای غلظت جاذب، دما و pH در دور هم‌زن و غلظت اولیه یون کروم ثابت و در گروه دوم، متغیرهای غلظت جاذب، دور هم‌زن و غلظت اولیه یون کروم در pH و دمای ثابت بررسی شد. اثر افزایش دما از ۳۰°C تا ۴۰°C در تمام pHها و غلظت‌های جاذب افزایشی بود و با افزایش بیشتر تا ۵۰°C کاهش جذب کروم دیده شد که این موضوع مرتبط با اثرات مثبت و منفی بالارفتن جنبش‌های مولکولی است. با افزایش دما، میزان جنبش مولکولی بیش از حد بالا رفته و باعث می‌شود یون‌ها به یکدیگر برخورد کرده و به دلیل اغتشاش، در جذب آنها محدودیت ایجاد شود. علت دیگر کاهش جذب، دنا‌توره شدن ساختار پروتئینی جاذب است. حرارت و اسید، هر دو از عوامل اثرگذار بر پدیده دنا‌توره شدن پروتئین موجود در جاذب هستند. بنابراین با افزایش دما، خصوصاً در محیط‌های اسیدی‌تر، ساختار جاذب دستخوش تغییر شده که بر روند جذب اثر منفی می‌گذارد. این روند نزولی با دما، در مقدار جاذب بیشتر و pH بالاتر، کمتر است.

البته، محققین در خصوص جاذب نانوذرات گرافن اکساید، نیز روند نزولی جذب با دما را مشاهده کردند (Naghizade & Momeni, 2015) که آن را به دلیل گرمازا بودن واکنش جذب کروم با آن جاذب خاص دانسته‌اند، چرا که افزایش دما مانع پیشرفت واکنش‌های گرمازا است. همچنین، افزایش غلظت جاذب، جذب کروم را بالا برد و مقدار جاذب ۵ g/l بهترین غلظت بود. با کاهش pH محلول، میزان جذب کروم افزایش یافت. هر چه محیط اسیدی‌تر باشد میزان H^+ در محیط بیشتر است، بار مثبت سطح جاذب بالاتر رفته و سطح جاذب، قابلیت جذب یون کروم بیشتری پیدا می‌کند. مطالعات مشابه انجام شده برای جذب کروم (VI) توسط جاذب سبوس برنج (Parvizi Mosaed et al., 2012) و جاذب نیشکر فعال شده (sharifat et al., 2013)، نیز اثرگذاری pH را بر جذب کروم نشان داده است. افزایش دور هم‌زن موجب بالا رفتن میزان جذب شد. هر چه دور هم‌زن بیشتر شود، میزان برخورد یون‌های کروم و تماس آنها با سطح جاذب بیشتر شده و باعث بهبود جذب می‌گردد.

در نمودارهای صفحه‌ای سه بعدی، مشاهده شد که افزایش دما در ابتدا باعث افزایش جذب و سپس کاهش جذب می‌شود. با افزایش دما از ۳۰°C به ۴۰°C، میزان جذب کروم (VI) افزایش می‌یابد و در دمای ۴۰°C بیشترین میزان جذب مشاهده می‌شود. سپس تا دمای ۵۰°C میزان جذب کاهش می‌یابد. در $pH=2$ با افزایش میزان دما از ۳۰°C تا ۴۰°C میزان جذب بالا می‌رود اما این افزایش خیلی زیاد نیست و از ۴۰°C تا ۵۰°C نیز سیر نزولی شدید جذب وجود دارد. در $pH=4/5$ از ۳۰°C تا ۴۰°C میزان جذب دارای افزایش چشمگیری نسبت به حالت $pH=2$ است که البته مقدار عددی جذب پایین‌تر از $pH=2$ است؛ از ۴۰°C تا ۵۰°C هم که همچنان سیر نزولی جذب وجود دارد. در $pH=7$ (محیط خنثی)، می‌توان تأثیر غلظت جاذب و دما را مشاهده کرد که اثر دما همان سیر صعودی اولیه و بعد سیر نزولی را دارد، اما مانند pHهای اسیدی در ۵۰°C، مقدار جذب کمتر از

منطبق بر اثرات و برهم کنش‌های مشاهده و تحلیل شده بود. با توجه به ضرایب تعیین بالا و خطای ناچیز، معادلات به خوبی رابطه بین میزان جذب کروم و متغیرها را مدل کردند. جهت بررسی صحت مدل‌های حاصل، داده‌های مستخرج از معادلات، با داده‌های تجربی مقایسه شد که مقادیر نتایج آزمایشگاهی و مدل‌سازی بسیار به هم نزدیک بود. این امر صحت طراحی آزمایش و معادلات را تأیید کرد.

۳۰°C نیست. این موضوع بیانگر برهم کنش نامناسب افزایش دما بالاتر از ۴۰°C توام با کاهش pH، در فرآیند جذب کروم است. برهم کنش هر سه متغیر غلظت جاذب، غلظت اولیه یون کروم و دور هم‌زن، یکنواخت بوده و افزایش هر کدام تأثیر مثبتی بر دیگری داشت. بررسی‌های انجام شده بر روی ضرایب معادله حاصل برای هر دو سری از متغیرها، هم‌راستای نتایج مشاهده و تحلیل شده در نمودارهای سه بعدی بوده و علائم ضرایب،

References

- Ashraf, A., Khalid, S., Fazal, M., 2016. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal* 55, 2933–2942.
- Chamoli, S., 2015. ANN and RSM approach for modeling and optimization of designing parameters for a V down perforated baffle roughened rectangular channel. *Alexandria Engineering Journal* 54, 429–446.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Olive Stone Waste. *Separation and Purification Technology* 50, 132-140.
- Ghaneian, M., Jamshidi, B., Amrollaho, M., Dehvari, M., Taghavi, M., 2012. The use of bio-absorption process by pomegranate seed powder removal of chromium (VI) from aqueous. *Journal of Semnan university of medical science* 15, 206-211. (in Persian)
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K., Neeraj, J., 2001. Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species. Elsevier, *Water Research* 35, 4079-4085.
- Jabaroti, A., Ghofrani, A., 2015. Introduction on response surface methodology. *Proceedings of 4th National Conference on innovative technologies Chemistry and Chemical Engineering*. Islamic azad university, Quchan, Iran. pp.1-11. (in Persian)
- Jahanbakhshi, Sh., Rezaee, M., Sayari Zahan, M., 2013. Evaluation of phytoremediation of contaminated soils and bioaccumulation of cadmium and chromium in spinach. *Journal of Natural environment* 66, 284-275. (in Persian)
- Khairia M., 2016. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science* 10, 700-708.
- Lamoochi, R., Safahieh, A., Salamat, N., Abyar, H., 2015. Study the function halotolerant *Micrococcus luteus* in biological removal of zinc. *Journal of Natural environment* 69, 504-512. (in Persian)
- Leese, E., Morton, J., Gardiner, Ph., Carolan, V., 2016. The simultaneous detection of trivalent & hexavalent chromium in exhaled breath condensate: A feasibility study comparing workers and controls. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 220, 415-423.
- Mahvi, A.H., Naghipour, D., Vaezi, F., Nazmara, S., 2005. Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters. *American Journal of Applied Sciences* 2, 272-275.
- Manafi, S., Rohani, E., Manteghian, M., Mansouri, A., 2012. The use of nanofiltration to remove chromium from water. *Proceedings of Second National Conference on Oil, Gas and Petrochemical*. Islamic Azad University of Gachsaran, Gachsaran, Kohgiluyh and Boyer Ahmad, Iran. pp.1-16. (in Persian)
- Mohebbi, S., Majdian, K., 2010. Production and use of biofuels and biomass conversion to floating gas platform. *Proceedings of 1st Iran Bioenergy Conference*. Tehran, Iran. pp.1-20. (in Persian)

- Morshedzade, K., Soheilifard, H., 2005. Remove chromium from industrial wastewater by Agricultural Waste. Proceedings of 1st National Conference on Safety Engineering and HSE management. Sharif University of Technology, Tehran, Iran. pp.1-11. (in Persian)
- Naghizade, A., Momeni, F., 2015. Effect of Graphene Nanoparticles on Chromium and Lead Removal From aqueous solutions. Journal of Birjand University of Medical Sciences 22, 27-38. (in Persian)
- Nazari, M., Shahabi, D., Manafi, S., Ataee, H., 2013. The use of nanofiltration to remove chromium from water. Proceedings of 3rd congress of defense applications of nanoscience. Imam Hussein University, Tehran, Iran. pp.1-6. (in Persian)
- Padmavathy, K.S., Madhu, G., Haseena, P.V., 2015. A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater by Magnetite Nanoparticles. Proceedings of International Conference on Emerging Trends in Engineering, Science and Technology (ICETEST), Kerala, India. pp. 585-594.
- Park, S., Jung, W.Y. 2001. Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal. Carbon Science 2, 15-21.
- Parvizi Mosaed, H., Sobhan Ardakani, S., Hamidian, A.H., 2012. Removal of Zn(II) and Cr(VI) from aqueous solutions using rice husk. Journal of Natural environment 65, 315-327. (in Persian)
- Raj, C., Anirudhan, T.S. 1997. Chromium (VI) adsorption by sawdust: Kinetics and equilibrium. Indian J. of Chemical Technology 4, 226-228.
- Rana, P., Mohan, N., Rajagopal, C., 2004. Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes. Water Res. 38, 2811-2820.
- Ranjbar, M., Tadayon, M.R., Tadayyon, A., Ebrahimi, R., 2012. Effects of nitrogen and potassium, magnesium and zinc sulfate fertilizers on the yield and some characteristics of biodiesel production in safflower. Journal of Crop Production and Processing 2, 67-76. (in Persian)
- Samson, O., Owalude, 2016. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences 5, 377-388
- Saravanan, A., Brindha, V., Manimekalai, R., Krishnan, S., 2009. An evaluation of chromium and zinc biosorption by a sea weed (Sargassum sp.) under optimized conditions. Indian Journal of Science and Technology 2, 53-56.
- Sayah zade, A., Badkobi, A., 2004. The use of carbon ash and palm kernel as adsorbents for the removal of chromium from aqueous solutions. Int. Journal of Industrial Engineering and Production Management 15, 133-144. (in Persian)
- Sharifat, A., Takdastan, A., Mafi, Gholami R., 2013. Check absorption of chromium (VI) with sugar cane bagasse adsorbent is activated and set isotherms and adsorption kinetics. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences 21, 665-674. (in Persian)