

## کارایی روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن در بهینه سازی فرایند جذب مس و کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از کیتوزان

مرضیه پیری<sup>۱\*</sup>، ابراهیم سپهر<sup>۲</sup>، عباس صمدی<sup>۳</sup>، خلیل فرهادی<sup>۴</sup>، محمد علیزاده خالد آباد<sup>۵</sup>

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۹/۰۴ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۰۵

۱-دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲-دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۳-استاد گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه

۴-استاد گروه شیمی؛ دانشگاه ارومیه

۵-استاد گروه صنایع غذایی؛ دانشگاه ارومیه

\* مسؤل، مکاتبات، پست الکترونیک: ma.piri@urmia.ac.ir

### چکیده

وجود فلزات سنگین در منابع آب و پساب از مشکلات زیست محیطی بسیاری از جوامع است. فرایند جذب و استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. هدف این پژوهش بررسی تأثیر کیتوزان در جذب فلزات سنگین کادمیم و مس از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن می‌باشد. برای این منظور آزمایشات پیمانه‌ای جذب به منظور ارزیابی اثر متغیرهای مستقل شامل pH، قدرت یونی و غلظت با استفاده از روش ذکر شده برای ارزیابی اثرات این متغیرها انجام گردید. از آنالیز واریانس یک طرفه برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد. با توجه به مقادیر ضریب تعیین ( $R^2=0/99$ ) و  $R^2$  متعادل شده ( $R^2_{adj}=0/99$ ) می‌توان گفت مدل به دست آمده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد. آنالیز واریانس یک طرفه ( $p<0/0001$ ) نشان داد مدل درجه دو بهترین مدل برای تعیین برهمکنش متغیرهای مطالعه می‌باشد. شرایط بهینه برای جذب حداکثر مس و کادمیم از محلول‌های آبی به ترتیب در محدوده pH ۵/۴۷ و ۵/۲۶، غلظت ۲۰۰ و ۱۶۸/۸ ( $mg L^{-1}$ )<sup>۱</sup> و قدرت یونی ۰/۰۳ ( $mol L^{-1}$ ) بدست آمد. مقادیر پیش‌بینی شده جذب برای شرایط بهینه ذکر شده برای مس و کادمیم به ترتیب ۸۳/۶۸ و ۴۵/۰۷ ( $mg g^{-1}$ ) شد. بنابراین روش سطح پاسخ می‌تواند در بهینه سازی حذف کادمیم و مس از محلول‌های آبی به وسیله کیتوزان موثر باشد.

واژه‌های کلیدی: باکس بنکن، کیتوزان، کادمیم، مس، روش سطح پاسخ

## Usefulness of Response Surface Method by Application of Box-Behnken Design for Optimizing Cd and Cu Sorption from Aqueous Solutions by Chitosan

M Piri<sup>1\*</sup>, E Sepehr<sup>2</sup>, A Samadi<sup>3</sup>, Kh Farhadi<sup>4</sup>, M Alizadeh Khaledabad<sup>5</sup>

Received: November 24, 2016

Accepted: May 26, 2019

<sup>1</sup>Ph.D. Graduate, Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia Iran

<sup>2</sup>Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia Iran

<sup>3</sup>Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia Iran

<sup>4</sup>Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia Iran

<sup>5</sup>Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia Iran

### Abstract

Existence of heavy metals in water resources and wastewater can cause the environmental problems. Use of low-cost substances as adsorbents has been developed over recent years. The purpose of this study was to investigate the effect of chitosan on sorption of Cd and Cu heavy metals from aqueous solutions using response surface method and Box-Behnken methods. The batch experiment was conducted to evaluate the effects of independent variables such as pH, metal concentration, and ionic strength on the metal sorption using response surface and Box-Behnken methods. One-way analysis of variance (ANOVA) was applied on data. High values of  $R^2$  (0.99) and adjusted  $R^2$  (0.99) showed that the removal of Cu and Cd can be described by the response surface method. One-way ANOVA showed ( $p < 0.001$ ) that quadratic was the best model for determining the interaction variables. The optimal conditions determined for Cu and Cd initial concentrations, pH and ionic strength values were 200 and 168.8 mg L<sup>-1</sup>, 5.47 and 5.26 and 0.03 M, respectively. The predicted adsorption at these settings for Cu and Cd were 83.68 and 45.07 mg g<sup>-1</sup>, respectively. Response Surface Method could be useful for optimization the adsorption of Cu and Cd from aqueous solutions by chitosan.

**Keywords:** Box-Behnken, Chitosan, Cd, Cu, Response surface method

### مقدمه

مس و نیکل از جمله بیشترین آلودگی‌های عمومی هستند که در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود. این فلزات حتی در غلظت‌های کم نیز می‌توانند برای موجودات زنده که انسان را هم شامل می‌شود سمی باشند (مالکوک و نوهگلو ۲۰۰۵).

خانگی و صنعتی در زمین‌های کشاورزی، استفاده از مس به عنوان قارچ‌کش و آفت‌کش موجب آلوده شدن آب و خاک به این فلز می‌شود (ژو و همکاران ۲۰۰۶). طبق استاندارد آب آشامیدنی سالم حد مجاز مس برای مصرف کننده حدود ۱/۳ میلی گرم بر لیتر طبق استاندارد آب آشامیدنی سالم حد مجاز مس برای

امروزه آلودگی آب یکی از مشکلات اساسی به شمار می‌رود، از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیو، ترکیبات آلی و غیر آلی اشاره کرد. فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و آثار زیان بار فیزیولوژیک بر جانداران، اهمیتی ویژه در آلودگی محیط زیست دارد. فلزات سنگین مثل کادمیم، سرب، یکی از انواع فلزات سنگین که آلودگی‌های متعددی ایجاد کرده مس می‌باشد (تیزای و همکاران ۲۰۱۲). مس یکی از عناصر ضروری کم مصرف برای گیاهان و حیوانات است اما مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت می‌کند. فعالیتهای بشری مانند: معدن‌کاوی، ذوب فلزات، کاربرد لجن فاضلاب‌های

(هان و همکاران ۲۰۰۶). جاذب‌های متفاوتی نظیر جاذب های بیولوژیکی مخمرها، جلبکها، قارچها و باکتریها، سیلیکاژل، زغال فعال، خاکستر زغال چوب و زئولیت مورد استفاده قرار گرفته اند (امینی و همکاران ۲۰۰۹). اخیراً تولید بیوپلی‌مرها به دلیل عدم سمیت محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین به عنوان ابزاری برای جذب فلزات سنگین مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته است (ونگ و همکاران ۲۰۰۸).

کیتوزان یکی از بیوپلی‌مرهای فراوان و ارزان جهان است که دارای ویژگی‌های زیادی به عنوان یک جاذب ایده‌آل برای حذف آلودگی‌ها از آب‌های آلوده است (وکیلی و همکاران ۲۰۱۴). کیتوزان مشتقی از گلوکان با واحدهای تکرار شونده کیتین است. کیتین پس از سلولز فراوان‌ترین پلی‌مرهای موجود در طبیعت به شمار می‌آید که در پوست حشرات، دیواره سلولی قارچها و همچنین پوست سخت پوستان و یا اسکلت جانداران دریایی از جمله ماهی، میگو، خرچنگ، لابستر، گاماروس یافت می‌شود (موزارلای و همکاران ۱۹۹۴، گاوهران و همکاران ۲۰۱۳). کیتوزان پلی‌مری آب دوست و کاتیونی است که از حذف گروههای استیل کیتین در محیطهای بازی به دست می‌آید (جون و همکاران ۲۰۱۳، خور ۲۰۰۱). کیتوزان به واسطه جذب، تبادل یونی و کی‌لیت<sup>۶</sup> شدن قادر به ترکیب با یون‌های فلزی است. به همین خاطر به طور گسترده برای جذب یون‌های فلزات سنگین استفاده شده است (کراجوسکا ۲۰۰۴). جذب یون‌های اورانیم، نیکل، وانادیم، کروم، کادمیم و مس با کیتوزان مطالعه گردیده است (گویبال و همکاران ۱۹۹۴، کیزاس و همکاران ۲۰۰۹). این تحقیقات نشان داده‌اند که کیتوزان می‌تواند به عنوان جاذب به واسطه وجود گروه‌های آمین و هیدروکسیل به عنوان مکان‌های کی‌لیت کننده در حذف فلزات سنگین استفاده گردد.

مصرف کننده حدود ۱/۳ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است (کوسا و همکاران ۲۰۱۱). کادمیم یک فلز بسیار سمی است که اثرات اصلی سمیت آن بر روی ریه‌ها، کلیه‌ها، استخوان و نقص جنینی بوده و حتی می‌تواند عامل بسیاری از مرگ و میرهای انسانی نیز باشد (دیوزس و همکاران، ۲۰۰۰؛ یعقوبی و همکاران، ۲۰۱۴). حد سمیت کادمیم موجود در آب و گیاه برای انسان، به ترتیب ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر و ۰/۱ میلی گرم بر کیلوگرم و مقدار این فلز در گیاهان آلوده ۳۰-۵ میلی-گرم بر کیلوگرم است (آلوی ۱۹۹۰، سربک و هین ۱۹۹۱).

براین اساس حذف و کاهش کادمیم و مس از فاضلاب خروجی صنایع و آب آشامیدنی آلوده، امری اجتناب ناپذیر است. فرایندهای مختلفی همچون ترسیب شیمیایی<sup>۱</sup>، انعقاد و شناورسازی الکتریکی<sup>۲</sup>، تعویض یون<sup>۳</sup> و اسمز معکوس<sup>۴</sup>، به منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است؛ اما هر یک از این فرایندها محدودیت‌هایی از نظر فنی دارد (کاسزالا و همکاران ۲۰۰۹، سن سی و همکاران ۲۰۰۶).

فرایند ترسیب شیمیایی نیازمند هزینه‌های اولیه جهت تهیه محلول شیمیایی است و تولید لجن شیمیایی می‌کند (ونگ و چن ۲۰۰۶). شناورسازی الکتریکی نیازمند نیروی برق زیاد و پایش مداوم می‌باشد. اسمز معکوس و تبادل یون، به هزینه‌های سرمایه گذاری اولیه بالا و اپراتور ماهر نیاز دارد (کومار ۲۰۱۳). از بین تمام این روش‌ها، جذب<sup>۵</sup>، به ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، تاثیر بالا و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (چیپان و همکاران ۲۰۱۱). در طی دهه‌های اخیر جستجو برای استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس افزایش یافته است

<sup>1</sup> Chemical precipitation

<sup>2</sup> Electro-coagulation-flotation

<sup>3</sup> Ion exchange

<sup>4</sup> Reverse osmosis

<sup>5</sup> sorption

<sup>6</sup> chelate

نهایت آنالیز داده‌های به دست آمده پس از انجام فرایند مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۲).

جدول ۱- پارامترهای مورد استفاده در طراحی به همراه مقادیر و محدوده در نظر گرفته شده.

سطح کد داده شده		متغیرهای مستقل	
-۱	+۱		
۰	۲۰۰	A	غلظت اولیه ( $\text{mg L}^{-1}$ )
۳	۶	B	pH
۰/۰۱	۰/۰۶	C	قدرت یونی ( $\text{mol L}^{-1}$ )
Cd	Cu	D	فلز سنگین

بعد از طراحی آزمایش‌ها، ۰/۰۵ گرم از کیتوزان در داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر محلول فلزی از نمک‌های نیترات کادمیم و سولفات مس به صورت تک عنصری با شرایط آزمایش‌های طراحی شده در محلول زمینه نیترات سدیم ریخته و به مدت ۳ ساعت تکان داده شدند. زمان تعادل با انجام آزمایشات سینتیکی<sup>۵</sup> تعیین شد. پس از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها، غلظت عناصر باقی مانده در محلول رویی صاف شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (شیمادزو<sup>۶</sup>، مدل AA ۶۳۰۰) اندازه‌گیری شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال انجام گردید. میزان جذب ( $q_e$ ) ( $\text{mg g}^{-1}$ ) کادمیم و مس توسط کیتوزان به وسیله رابطه زیر محاسبه شد (سبحان اردکانی و همکاران ۲۰۱۵):

[۱]

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m}$$

یکی از مدل‌های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایشات، روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> می‌باشد که روشی ساده، موثر، کم هزینه و اسلوب‌مند برای بهینه کردن فرایندهای مختلف می‌باشد. RSM تنها شرایط بهینه را مشخص نمی‌کند بلکه مدل رگرسیونی مناسب را نیز پیشنهاد می‌نماید (احمدی و همکاران ۲۰۱۴). این روش را می‌توان به روش طرح مرکب مرکزی<sup>۲</sup> و یا باکس بنکن<sup>۳</sup> انجام داد (زولگرین و همکاران ۲۰۱۳). هدف این مطالعه مدل‌سازی ظرفیت جذب فلزات کادمیم و مس به وسیله کیتوزان از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن و بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل موثر بر فرایند جذب شامل pH، نوع فلز، غلظت و قدرت یونی در وضعیت ناپیوسته<sup>۴</sup> می‌باشد.

#### مواد و روش‌ها

از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن جهت ارزیابی متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (جذب فلزات سنگین کادمیم و مس) استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت اولیه فلز (A)، pH (B)، قدرت یونی (C) و نوع فلز (D) در دو سطح حداقل و حداکثر ۱- و ۱ بودند (جدول ۱). تعداد آزمایشات مورد نیاز با استفاده از مدل باکس بنکن از رابطه  $N=2K(K+C)+1$  تعیین می‌شود که N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیرها و C تعداد نقطه مرکزی می‌باشد. پارامترهای pH در محدوده ۳ تا ۶، غلظت اولیه فلز در محدوده ۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و قدرت یونی ۰/۰۱ تا ۰/۰۶ مولار در سیستم ناپیوسته برای جذب دو فلز سنگین کادمیم و مس از محلول‌های آبی با استفاده از کیتوزان (۹۵٪) مورد بررسی قرار گرفتند. نرم افزار Design-Expert 7.0<sup>۸</sup> برای تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقدار پارامترها و در

<sup>1</sup> Response Surface Methodology (RSM)

<sup>2</sup> Central composite

<sup>3</sup> Box-Behnken

<sup>4</sup> Batch

<sup>5</sup> Kinetics

<sup>6</sup> Shimadzu

خطی (غلظت، pH، قدرت یونی، فلز سنگین)، شش اثر دو گانه یا برهمکنشی و سه اثر انحنای درجه دوم است (جدول ۳). اما همه این پارامترها در مدل تأثیر معنی دار و مهم نداشته و با حذف برخی از این پارامترها مدل ساده تر می شود.

مقدار F-value برابر ۱۵۱۷ و مقدار P-value کوچکتر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل نشان می دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه سازی فرایند جذب مس و کادمیم از محلول های آبی توسط کیتوزان دارای اهمیت است.

مقدار ضریب تعیین  $R^2=0/99$  نشان می دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی است. از طرف دیگر مقدار پارامتر  $R^2$  پیش بینی شده برابر  $R^2_{pred}=0/99$  و مقدار  $R^2$  متعادل شده برابر با  $R^2_{adj}=0/99$  است. همچنین پارامتر دقت کافی نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است که در مورد این پارامتر برابر ۱۲۰ بوده که مقدار مطلوبی است. پس از تحلیل های آماری مدل های پیشنهادی برای کادمیم (معادله ۵) و مس (معادله ۶) به صورت معادله درجه دو بر حسب پارامترهای واقعی توسط نرم افزار ارائه شد که در رابطه های زیر نشان داده شده است:

$$Y_{Cd} \text{ (Sorb)} = +29.14 + 23.56 * A + 1.27 * B - 1.04 * C + 0.77 * A * B - 1.29 * A * C - 3.80 * A^2 - 1.69 * B^2 - 1.87 * C^2 \quad [5]$$

$$Y_{Cu} \text{ (Sorb)} = +44.91 + 40.15 * A + 2.19 * B - 0.50 * C + 2.70 * A * B - 0.88 * A * C - 2.70 * A^2 - 2.89 * B^2 - 1.23 * C^2 \quad [6]$$

Y پاسخ پیش بینی شده برای جذب مس و کادمیم<sup>۴</sup> به وسیله کیتوزان، پارامترهای A، B، C به ترتیب غلظت، pH و قدرت یونی می باشند. در جدول ۱ نیز محدوده ها و سطوح متغیرهای مستقل مربوط به آزمایشات نشان داده شده است.

که در آن،  $C_i$  غلظت اولیه فلز ( $mg L^{-1}$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی ( $mg L^{-1}$ )، جرم جاذب (۰/۰۵ گرم) و V حجم محلول (۲۵ میلی لیتر) می باشد. میزان جذب فلزات در نرم افزار اکسل<sup>۱</sup> محاسبه و در پایان آزمایشات از نرم افزار Design-Expert 7.0 برای بررسی تأثیر فاکتورهای مورد بررسی در جذب و بدست آوردن مدل استفاده شد. در بخش آنالیز واریانس داده ها (ANOVA) در نرم افزار،  $R^2$  صحت برازش داده ها با مدل را مشخص می کند، ضریب تعیین ( $R^2$ )،  $R^2$  متعادل شده ( $R^2_{adj}$ ) و  $R^2_{pred}$  پیش بینی شده<sup>۲</sup> به ترتیب از طریق رابطه های (۲)، (۳) و (۴) به وسیله نرم افزار محاسبه شد (مونتگامری ۲۰۰۵).

[۲]

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}}$$

[۳]

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{MS_{res}}{MS_{tot}}$$

[۴]

$$R^2_{Pred} = 1 - \frac{PRESS}{SS_{tot}}$$

در معادله ۲  $SS_{res}$  (مجموع مربعات باقیمانده) و  $SS_{tot}$  (مجموع مربعات کل) می باشند و در معادله ۳ نیز  $MS_{res}$  (میانگین مربعات باقیمانده) و  $MS_{tot}$  (میانگین مربعات کل) می باشند. در معادله ۴،  $PRESS^3$  در نرم افزار اینگونه محاسبه می شود که از هر پاسخ، پاسخ برازش داده شده بر روی مدل را کم کرده و به توان دو رسانده و آنها را با هم جمع می کند و  $SS_{tot}$  همان تعریف قبلی می باشد.

## نتایج و بحث

### مدل سازی و آنالیز آماری با استفاده از روش RSM

پس از طراحی تعداد و مقادیر پارامترها توسط مدل باکس بنکن نتایج حاصل از جذب مس و کادمیم به وسیله کیتوزان به دست آمد (جدول ۱). مدل درجه دو (Quadratic) برای سیستم شامل چهار فاکتور تک جزئی یا

Excel

<sup>۲</sup> Predicted R-squared<sup>۳</sup> predicted residual sum of square<sup>۴</sup> Sorb

جدول ۲- نتایج طراحی آزمایش‌های انجام شده مطابق روش باکس بنکن برای حذف Cd و Cu به وسیله کیتوزان.

شماره آزمایش	A غلظت (mg L <sup>-1</sup> )	B pH	C قدرت یونی (mol L <sup>-1</sup> )	D عنصر	Y <sub>1</sub> جذب (mg g <sup>-1</sup> )
۱	۲۰۰	۴/۵	۰/۰۶	Cd	۴۴/۳۷
۲	۰	۳	۰/۰۳	Cu	.
۳	۰	۴/۵	۰/۰۱	Cu	.
۴	۲۰۰	۶	۰/۰۳	Cu	۸۴/۰۳
۵	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cd	۲۹/۰۶
۶	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cd	۲۹/۰۹
۷	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cu	۴۴/۸۹
۸	۱۰۰	۳	۰/۰۶	Cd	۲۲/۷۵
۹	۱۰۰	۳	۰/۰۱	Cu	۳۹/۹۷
۱۰	۲۰۰	۳	۰/۰۳	Cd	۴۵/۷۵
۱۱	۰	۴/۵	۰/۰۶	Cu	.
۱۲	۱۰۰	۶	۰/۰۱	Cd	۲۷/۸۳
۱۳	۰	۶	۰/۰۳	Cu	.
۱۴	۱۰۰	۶	۰/۰۱	Cu	۴۱/۸۵
۱۵	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cd	۲۹/۸۱
۱۶	۱۰۰	۶	۰/۰۶	Cu	۴۳/۱۱
۱۷	۲۰۰	۴/۵	۰/۰۱	Cd	۴۹/۵۳
۱۸	۲۰۰	۴/۵	۰/۰۶	Cu	۸۰/۱۹
۱۹	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cd	۲۸/۷۹
۲۰	۰	۳	۰/۰۳	Cd	.
۲۱	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cu	۴۴/۸۷
۲۲	۲۰۰	۶	۰/۰۳	Cd	۴۹/۸۵
۲۳	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cu	۴۴/۹۰
۲۴	۱۰۰	۳	۰/۰۱	Cd	۲۴/۸۸
۲۵	۱۰۰	۳	۰/۰۶	Cu	۳۸/۲۲
۲۶	۱۰۰	۶	۰/۰۶	Cd	۲۶/۸۴
۲۷	۰	۴/۵	۰/۰۶	Cd	.
۲۸	۰	۴/۵	۰/۰۱	Cd	.
۲۹	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cu	۴۴/۹۰
۳۰	۲۰۰	۴/۵	۰/۰۱	Cu	۸۳/۷۲
۳۱	۰	۶	۰/۰۳	Cd	.
۳۲	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cu	۴۴/۹۹
۳۳	۱۰۰	۴/۵	۰/۰۳	Cd	۲۸/۹۳
۳۴	۲۰۰	۳	۰/۰۳	Cu	۷۳/۲۵

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دو برای جذب Cd و Cu به وسیله کیتوزان.

P value	F value	Mean square	df	Sum of squares	Source
<./۰۰۰۱	۱۱۶۶/۹۷	۱۵۲۲/۱۹	۱۳	۱۹۷۸۸/۴۴	Model
<./۰۰۰۱	۱۲۴۴۸/۸۳	۱۶۲۳۸/۱۸	۱	۱۶۲۳۸/۱۸	A:con
<./۰۰۰۱	۳۶/۷۱	۴۷/۸۹	۱	۴۷/۸۹	B:pH
./۰۱۴۰	۷/۲۵	۹/۴۶	۱	۹/۴۶	C:IS
<./۰۰۰۱	۱۶۷۳/۴۳	۲۱۸۲/۸۱	۱	۲۱۸۲/۸۱	D:Element
./۰۰۰۴	۱۸/۴۵	۲۴/۰۶	۱	۲۴/۰۶	AB
./۰۱۴۱	۷/۲۳	۹/۴۵	۱	۹/۴۵	AC
<./۰۰۰۱	۸۴۳/۷۷	۱۱۰۰/۶۱	۱	۱۱۰۰/۶۱	AD
./۲۱۵۱	۱/۶۴	۲/۱۴	۱	۲/۱۴	BC
./۱۱۹۷	۲/۶۴	۳/۴۵	۱	۳/۴۵	BD
./۳۶۰۸	۰/۸۷	۱/۱۴	۱	۱/۱۴	CD
<./۰۰۰۱	۶۸/۱۷	۸۸/۹۲	۱	۸۸/۹۲	A <sup>2</sup>
<./۰۰۰۱	۳۳/۸۴	۴۴/۱۴	۱	۴۴/۱۴	B <sup>2</sup>
./۰۰۰۸	۱۵/۵۰	۲۰/۲۲	۱	۲۰/۲۲	C <sup>2</sup>
		۱/۳۰	۲۰	۲۶/۰۹	Residual
<./۰۰۰۱	۲۶/۸۱	۲/۱۲	۱۲	۲۵/۴۵	Lack of fit
		۰/۰۷۹	۸	۰/۶۳	Pure Error
			۳۳	۱۹۸۱۴/۵۳	Cor-total

کمتری دارد. با افزایش pH محلول و غلظت فلزات، میزان جذب هر دو فلز به وسیله کیتوزان بیشتر شد. در شکل ۱-ب اثرات متقابل پارامترهای غلظت (con) و قدرت یونی (IS) در pH ثابت برابر ۴/۵ پارامترهای انتخابی هستند که در این شکل نیز تأثیر غلظت بیشتر از قدرت یونی است. افزایش قدرت یونی اثر معکوس بر مقدار جذب مس و کادمیم به وسیله کیتوزان دارد. اثرات متقابل pH و قدرت یونی (IS) در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در شکل ۱-ج نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود pH پارامتر تأثیر گذارتری نسبت به قدرت یونی است.

در میزان جذب هر دو فلز سنگین مورد مطالعه به وسیله کیتوزان، تأثیر غلظت بیشتر از دو پارامتر pH و قدرت یونی می باشد و همان گونه که در رابطه ۵ و ۶ مشاهده می شود در شرایط درجه دو غلظت رابطه معکوس در میزان جذب دارد. با افزایش غلظت تعداد

### نحوه اثر پارامترها در فرایند جذب کادمیم و مس توسط کیتوزان

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارها با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تهیه شدند. نمودار سه بعدی پاسخ سطحی مربوط به عملکرد دو متغیر در سطح مرکز از سایر متغیرها نشان می دهد. شکل ۱ نمودارهای مربوط جذب کادمیم و مس به صورت تابعی از pH، غلظت اولیه فلزات سنگین و قدرت یونی را نشان می دهد. همان طوریکه در شکل ۱-الف مشاهده می شود، دو پارامتر pH و غلظت اولیه (con) فلز کادمیم و مس به عنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تأثیر غلظت فلز نسبت به pH محلول بیشتر است و با تغییر غلظت فرایند جذب بیشتر دستخوش تغییرات قرار می گیرد و پارامتر pH تأثیرگذاری نسبی

pH سبب افزایش مقادیر  $\text{OH}^-$  محلول شده و موجب ایجاد پیوندهای MOH (M: یک فلز) می‌شود که سبب کلیت شدن و ایجاد حالت پایدار در فلز مورد نظر موجود در محلول می‌گردد. این امر سبب کاهش احتمال انتقال و تماس فلز با جاذب و کاهش درصد حذف می‌شود (چودهاری و سها ۲۰۱۰).

قدرت یونی نیز عاملی مهم و تأثیرگذار بر تعادل گونه‌های جذب شده و جاذب در فاز محلول است. به طور کلی با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب فلز کاهش پیدا می‌کند (سنچز ۱۹۹۹). نتایج بررسی قدرت یونی در حذف کادمیم و مس توسط کیتوزان در شکل ۱ نشان داده شده است، با افزایش قدرت یونی از ۰/۱ به ۰/۶ مولار میزان حذف هر دو فلز از محلول آبی کاهش یافت. ایل-سید و همکاران در سال ۲۰۱۰ در بررسی جذب کادمیم و نیکل از محلول آبی مشاهده کردند که با افزایش ۱ تا ۱۰ گرم در لیتر NaCl جذب کادمیم و نیکل کاهش یافت. لوی و ریچارد (۱۹۹۹) در بررسی جذب سه فلز کادمیم، مس و سرب بر روی هومیک اسید مشاهده کردند که با افزایش قدرت یونی از ۰/۲ به ۰/۸ مولار میزان جذب هر سه فلز کاهش پیدا می‌کند. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود ظرفیت جذب کیتوزان به نوع فلز بستگی دارد و میزان جذب مس در مقایسه با کادمیم به وسیله این جاذب از محلول آبی بیشتر است. دانگ و همکاران (۲۰۰۹) جذب بیشتر مس در مقایسه با کادمیم توسط سبوس گندم اصلاح شده به روش شیمیایی را گزارش کردند.

نکته قابل توجه در جذب فلزات الکترونگاتیوی فلز می-باشد زیرا الکترونگاتیوی بالا از اتصال یون‌های فلزی به سایت‌های منفی در سطح جاذب جلوگیری می‌کند و همان‌طوری که مشخص است الکترونگاتیوی کادمیم و مس به ترتیب ۱/۶۹ و ۱/۹ می‌باشد. با این حال وزن مولکولی کادمیم ۱۱۲/۴ ( $\text{g mol}^{-1}$ ) است که حدوداً دو برابر وزن مولکولی مس (۶۳/۵  $\text{g mol}^{-1}$ ) است. از آنجائی‌که تحرک یون‌های سنگین‌تر از فاز محلول به فاز

یون‌های فلزی در محلول‌های آبی، رقابت برای دسترسی به محل‌های اتصال افزایش و تمامی محل‌های اتصال در مواجهه با برخورد یون‌ها قرار می‌گیرند میزان جذب افزایش می‌یابد. ولی با افزایش خیلی زیاد غلظت سطح جاذب سریع اشباع می‌شود و جذب یون-های فلزی و درصد حذف کاهش می‌یابد. به عبارتی در غلظت‌های پایین، جایگاه‌های جذبی موثر بیشتری برای جذب کاتیون‌های فلزات سنگین در دسترس است، اما در غلظت‌های بالاتر تعداد کاتیون‌های فلزی در مقایسه جایگاه‌های جذبی بر روی جاذب به مراتب بیشتر است، بنابراین جذب کاتیون‌ها به غلظت اولیه فلز وابسته است (سینگانان و پیترس ۲۰۱۳، مردی و امیرافشار ۱۳۸۶). پژوهشی توسط کاتسو و همکاران (۲۰۱۱) روی جذب فلزات سنگین مثل نیکل و روی انجام شد، نتایج آنان نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین ظرفیت جذب و راندمان حذف کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که توسط مالایرجان و همکاران (۲۰۱۳) روی حذف فلزات سمی از فاضلاب صنایع توسط فن‌آوری کربن فعال زیستی انجام شد، نیز نتایج مشابهی حاصل شد.

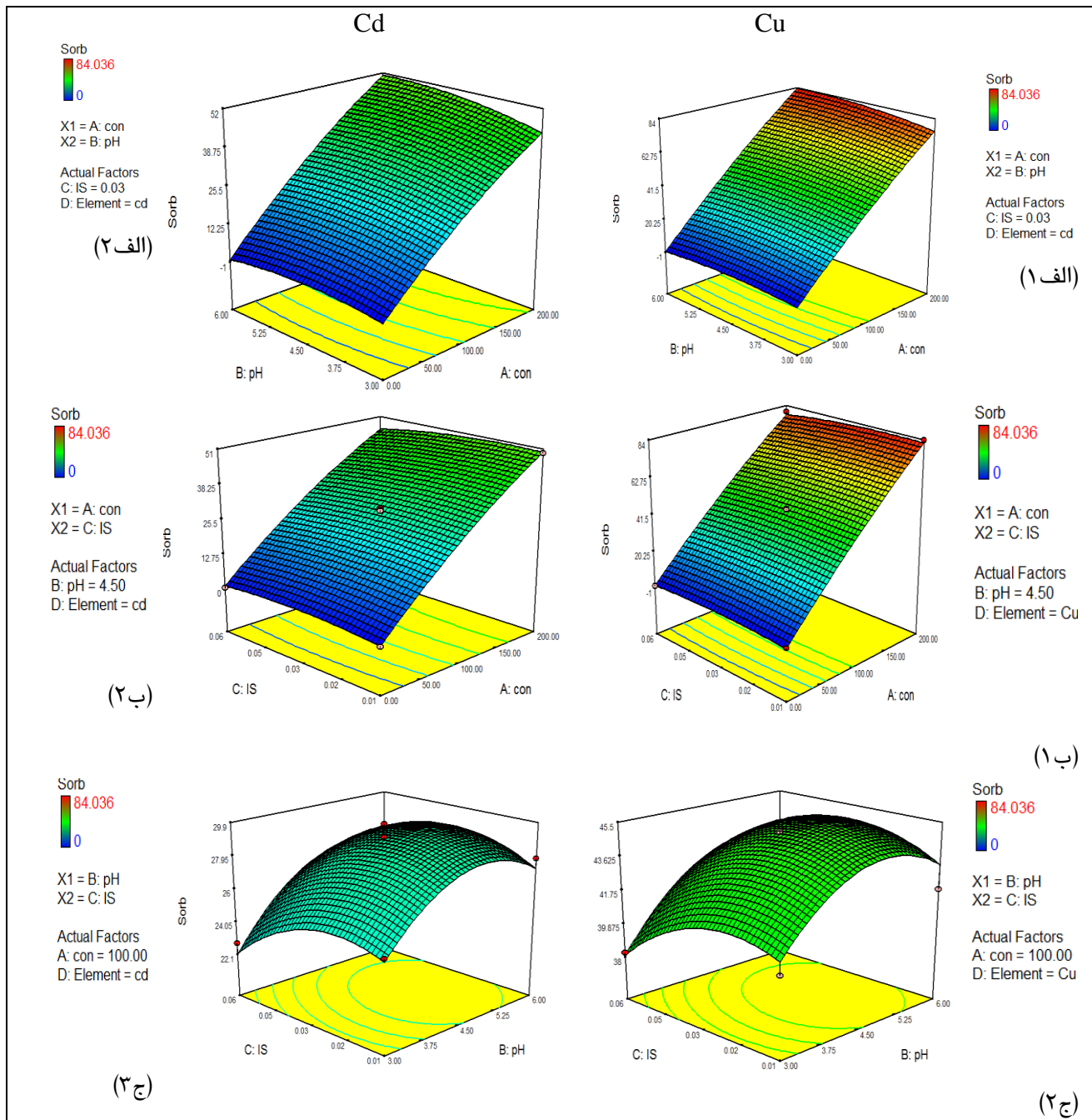
pH محلول نقش بسیار مهمی در جذب یون‌های فلزی ایفا می‌کند (الناس و همکاران ۲۰۰۷)، در مطالعه حاضر نتایج حاصل از بررسی اثر pH نشان داد (شکل ۱) در pHهای کمتر جذب یون‌های فلزی مس و کادمیم بسیار پایین بود با افزایش pH از ۳ به ۶ میزان جذب هر دو فلز سنگین نیز افزایش پیدا کرد. در pHهای کم، افزایش یون هیدروژن موجب رقابت بیشتر  $\text{H}^+$  با کاتیون‌های محلول شده و  $\text{H}^+$  به جای یون‌های فلزی جذب جاذب می‌شود (دنگ و تینگ ۲۰۰۵). در نتیجه جذب مس و کادمیم در pHهای اسیدی کاهش پیدا می‌کند در pHهای بالاتر به علت کاهش  $\text{H}^+$  مقدار جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و باعث افزایش درصد حذف فلز می‌شود (زو و کیف ۱۹۹۱).

کاتیون‌ها بسته به pH به شکل‌های یون، کمپلکس‌های هیدروکسیدی و رسوب یافت می‌شوند. افزایش بیشتر



کند. همچنین گزارش شده است جذب مس بر روی مواد آلی بیشتر از فلزات دیگر است (استوبل ۲۰۰۱).

جامد در سطح جاذب کمتر از یون‌های سبکتر است ممکن است این پدیده مخالف اثر الکترونگاتیوی عمل



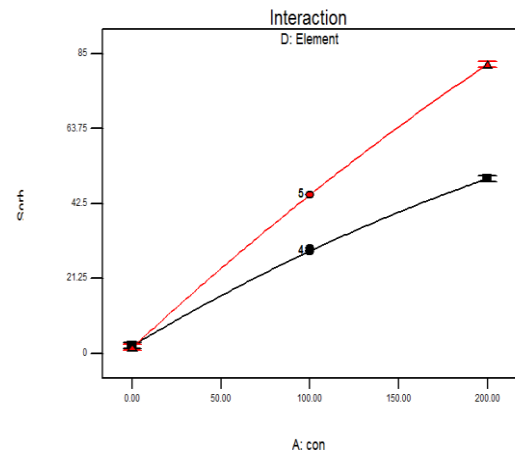
شکل ۱- نمودار سه بعدی جذب مس و کادمیم بوسیله کیتوزان الف: اثرات متقابل pH و غلظت (Con) در قدرت یونی ثابت ۰/۰۳ (mol L<sup>-1</sup>) ب: اثرات متقابل قدرت یونی (IS) و غلظت (Con) در pH برابر ۴/۵ ج: اثرات متقابل pH و قدرت یونی (IS) در غلظت ثابت ۱۰۰ (mg L<sup>-1</sup>).

متغیرهای مورد بررسی است. از ویژگی‌های برتر استفاده از مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه آزمایشگاهی، کاهش هزینه‌های اقتصادی و زمانی، ارائه نمودن گراف‌های سه بعدی، یافتن شرایط بهینه توسط آنالیز واریانس و مدل سازی، اشاره نمود.

### نتیجه گیری کلی

بر اساس نتایج بدست آمده، مدل سازی جذب مس و کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از بیوپلی‌مر کیتوزان به روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن، برای بررسی اثر پارامترهای pH، قدرت یونی و غلظت بر روی جذب با یک مدل درجه دو قابل توضیح است. با توجه به مقدار بالای  $R^2$  (۰/۹۹) و  $R^2$  متعادل شده (۰/۹۹) می‌توان گفت مدل بدست آمده می‌تواند برای پیش‌بینی جذب فلزات سنگین مس و کادمیم به وسیله کیتوزان مناسب باشد. مدل رگرسیونی بدست آمده نشان داد به ترتیب غلظت، نوع فلز و pH به عنوان مؤثرترین پارامتر بر عملکرد پاسخ (جذب) می‌باشند و قدرت یونی اثر معکوس در جذب کادمیم و مس از محلول‌های آبی توسط کیتوزان دارد. در شرایط تعیین شده برای آزمایش میزان تمایل کیتوزان به جذب مس بیشتر از کادمیم شد. شرایط بهینه برای جذب حداکثر مس و کادمیم از محلول‌های آبی به ترتیب در محدوده pH ۵/۴۷ و ۵/۲۶، غلظت ۲۰۰ و ۱۶۸/۸ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) و قدرت یونی ۰/۰۳ ( $\text{mol L}^{-1}$ ) مولار بدست آمد. در نتیجه می‌توان گفت روش سطح پاسخ می‌تواند روشی کارآمد در بهینه سازی حذف کادمیم و مس از محلول‌های آبی به وسیله بیوپلی‌مرکیتوزان و بررسی اثرات متقابل متغیرها و درک بهتر اثرات متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته باشد.

■ D1 cd  
▲ D2 Cu  
X1 = A: con  
X2 = D: Element  
Actual Factors  
B: pH = 4.50  
C: IS = 0.03



شکل ۲- جذب مس و کادمیم از محلول آبی به وسیله کیتوزان در pH برابر ۴/۵ و قدرت یونی برابر ۰/۰۳ مولار.

### بهینه سازی مدل

بهینه سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرایند جذب مس و کادمیم توسط کیتوزان به وسیله نرم افزار انجام شد. به این منظور در نرم افزار شرایط بهینه سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ تعیین شد، همه پارامترها در محدوده مربوط به طراحی و میزان جذب در حداکثر مقدار تنظیم شد. در این شرایط غلظت برابر  $200 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ ، pH برابر ۵/۴۷ و قدرت یونی ۰/۰۳ ( $\text{mol L}^{-1}$ ) برای مس پیش‌بینی شد و برای فلز کادمیم نیز غلظت برابر  $168/8 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ ، pH برابر ۵/۲۶ و قدرت یونی ۰/۰۳ ( $\text{mol L}^{-1}$ ) پیش‌بینی شد مقادیر پیش‌بینی شده جذب برای شرایط بهینه ذکر شده برای مس و کادمیم به ترتیب ۸۳/۶۸ و ۴۵/۰۷ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) شد. در بسیاری از مطالعات صورت گرفته با استفاده از فرایندهای مختلف به دلیل انجام مطالعه کلاسیک و عدم بهره گیری از مدل آماری یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل

### منابع مورد استفاده

Ahmadi A, Heidarzadeh S, Mokhtari AR, Darezereshki E and Asadi Harouni H, 2014. Optimization of heavy metal removal from aqueous solutions by maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles using response surface methodology. Journal of Geochemical Exploration. 147:151-158.

- Alloway BJ, 1990. Heavy Metals in Soils. John Wiley and Sons Inc, New York.
- Amini M, Younesi H and Bahramifar N, 2009. Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*. Journal of Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects 337(1-3): 67-73.
- Chiban M, Zerbet M, Carja G, and Sinan F, 2011. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal, A review. Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology. 4(5): 91-102.
- Chowdhury S, and Saha P, 2010. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal 164(1): 168-77.
- Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, and Lohi A, 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. Bioresource Technology 100:211-9.
- Deng SB, and Ting YP, 2005. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb(II) and Ni(II). Water Research 39: 2167-2177.
- Davis TA, Volesky B, and Vieira RHSF, 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. Water Research 34 (17): 4270-4278.
- El-Naas MH, Abu Al-Rub F, Ashour AAl, and Marzouqi M, 2007. Effect of competitive interference on the biosorption of lead(II) by *Chlorella vulgaris*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 46(12): 1391-1399.
- Gavhane YN, Gurav Atul S, and Yadav Adhikrao V, 2013. Chitosan and its applications, A review of literature, International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences 4(1): 312-332.
- Guibal E, Saucedo I, Roussy J, and Le Cloirec P, 1994. Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: Discussion of adsorption isotherms and pH effect. Journal of Reactive Polymers 23(2-3): 147-156.
- Han R, Zhang J, Zou W, Xiao H, Shi J, and Liu H, 2006. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. Journal of Hazardous Materials 133(1): 262-8.
- Jun C, Jin L, Changgao W, Jianguo L, Ying H, Jianhong Y, Yumin D, and Hua Z, 2013. Parametric optimization of extracellular chitin deacetylase production by *Scopulariopsis brevicaulis*. Journal of Biocatalysis and Biotransformation 2(1): 1-5.
- Kaczala F, Marques M, and Hogland W, 2009. Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. Bioresource Technology 100(1): 235-43.
- Katsou E, Malamis S, and Haralambous KJ, 2011. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. Chemosphere 82(4): 557-64.
- Khor E, 2001. Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise, Elsevier Science and Technology: Maryland Heights, MO, USA, Appendix 2.
- Kosa SA, Al-Zhrani G, and Abdel Salam M, 2011. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. Chemical Engineering Journal. 181-182: 159-168.
- Krajewska B, 2004. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: A review. Journal of Enzyme and Microbial Technology 35:126-139.
- Kumar U, 2013. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater, A review. Scientific Research and Creativity 1(1): 1-5.
- Kyzas GZ, Kostoglou M, and Lazaridis NK, 2009. Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives-Equilibrium and kinetic studies. Journal of Chemical Engineering 152(2-3): 440-448.
- Liu A, and Richard G, 1999. Modeling adsorption of copper, cadmium and lead on purified humic acid. American Chemical Society 16: 3902-3909.
- Malairajan S, and Peters E, 2013. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. Journal of Environmental Chemical Engineering 4: 629-1384.
- Malkoc E, and Nuhoglo Y, 2005. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. Journal of Hazardous Materials 127: 120-128.
- Marandi R, and Amir Afshar H, 1387. Biological uptake of Zn(II) and Pb(II) by non-living biomass *Phanerochaete chrysosporium*. Environmental Science and Technology 10 (4): 196-206.
- Montgomery, DC. 2005. Design and Analysis of Experiments, Wiley, Hoboken, N.J.
- Muzzarelli RA, Ilari P, Tarsi R, Dubini B, and Xia W, 1994. Chitosan from *Absidia coerulea*. Carbohydrate Polymers. 25(1): 45-50.

- Sanchez AG, Ayuso EA, and De Blas OJ, 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals* 34: 469-477.
- Sannasi P, Kader J, Ismail BS, and Salmijah S, 2006. Sorption of Cr (VI), Cu (II) and Pb (II) by growing and non-growing cells of a bacterial consortium. *Bioresource Technology* 97(5): 740-7.
- Sauerbeck DR, and Hein A, 1991. The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractions. *Water Air Soil Pollution* 57-58: 861-871.
- Singanani M, and Peters E, 2013. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(4): 884-90.
- Sobhanardakani S, Zandipak R, Bonyadi M, Parvizimosaed H, Moslemi M, Tahergorabi M, Hosseini SM. 2015. Evaluation of removal efficiency of cr (vi) ions from aqueous solution using chitosan. *Journal of Chemical Health Risks* 5(1): 29-38.
- Stobel BW, 2001. Influence of vegetation of low-molecular weight carboxylic acids in soil solution-a review. *Geoderma* 99: 169-198.
- Tizaoui C, Rachmawati SD, and Hilal N, 2012. The removal of copper in water using manganese activated saturated and unsaturated sand filters. *Chemical Engineering Journal* 209: 334-344.
- Yaacoubi H, Zidani O, Mouflih M, Gourai M, and Sebti S, 2014. Removal Cadmium from water using natural phosphatas as adsorbent. *Procedia Engineering* 83: 386-393.
- Vakili M, Rafatullah M, Salamatinia B, Zuhairi Abdullah A, Hakimi Ibrahim M, Tan K, Gholami Z, and Amouzgar P, 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater. A review. *Carbohydrate Polymers* 113: 115-130.
- Wang J, and Chen C, 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. a review, *Biotechnology Advances* 24(5): 427-51.
- Wang L, Meng CG, Han M, and Ma W, 2008. Lithium uptake in fixed-pH solution by ion sieves. *Journal of Colloid and Interface Science* 325(1): 31-40.
- Xu J, Yang L, Wang Z, Dong G, Huang J and Wang Y, 2006. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. *Journal of Chemosphere* 62: 602-607
- Zolgharnein J, Shahmoradi A, and Ghasemi JB, 2013. Comparative study of Box- Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. *Journal of Chemometrics* 27(1): 12-20.
- Zhou JL, and Kiff RJ, 1991. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52: 317-330.