

بهینه سازی فرایند تخریب الکتروشیمیایی رنگ اسید بلو ۲۵ با استفاده از طراحی

مرکب مرکزی و تابع مطلوبیت

مسعود روحانی مقدم^{۱*}، علیرضا طالبی زاده رفسنجانی^۲ و لیلا صالحی^۱

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ولی عصر (عج)، ایران

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ولی عصر (عج)، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۹/۰۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۱/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۱۹

چکیده

رنگ زدایی سریع الکتروشیمیایی از محلول حاوی رنگ اسید بلو ۲۵ با استفاده از یکسو کننده جریان صورت گرفت. یک طراحی مرکب مرکزی با چهار فاکتور برای بررسی فاکتورها و برهمکنش آنها مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای موثر بر تخریب رنگ به نحوی بهینه شدند که بالاترین بازده تخریب رنگ با حداقل مصرف انرژی الکتریکی صورت گیرد. به این منظور از تابع مطلوبیت برای بهینه سازی پارامترها و دستیابی همزمان به هر دو هدف استفاده شد. در شرایط بهینه که شامل pH برابر با ۲، غلظت الکتروولت ۰/۱ مول بر لیتر، دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و پتانسیل اعمال شده ۴ ولت بود درصد تخریب ۱۰۰٪ و بازده انرژی ۴۸۱/۹ میلی مول بر کیلو وات ساعت توسط مدل پیش بینی شد که نزدیکی آنها به مقادیر تجربی ۱۰۰٪ و ۳/۴± میلی مول بر کیلو وات ساعت نشان دهنده توانایی قابل قبول مدل در پیش بینی نتایج می باشد.

کلمات کلیدی: حذف رنگ اسید بلو ۲۵، تخریب الکتروشیمی، طراحی آزمایش، تابع مطلوبیت.

۱- مقدمه

یکی از چالش های مهم پیش روی بشر امروز دسترسی به آب تمیز و سالم می باشد. به علت سرعت بالای صنعتی شدن جوامع، رشد سریع جمعیت، خشکسالی های طولانی مدت و ... منبع آب سالم با کمبود جدی روبرو شده است. سالانه میلیون ها انسان از بیماری های شدید ناشی از آب ناسالم جان خود را از دست می دهند. یکی از دلایل آلودگی منبع آب، تخلیه بی حد و اندازه آلاینده ها و از جمله رنگ ها به چرخه طبیعی آب است [۱]. امروزه تنوع رنگ های تجاری به بیش از ۱۰۰۰۰۰۰ نوع رسیده و حدود ۷۰۰۰۰۰ تن از انواع رنگها به صورت سالانه در جهان تولید و در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می گیرد مطالعات نشان می دهد که حدودا ۶۵-۴۰ لیتر پساب رنگی نساجی به ازای هر کیلو گرم پارچه رنگ آمیزی شده، تولید می شود که حجم قابل توجهی از آن دور از چشم ناظران محیط زیست مستقیما از طریق فاضلاب وارد محیط زیست می شود. یکی از مهمترین دلایل انجام این اقدام غیرقانونی توسط واحدهای رنگرزی، مقاوم بودن اکثر رنگهای نساجی در برابر روشهای تصفیه متداول و نیز هزینه بالای این فرایندها می باشد [۲]. حتی غلظتهای ناچیز رنگ (کمتر از ۱ میلی گرم بر لیتر) موجب تغییر رنگ آب شده

که علاوه بر اینکه از نظر ظاهری ناخوشایند بنظر می رسد، امکان ایجاد مسمومیت برای ارگانسیم‌ها و موجودات آبی را نیز به همراه دارد [۳]. رنگ‌ها همچنین باعث تداخل رشد باکتری‌ها شده و با ممانعت از نفوذ نور به داخل آب، مانع فتوسنتز گیاهان آبی می‌شود. شدت تاثیرات منفی که رنگ‌ها بر موجودات آبی به نوع رنگ، غلظت رنگ و مدت زمان تماس بستگی دارد [۲]. رنگ‌های سنتزی خانواده آنتراکینون به طور عمده برای رنگ آمیزی پشم، پلی آمید و چرم استفاده می‌شوند. این رنگ‌ها به دلیل ساختار شیمیایی پایداری که دارند عموماً در برابر تخریب مقاوم بوده و حذف آن‌ها از فاضلاب به سهولت امکان پذیر نمی‌باشد [۳]. تاکنون روش‌های متنوعی برای تصفیه پساب‌های رنگی بکار برده شده که هر کدام دارای مزایا و معایب خاص خود می‌باشد [۴]. اخیراً روشهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل جلوگیری از آلودگی ثانویه محیط و همچنین سرعت و بهره‌وری بالای تصفیه مورد توجه قرار گرفته اند [۵]. در روش تخریب الکتروشیمیایی که از جمله مهمترین این روشها می باشد، با اعمال پتانسیل‌هایی بیش از پتانسیل مورد نیاز برای اکسایش و کاهش رنگ، تخریب صورت می‌گیرد. در این روش الکترون‌ها که عامل تخریب رنگ هستند، انواع آلاینده‌های موجود را به طور موثر حذف می‌کنند. در فرآیند غیر مستقیم، با افزودن نمک‌های مناسب و اعمال پتانسیل، اکسیدان‌های قوی به طور الکتروشیمیایی در محلول تولید شده که باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند [۶].

بهینه سازی پارامترهای موثر بر هر فرایند شیمیایی دارای اهمیت فراوان می‌باشد. در روش سنتی برای بهینه کردن شرایط آزمایش که به روش یک فاکتور در یک زمان^۱ مشهور است، هر یک از فاکتورهای مؤثر بر نتیجه آزمایش به صورت جداگانه و مستقل از هم بهینه می‌شوند. این در حالی است که در بعضی موارد دو یا چند فاکتور با هم بر هم کنش داشته و یا رابطه بین پاسخ و یک یا چندین فاکتور غیر خطی می‌باشد. برای رفع این مشکل و نیز کاهش زمان و هزینه لازم برای بهینه سازی، روش‌های مختلف طراحی آزمایش مورد استفاده قرار گرفته اند. در طراحی آزمایش با انجام کمترین تعداد آزمایش ممکن، تاثیر پارامترهای مختلف و همچنین برهمکنش پارامترها روی پاسخ مورد نظر در قالب یک مدل یا معادله ریاضی به نحوی مشخص می‌شود که بتوان مقادیر عددی هر پارامتر را بر اساس پاسخ دلخواه محاسبه نمود. روشهای مختلفی برای طراحی آزمایش توسط محققین ارائه شده که از آن جمله می‌توان به طراحی مرکب مرکزی^۲، طراحی‌های بوکس — بهنکن^۳، طراحی D اپتیمال^۴ و ... اشاره نمود [۷]. پس از انجام آزمایشات مطابق با روش طراحی آزمایش می‌بایست یکی از روشهای بهینه سازی مختلف از جمله اعداد فیبوناکی^۵، روش سیمپلکس^۶ [۸]، استیپست اسکنت^۷، الگوریتم ژنتیک^۸ و روش سطح پاسخ^۹ برای

1. One factor at a time

2. Central composite design (CCD)

3. Box-Behnken design

4. D-optimal design

5. Fibonacci number

6. Simplex method

7. Steepest ascent method

8. Genetic algorithm (GA)

9. Response surface methodology (RSM)

تعیین شرایط بهینه استفاده نمود. در این میان روش سطح پاسخ برای مدل سازی و تجزیه و تحلیل مسائلی که در آنها پاسخ مورد نظر تحت تاثیر چندین متغیر است کاربرد فراوانی پیدا کرده است [۹]. در برخی موارد دو یا چند پاسخ دارای اهمیت هستند و برای رسیدن به یک نقطه بهینه صحیح، بهینه سازی همزمان کلیه پاسخ ها باید در دستور کار بهینه سازی قرار گیرد، که به نوبه خود بر پیچیدگی فرایند بهینه سازی می افزاید. یکی از بهترین تکنیک ها برای بهینه سازی همزمان دو یا چند پاسخ، استفاده از تابع مطلوبیت^{۱۰} است. در این تکنیک هر یک از پاسخ ها دارای سهمی تعریف شده در تابع مطلوبیت می باشد و به این ترتیب با بهینه شدن تابع مطلوبیت، تمامی پاسخ ها بطور همزمان بهینه می شوند [۱۰].

اسید بلو ۲۵ یکی از رنگ های آنتراکینون پرکاربرد می باشد که به دلیل اهمیت حذف آن از محیط آبی، تحقیقات زیادی روی آن صورت گرفته است. البته شایان توجه است که عموم مطالعات بر اساس جذب سطحی رنگ روی سطح جاذب های مختلف بوده است [۱۱-۱۵]. هدف از این مطالعه توسعه یک روش تصفیه برای تخریب سریع رنگ اسید بلو ۲۵ با استفاده از یک پیل الکتروشیمی می باشد. آزمایش ها در محلولهایی با حجم ۵۰۰ میلی لیتر انجام گرفت تا امکان طراحی این سیستم برای مقیاس های صنعتی به نحو بهتری فراهم شود. تاثیرات مربوط به نوع الکترولیت، همچنین جنس و ابعاد الکترودها با روش یک فاکتور در یک زمان بررسی شد. پارامترهای عددی موثر شامل pH، دما، پتانسیل اعمال شده و غلظت الکترولیت با استفاده از طراحی مرکب مرکزی و تابع مطلوبیت به نحوی بهینه شد که حداکثر میزان تخریب رنگ با حداقل مصرف انرژی الکتریکی انجام شود.

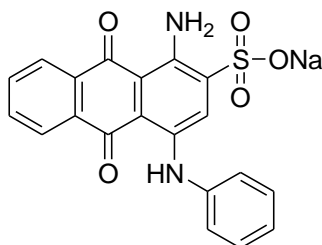
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات آزمایشگاهی

رنگ اسید بلو ۲۵ با ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل ۱ و با نام علمی [(۱-آمینو-۹،۱۰-دی هیدرو-۹،۱۰-دی آکسو-۴-(آمینو فنیل)-۲-اسید آنتراکینون سولفونیک، نمک مونی سدیم)] از شرکت کره ای Rifazol خریداری شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول ها با اضافه کردن سود ۱ نرمال و اسید کلریدریک ۱ نرمال (مرک، آلمان) با pH متر (Genway) مدل 8602 ساخت کشور انگلیس تنظیم شد. به منظور انجام آزمایش های الکتروشیمی از دستگاه یک سو کننده ایرانی (AC-DC-Pulse 440 Timer Controlled DC Rectifier) ساخت شرکت نانو آبکار ایساتیس استفاده شد. در این آزمایش از دو الکترود استیل زنگ نزن با مساحت سطحی ۴۰ سانتی متر مربع که به صورت عمودی در وسط یک راکتور شیشه ای ۵۰۰ میلی لیتر با فاصله ۵ سانتی متر از هم قرار داشتند، مورد استفاده قرار گرفت. راکتور در حمام آب قرار داده شد و تنظیم دمای محلول به صورت دستی با استفاده از دماسنج آنالوگ که در دیواره داخلی راکتور ثابت شده بود انجام گرفت. به منظور اندازه گیری میزان تخریب رنگ، جذب محلول مورد آزمایش در طول موج ۶۰۰ نانومتر و با استفاده از منحنی

¹⁰ Desirability function (D)

کالیبراسیون محاسبه شد. اندازه گیری جذب با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis (PG instrument, UK) ساخت کشور چین و تحت لیسانس انگلستان انجام شد. نرم افزار مورد استفاده برای طراحی آزمایش و بهینه سازی Design Expert 6 بود.



شکل ۱- ساختار شیمیایی اسید بلو ۲۵

۲-۲- پاسخ های مورد بررسی

در این تحقیق درصد رنگ زدایی و بازده انرژی به عنوان پاسخ هایی که باید به صورت همزمان بهینه شوند مورد بررسی قرار گرفتند.

درصد رنگ زدایی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد {Ren, 2013 #16}.

$$PD\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{معادله ۱})$$

در این معادله PD، درصد رنگ زدایی، C_i غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۲۵ (میلی مول بر لیتر) و C_f غلظت (میلی مول بر لیتر) رنگ پس از واکنش می باشد.

بازده انرژی (EE) ^{۱۱}، مقدار مولکول های اسید بلو ۲۵ تفکیک شده به ازای مصرف مقدار مشخصی از انرژی تعریف گردید و با استفاده از معادله ۲ محاسبه شده است {Ren, 2013 #16}.

$$EE = \frac{(C_i - C_f)V}{E} \quad (\text{معادله ۲})$$

در این معادله EE، بازده انرژی (میلی مول بر کیلو وات ساعت)، V حجم محلول (لیتر)، E انرژی مصرفی (کیلو وات ساعت)، می باشد.

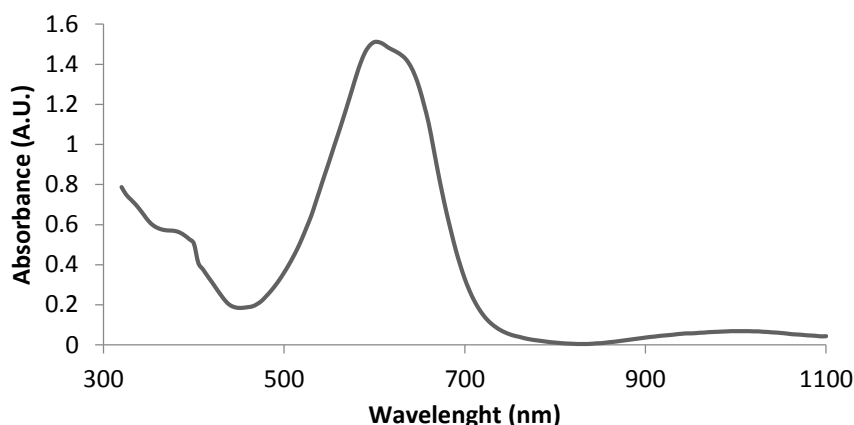
$$E = (UIt) \quad (\text{معادله ۳})$$

برای محاسبه مقدار انرژی الکتریکی مصرفی از معادله ۳ استفاده شد. در اینجا U ، پتانسیل اعمالی (ولت)، I شدت جریان الکتریکی مصرفی (آمپر) و t زمان تخریب رنگ (ساعت) می باشد.

¹ Energy efficiency

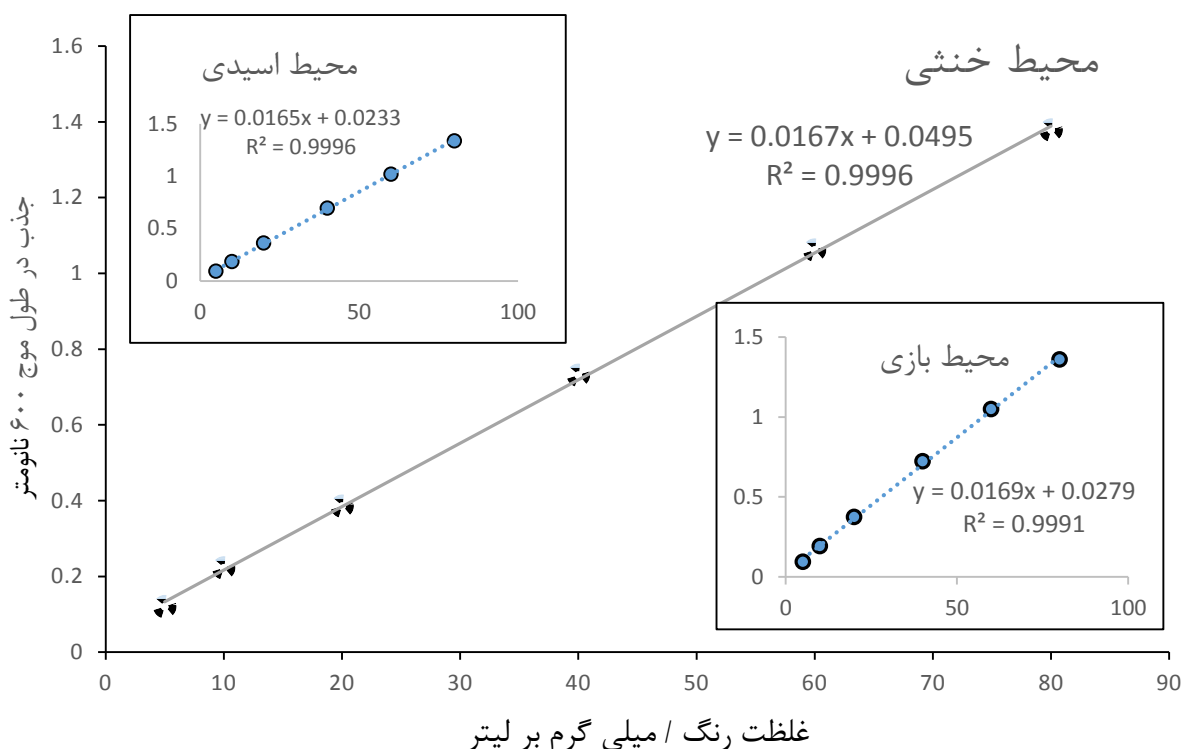
۳-۲- نمودار کلیبراسیون

ابتدا برای تعیین طول موج ماکزیمم رنگ، محلولی از رنگ تهیه شد و سپس با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در گستره ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر مقادیر جذب اندازه گیری شد. همانطور که در شکل ۲ مشخص است طول موج ۶۰۰ نانومتر به عنوان طول موج ماکزیمم انتخاب گردید.



شکل ۲- طول موج ماکزیمم (در شرایط: غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر رنگ، $pH=5/7$ طبیعی رنگ، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد)

در ادامه محلول هایی با غلظت های مشخص از رنگ تهیه و جذب آن ها در طول موج ۶۰۰ ثبت شد و بر اساس داده های به دست آمده نمودارهای کلیبراسیون برای محیط های اسیدی، بازی و خنثی رسم شد (شکل ۳). همانطور که شکل ۳ نشان می دهد منحنی های کلیبراسیون در محیط های مختلف تغییر قابل توجهی نداشته و با تقریب خوبی می توان ادعا نمود که منحنی کلیبراسیون رسم شده در محیط خنثی، برای تمامی گستره pH قابل قبول می باشد.



شکل ۳- نمودار کالیبراسیون اسید بلو ۲۵ در محیط های اسیدی، بازی و خنثی

۴-۲- نتایج و بحث

تمام پارامترهایی که ممکن بود در این فرایند تاثیرگذار باشند با انجام آزمایش های اولیه مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا متغیرهای نوعی^{۱۲} شامل نوع الکترولیت، نوع الکترود و اندازه الکترود مورد بررسی قرار گرفت. سپس متغیرهای پیوسته شامل pH، دما، غلظت الکترولیت و پتانسیل اعمال شده با کمک روش طراحی مرکب مرکزی انجام شد.

۴-۲-۱- بررسی تاثیر پارامترهای نوعی

برای بررسی نوع الکترولیت، رنگ زدایی الکتروشیمیایی اسید بلو ۲۵ در الکترولیت های مختلف (NaCl, KCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃) با غلظت های یکسان انجام شد. نتایج نشان داده شده در جدول ۱ درصد زدایی اسید بلو ۲۵ با الکترولیت های NaCl, KCl, Na₂SO₄ و Na₂CO₃ را در ۴ دقیقه نشان می دهد. برای الکترولیت های KCl و NaCl درصد تخریب بیشتر بود که احتمالاً به دلیل تولید یون های هیپوکلریت می باشد. بنابراین KCl به عنوان الکترولیت برای ادامه آزمایش ها انتخاب شد.

¹² Categorical variables

جدول ۱- مقایسه تاثیر نوع الکترولیت بر بازده انرژی و درصد تخریب رنگ (شرایط: غلظت نمک ۰/۰۶ مولار، غلظت رنگ اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر، پتانسیل اعمالی ۵±۰/۵ ولت، دمای ۲۵C، الکترودهای استیل مسطح سطح مقطع ۴۰ سانتی متر مربع)

نوع الکترولیت	بازده انرژی (میلی مول بر کیلو وات ساعت)	درصد تخریب
KCl	۱۳۵/۱۵	۸۷
NaCl	۱۳۲/۳۶	۸۶
Na ₂ SO ₄	۱۳۱	۶۵
Na ₂ CO ₃	۵/۳	۵۷

نوع و اندازه الکترود دیگر پارامترهایی بودند که در فرایند رنگ زدایی الکتروشیمی اسید بلو ۲۵ بهینه شد. الکترودهای استیل مسطح، آلومینیوم مسطح و آلومینیوم حلقه‌ای با سطح مقطع یکسان (۴۰ سانتی متر مربع)، در شرایط غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگ، پتانسیل ۵ ولت، pH=۷، ۰/۰۶ مول بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول ۲، الکترود استیل صفحه مسطح به عنوان الکترود مناسب انتخاب گردید. در ادامه برای بررسی اثر اندازه الکترودها، الکترودهای استیل مستطیلی با مساحت های ۴۰، ۸ و ۲ سانتی متر مربع مورد آزمایش قرار گرفتند. همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده، بالاترین رنگ زدایی و بالاترین بازده با استفاده از الکترود استیل با مساحت سطح ۴۰ سانتی متر مربع مشاهده شد. احتمالاً به دلیل داشتن سطح زیادتر، تعداد مولکول‌های رنگ بیشتری در یک بازه زمانی ثابت در سطح این الکترود تخریب می‌شوند. بعلاوه با استفاده از این الکترود، تعداد رادیکال‌های بیشتری در محیط آزاد می‌شود و در نتیجه بازده بیشتری نیز قابل انتظار می‌باشد.

جدول ۲- بررسی درصد تخریب و بازده انرژی انواع الکترود (شرایط: غلظت نمک پتاسیم کلرید ۰/۰۶ مول بر لیتر، غلظت رنگ اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر، پتانسیل اعمالی ۵±۰/۵ ولت، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، الکترودهای استیل مسطح سطح مقطع ۴۰ سانتی متر مربع)

نوع الکترود	درصد تخریب	بازده انرژی (میلی مول بر کیلو وات ساعت)
استیل	۸۷	۱۳۵/۱۵
آلومینیوم صفحه	۷۲/۸	۱۹۲/۱۳
آلومینیوم حلقه	۶۰/۸۲	۲۰۶/۱۴

جدول ۳- بررسی درصد تخریب و بازده انرژی الکترود استیل مسطح در اندازه‌های مختلف (شرایط: غلظت نمک پتاسیم کلرید ۰/۰۶ مول بر لیتر، غلظت رنگ اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر، پتانسیل اعمالی ۵±۰/۵ ولت، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

اندازه الکترود (سانتی متر مربع)	درصد تخریب	بازده انرژی (میلی مول بر کیلو وات ساعت)
۴۰	۱۰۰	۳۷/۱۸
۸	۵۲/۳۳	۴۱/۲۵
۲	۳۲/۶۶	۳۵/۹۳

۲-۴-۲- طراحی مرکب مرکزی

آزمایش های اولیه نشان داد که پتانسیل، pH، غلظت الکترولیت و درجه حرارت به عنوان پارامترهای موثر، باید در طراحی آزمایش در نظر گرفته شوند. محدوده کاری هریک از این پارامترها عبارت بودند از ۱۲-۲ برای pH، ۰/۱-۰/۱۰ مولار از پتاسیم

کلرید، دمای ۴۰-۲۰ درجه سانتیگراد و پتانسیل ۱۰-۲ ولت. با توجه به این محدوده ها و مقدار $\alpha=2$ ، طراحی مطابق با جدول ۴ برای ۴ فاکتور پیشنهاد شد.

جدول ۴- طراحی آزمایش با روش CCD

شماره آزمایش	فاکتور A: پتانسیل (ولت)	فاکتور B: دما (درجه)	فاکتور C: غلظت نمک	فاکتور D: pH
۱	۶	۳۰	۰/۰۶	۷
۲	۸	۳۵	۰/۰۸	۴/۵
۳	۶	۴۰	۰/۰۶	۷
۴	۴	۲۵	۰/۰۸	۴/۵
۵	۸	۳۵	۰/۰۸	۹/۵
۶	۶	۳۰	۰/۰۱	۷
۷	۶	۳۰	۰/۰۶	۷
۸	۴	۳۵	۰/۰۸	۹/۵
۹	۴	۳۵	۰/۰۸	۴/۵
۱۰	۸	۲۵	۰/۰۳	۹/۵
۱۱	۴	۲۵	۰/۰۸	۹/۵
۱۲	۴	۲۵	۰/۰۳	۹/۵
۱۳	۸	۲۵	۰/۰۸	۴/۵
۱۴	۶	۲۰	۰/۰۶	۷
۱۵	۶	۳۰	۰/۰۶	۷
۱۶	۴	۳۵	۰/۰۳	۴/۵
۱۷	۶	۳۰	۰/۰۶	۷
۱۸	۱۰	۳۰	۰/۰۶	۷
۱۹	۸	۳۵	۰/۰۳	۹/۵
۲۰	۴	۲۵	۰/۰۳	۴/۵
۲۱	۴	۳۰	۰/۰۶	۷
۲۲	۲	۲۵	۰/۰۳	۴/۵
۲۳	۸	۲۵	۰/۰۸	۹/۵
۲۴	۸	۳۰	۰/۰۶	۲
۲۵	۶	۳۰	۰/۰۶	۷
۲۶	۶	۳۰	۰/۰۶	۱۲
۲۷	۶	۳۰	۰/۱	۷
۲۸	۶	۳۰	۰/۰۶	۷
۲۹	۴	۳۵	۰/۰۳	۹/۵
۳۰	۸	۳۵	۰/۰۳	۴/۵

در ادامه با انجام آزمایش های پیشنهاد شده، مقادیر تجربی درصد تخریب و بازده انرژی هر آزمایش محاسبه شد (جدول ۵).

جدول ۵- نتایج تجربی درصد تخریب و بازده انرژی روش

شماره آزمایش	بازده انرژی	درصد تخریب
۱	۱۷۵	۹۹/۷
۲	۴۳/۱۶	۱۰۰
۳	۹۱/۵۳	۶۹/۳۸
۴	۳۵۰	۸۱/۸۷
۵	۳۶/۴۶	۹۰
۶	۵۵۷/۴۸	۶۹/۲۹
۷	۱۵۵/۱۸	۹۷/۱۴
۸	۳۳۲/۱۸	۷۴/۸۲
۹	۳۲۱/۸۴	۸۲/۳۴
۱۰	۱۷۹/۲۷	۷۳/۶۵
۱۱	۳۵۴/۳۱	۹۱/۰۲
۱۲	۵۰۶/۹۶	۶۸/۶۴
۱۳	۷۹/۱۸	۱۰۰

ادامه جدول ۵

۹۹/۳	۱۸۴/۲۷	۱۴
۱۰۰	۱۶۵/۹۵	۱۵
۷۹/۴۶	۴۸۵/۳۹	۱۶
۸۷/۱۹	۱۲۶/۶۴	۱۷
۱۰۰	۳۴/۹	۱۸
۹۹/۳۶	۱۵۸/۲۶	۱۹
۶۸/۰۸	۴۷۱/۳	۲۰
۴۶/۳۱	۵۵۹/۱۱	۲۱
۸۲/۹۸	۱۶۸/۹۵	۲۲
۱۰۰	۷۲/۸۷	۲۳
۱۰۰	۱۵۲/۷۳	۲۴
۸۱/۹۲	۱۲۸/۸۷	۲۵
۷۸/۸۱	۱۶۲/۶۱	۲۶
۹۹/۱۸	۲۵۲/۲۷	۲۷
۱۰۰	۱۵۹/۲۸	۲۸
۵۹/۵۸	۴۵۲/۳۴	۲۹
۷۹/۵۴	۱۸۳/۷۸	۳۰

بر اساس نتایج به دست آمده از انجام آزمایش‌ها و با وارد کردن داده‌ها در نرم افزار طراحی آزمایش Design Expert معادله مربوط به تاثیر عوامل مختلف، بر میزان تخریب رنگ و بازده انرژی محاسبه شد که به صورت معادلات ۴ و ۵ آورده شده است.

$$(\text{آپتانسیل} \times 1/13774) - (\text{نمک} \times 312/11111) + (\text{پتانسیل} \times 18/38417) + 2/44708 = \text{تخریب}$$

(معادله ۴)

$$+ (\text{نمک} \times 17163/80093) - (\text{دما} \times 2/95758) - (\text{پتانسیل} \times 185/33419) - 1566/22845 = \text{بازده انرژی}$$

$$(\text{آپتانسیل} \times 9/54033) + (\text{نمک} \times 10^5 \times 1/28650) \quad (\text{معادله ۵})$$

آنالیز واریانس (ANOVA) مربوط به اولین پاسخ (درصد تخریب رنگ) بر اساس معادله ۴ در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۶- آنالیز واریانس برای درصد تخریب رنگ

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F مقدار	Prob>F
مدل	۳۹۲۸/۹۹	۳	۱۳۰۹/۶۶	۱۵/۲۴	<۰/۰۰۰۱
A	۲۱۴۸/۹۳	۱	۲۱۴۸/۹۳	۲۵/۰۱	<۰/۰۰۰۱
C	۱۱۸۳/۵۷	۱	۱۱۸۳/۵۷	۱۳/۷۸	۰/۰۰۱
A ²	۵۹۶/۴۹	۱	۵۹۶/۴۹	۶/۹۴	۰/۰۱۴
باقیمانده	۲۲۳۳/۷۷	۲۶	۸۵/۹۱		
عدم تناسب	۱۹۲۷/۷۵	۲۱	۹۱/۸۰	۱/۵۰	۰/۳۴۷۲
خطای خالص	۳۰۶/۰۲	۵	۶۱/۲۰		
Cor Total	۶۱۶۲/۷۶	۲۹			

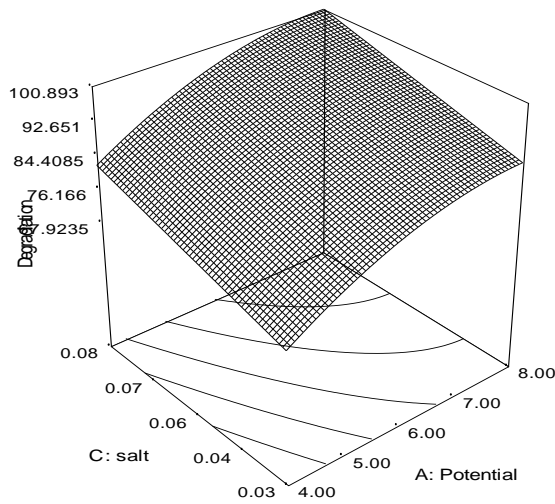
مقدار $F = 15/24$ نشان دهنده این است که مدل بدست آمده با معنی است. به عبارتی، تنها به اندازه $0/01$ درصد احتمال وجود دارد که این مقدار F ناشی از یک مدل تصادفی باشد. از طرف دیگر مقدار $Prob > F$ بزرگتر از $0/1$ برای عدم تناسب^{۱۳} نشان میدهد که عدم تناسب مدل بی معنی است. یعنی مقدار $F = 1/5$ دارای اهمیت نمی باشد و تنها ناشی از عوامل تصادفی و خطاهای راندوم است. نتایج آنالیز واریانس بازده انرژی که در جدول ۷ آورده شده است نیز نتایج مشابهی را برای بازده انرژی نشان میدهد.

جدول ۷- آنالیز واریانس بازده انرژی روش الکتروشیمی

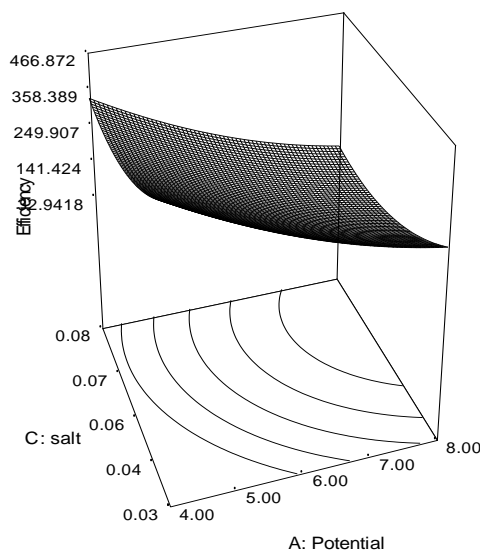
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F مقدار	Prob>F
مدل	$7/456 \times 10^5$	5	$1/491 \times 10^5$	385/54	$<0/0001$
A	$4/819 \times 10^5$	1	$4/819 \times 10^5$	1245/91	$<0/0001$
B	5248/38	1	5248/38	13/57	0/0012
C	$1/103 \times 10^5$	1	$1/103 \times 10^5$	285/05	$<0/0001$
A ²	41423/27	1	41423/27	107/10	$<0/0001$
C ²	$1/207 \times 10^5$	1	$1/207 \times 10^5$	311/94	$<0/0001$
باقیمانده	9228/76	24	386/78		
عدم تناسب	7318/12	19	385/16	0/98	0/5665
خطای خالص	1964/65	5	392/93		
Cor Total	$7/549 \times 10^5$	29			

در ادامه برای بررسی تاثیر فاکتورهای موثر بر نتایج به صورت بصری، چند نمودار سه بعدی ارائه می شود. شکل ۴ نمودار سه بعدی درصد تخریب رنگ بر حسب پتانسیل اعمال شده و غلظت نمک pH را نشان می دهد. بر این اساس برهمکنش قابل توجهی بین این دو فاکتور مشاهده نمی شود. رابطه پتانسیل و درصد تخریب رابطه غیر خطی است که در غلظت های مختلف نمک، با افزایش پتانسیل میزان رنگبری به صورت یکنواختی زیادتیر می شود. همانطور که شکل نشان می دهد، غلظت های بالاتر نمک نتایج بهتری را پیشنهاد می کند.

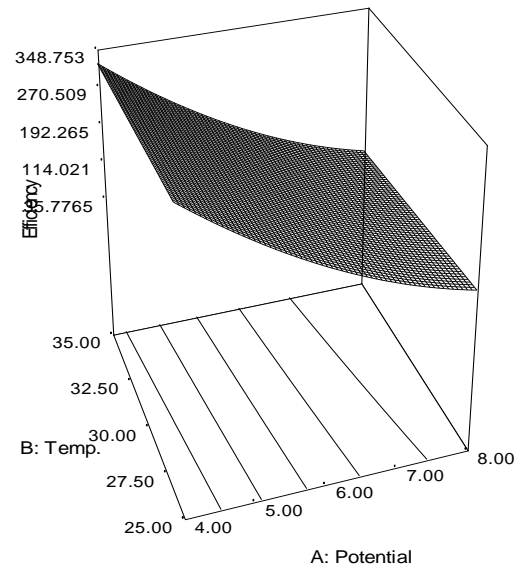
¹³ Lack of fit



شکل ۴- نمودار سه بعدی درصد تخریب رنگ برحسب پتانسیل اعمال شده و غلظت نمک، در سطح ثابت مرکزی دما و pH



(ب)



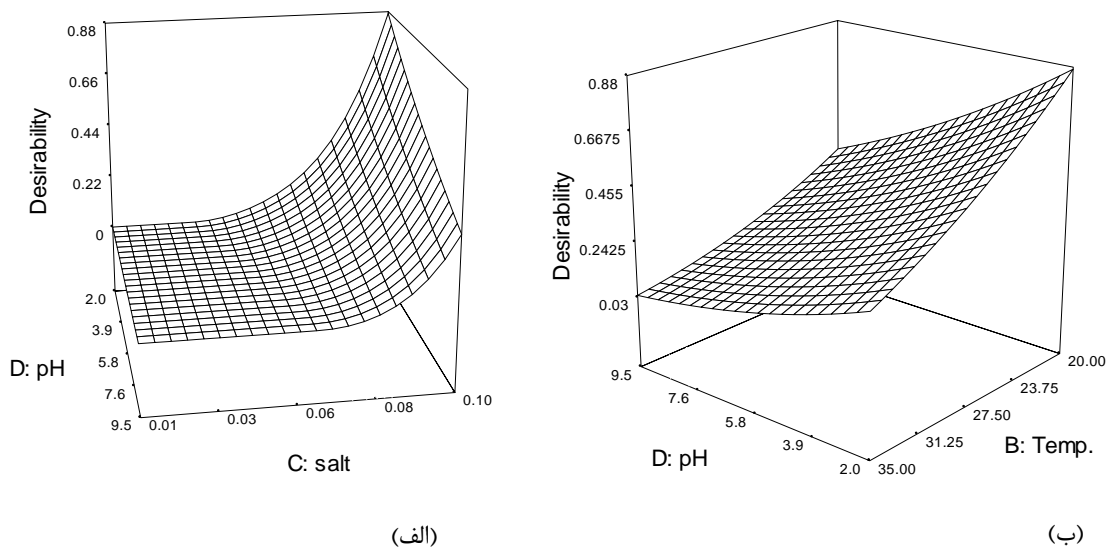
(الف)

شکل ۵- نمودارهای سه بعدی بازده انرژی تخریب رنگ برحسب الف: پتانسیل اعمال شده و دما، در سطح ثابت مرکزی غلظت نمک و pH ب: پتانسیل اعمال شده و غلظت نمک، در سطح ثابت مرکزی دما و pH

شکل ۵ (الف) افزایش دما سبب بهبود خیلی کمی در بازده انرژی می شود در حالی که پتانسیل های پایین تر نتایج بهتری را ارائه می دهد. در شکل ۵ (ب) برهمکنش پتانسیل و غلظت نمک قابل توجه نیست در غلظت های پایین و بالای نمک مقدار انرژی مصرفی مورد نیاز کمتر و در نتیجه بازده انرژی بالاتر است در مورد پتانسیل های کم نتایج بهتری را نشان می دهد.

۲-۴-۳- بهینه سازی با استفاده از تابع مطلوبیت

در این تحقیق درصد رنگ زدایی و بازده انرژی به عنوان دو پاسخ که مقادیر بیشینه آنها مطلوب می باشد مورد توجه بود. اگر یکی از پاسخ ها بدون توجه به دیگری بهینه شود، این امکان وجود دارد که در شرایط پیشنهادی برای یک پاسخ، مقادیر مطلوبی از پاسخ دیگر حاصل نشود. به همین دلیل با استفاده از تابع مطلوبیت فاکتورها به طور همزمان برای هر دو پاسخ بهینه سازی شدند. در این تحقیق به هر دو پاسخ در تابع مطلوبیت سهم یکسانی داده شد. از آنجا که مقادیر بیشینه هر دو پاسخ مورد نظر بود در نتیجه ماکزیمم مقدار تابع مطلوبیت مورد نظر می باشد. شکل ۶ اثرات متقابل برخی فاکتورها بر تابع مطلوبیت را نشان می دهد.



شکل ۶- نمودارهای سه بعدی تابع مطلوبیت تخریب رنگ برحسب الف: pH و غلظت نمک، در سطح ثابت پتانسیل ۴ ولت و دمای ۲۰ درجه سانتیگراد ب: pH و دما، در سطح ثابت پتانسیل ۴ ولت و غلظت نمک ۰/۱ مولار

در شرایط بهینه پیشنهادی که شامل پتانسیل اعمالی ۴ ولت، دما ۲۰ درجه سانتی گراد، غلظت نمک ۰/۱ مول بر لیتر، pH=۲ بود، مقدار تابع مطلوبیت (D) ۰/۸۷۲، درصد تخریب ۱۰۰٪ و بازده انرژی ۴۸۱/۹ میلی مول بر کیلو وات ساعت توسط مدل پیش بینی شد. در نهایت برای تایید اعتبار پاسخ های پیش بینی شده، در شرایط پیشنهادی مدل سه مرتبه آزمایش تکرار شد. بر اساس نتایج تجربی درصد تخریب ۱۰۰٪ و بازده انرژی ۴۴۵/۳ ± ۳/۴ میلی مول بر کیلو وات ساعت به دست آمد که با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل همخوانی دارد.

۳- نتیجه گیری

در این تحقیق فرایند اکسیداسیون الکتروشیمی به عنوان یک سیستم موثر برای تصفیه فاضلاب نساجی‌ها به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که می‌توان از این روش برای تخریب رنگ اسید بلو ۲۵ با استفاده از الکترودهایی از جنس استیل ضد زنگ در مدت زمان یک دقیقه استفاده کرد. در مرحله اول، اثر پارامترهای مختلف بر روی رنگ زدایی به منظور تعیین حدود بالا و پایین تجربی مورد بررسی قرار گرفت و پس از آن شرایط عملیاتی آن‌ها با استفاده از طراحی مرکب مرکزی بهینه‌سازی شد. این طراحی شامل سه دسته نقاط فاکتوریالی، ستاره ای و مرکزی است که در نتیجه تاثیر هر پارامتر در پنج سطح مختلف مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده، رنگ زدایی کامل تحت شرایط بهینه شامل پتانسیل اعمالی ۴ ولت، pH برابر ۲، دما برابر ۲۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت نمک ۰/۱ مول بر لیتر مورد سنجش قرار گرفت. در این شرایط پیشنهادی که براساس تابع مطلوبیت پیشنهاد شده بود، درصد رنگ زدایی و بازده انرژی ۱۰۰٪ و $445/3 \pm 3/4$ میلی مول بر کیلووات ساعت بدست آمد که با نتایج پیش بینی شده همخوانی خوبی دارد. الکترودهای استفاده شده در طی آزمایشات مکرر صورت گرفته، تقریباً بدون تغییر باقی ماندند و کاهش وزن قابل توجهی دیده نشد.

۴- مراجع

- [۱] حقیقی اصل، علی؛ احمدپور، امین؛ فلاح، نرگس، دانشگاه سمنان، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۵۳.
- [2] A. Ahmad, S.H. Mohd-Setapar, C.S. Chuong, A. Khatoon, W.A. Wani, R. Kumar, M. Rafatullah, *RSC Advances*, **5** (2015) 30801.
- [3] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, *Ultrasonics Sonochemistry*, **16** (2009) 455.
- [4] S. Ghoreishi, R. Haghghi, *Chemical Engineering Journal*, **95** (2003) 163.
- [5] S.K.A. Solmaz, A. Birgül, G.E. Üstün, T. Yonar, *Coloration Technology*, **122** (2006) 102.
- [6] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, M.A. Oturan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **83** (2008) 140.
- [7] A. Etemadifar, H. Dehghanizadeh, N. Nasirizadeh, M. Rohani-Moghadam, *Fibers and Polymers*, **15** (2014) 254.
- [8] F. Shakerian, S. Dadfarnia, A.M.H. Shabani, M. Rohani, *Talanta*, **77** (2008) 551.
- [۹] عبدوس، بهناز؛ سجادی، سیده مریم؛ مامنی، لیلا؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۹ (۱۳۹۵) ص ۱۹۷.
- [10] S.H.R. Pasandideh, S.T.A. Niaki, *Applied Mathematics and Computation*, **175** (2006) 366.
- [11] F. Renault, N. Morin-Crini, F. Gimbert, P.-M. Badot, G. Crini, *Bioresource Technology*, **99** (2008) 7573.

-
- [12] A. Bhatnagar, A. Minocha, *Environmental Technology*, **31** (2010) 97.
- [13] M. Kousha, E. Daneshvar, A. Esmaeli, M. Jokar, A. Khataee, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **69** (2012) 97.
- [14] M.A.K.M. Hanafiah, W.S.W. Ngah, S.H. Zolkafly, L.C. Teong, Z.A.A. Majid, *Journal of Environmental Sciences*, **24** (2012) 261.
- [15] Y.-Z. Ren, Z.-L. Wu, M. Franke, P. Braeutigam, B. Ondruschka, D.J. Comeskey, P.M. King, *Ultrasonics Sonochemistry*, **20** (2013) 715.