

بررسی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) از محلول‌های آبی در حضور نانورس اصلاح‌شده در سامانه شویس پیوسته با به‌کارگیری روش سطح‌پاسخ (RSM)

آرمین گرونیان^۱، علی نیازی^{۲*} و الهه کنوز^۳

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران.
۲. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۳. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۰ بازنگری: آذر ۱۴۰۰ پذیرش: آذر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.698061



20.1001.1.17359937.1401.16.3.9.5

چکیده

در پژوهش حاضر، حذف رنگ بازی نارنجی ۲ (BO₂) و نیکل (II) از محلول‌های آبی با نانورس مونتوریلونیت (MMT) اصلاح‌شده مطالعه شد. برای تعیین ویژگی‌های جاذب، روش‌های FESEM و EDS-Mapping به‌کاربرده شد. فرایند حذف آلاینده‌ها از راه طراحی و ساخت ستون شویس پیوسته بررسی شد و اثر متغیرهای مؤثر بر فرایند شامل غلظت رنگ و نیکل (II)، pH، طول ستون و تعداد دفعه‌های شویس ارزیابی شد. روش طراحی آزمایش سطح‌پاسخ (RSM) با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) برای بررسی اثر عامل‌های آزمایشگاهی بر فرایند حذف هم‌زمان BO₂ و نیکل (II) در سامانه پیوسته به‌کاربرده شد و برهم‌کنش متغیرها با نمودارهای سطح‌پاسخ مطالعه شد. با توجه به نتیجه‌های RSM و بهینه‌سازی حذف هم‌زمان حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) با به‌کارگیری تابع مطلوب‌بودن، مقادیر بهینه برای پنج متغیر غلظت رنگ، غلظت فلز، pH، طول ستون و تعداد چرخه‌های شویس به‌ترتیب برابر با ۱۲/۰۷ mg l⁻¹، ۱۲/۹۷ mg l⁻¹، ۸/۱۸ cm، ۱۲/۹۷ و ۲ بار شویس به‌دست آمده است. نتیجه‌های حذف رنگزای BO₂ و نیکل (II) در سامانه شویس پیوسته با نانورس مونتوریلونیت اصلاح‌شده نشان داد که این روش می‌تواند برای جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی کارآمد باشد.

واژه‌های کلیدی: نانورس مونتوریلونیت، بازی نارنجی ۲، نیکل (II)، روش سطح‌پاسخ، سامانه شویس پیوسته

سازگار با محیط‌زیست به دلیل ویژگی‌هایی همچون ظرفیت جذب بالا، پایداری مکانیکی و شیمیایی بالا، ساختار خاص بلوری و سطح ویژه بالا و همچنین، قیمت پایین، به‌طورگسترده برای حذف فلزهای سنگین و آلاینده‌های آلی استفاده می‌شوند و به دلیل فراوانی، از گزینه‌های مطلوب برای استفاده به‌عنوان جاذب صنعتی و یا پایه هستند [۱۴] تا [۱۶]. از میان انواع متفاوت رس، نانورس مونت‌موریلونیت^۴ (MMT) به دلیل ساختار لایه‌ای، مساحت سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیون بالا و حضور فراوان در بیشتر خاک‌ها کاربرد بیشتری پیدا کرده است. این جاذب‌های رسی می‌توانند با موفقیت در مقیاس صنعتی برای پاکسازی پساب فرایندهای رنگ‌دار به‌کار روند، چون مولکول‌های رنگزا و فلزهای سنگین تمایل زیادی برای جذب بر سطوح این جاذب‌ها نشان می‌دهند [۱۴ و ۱۷ تا ۱۹]. نتیجه‌های مطالعه‌های گوناگون در حذف رنگ و فلزهای سنگین نشان داد که MMT حتی از ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌ها برخوردار است. همچنین، فرایند اصلاح سطح و فعال‌سازی آن آسان‌تر و در مقابل بسیاری از جاذب‌ها مانند کربن فعال بسیار کم‌هزینه‌تر است [۱۷ و ۱۹ تا ۲۲]. روش طراحی آزمایش سطح‌پاسخ^۵ (RSM) از جمله روش‌های بهینه‌سازی است که شامل مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی یک فرایند است که در آن بین پاسخ و متغیرهایی که خروجی فرایند را تحت تأثیر قرار می‌دهند، ارتباط برقرار می‌شود [۲۳ و ۲۴]. از طرح‌های روش RSM می‌توان به طرح مرکب مرکزی^۶ (CCD) اشاره کرد [۲۵ و ۲۶]. به کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش می‌یابد و کلیه ضرایب مدل و ابازش^۷ و اثر عامل‌ها قابل برآورد هستند. RSM با طرح مرکب مرکزی در مطالعه‌های بسیاری برای ارزیابی و بهینه‌سازی

صنعت نساجی از جمله صنایع فعال در دنیا است که به‌عنوان یک بخش پرمصرف آب؛ در گروه آلوده‌ترین پساب‌های صنعتی گروه‌بندی می‌شود. پساب نساجی حاوی مواد شیمیایی گوناگون مانند رنگ‌ها، فلزهای سنگین، سطح‌فعال‌ها، کلریدها و سولفات هستند که تأثیر منفی بر کیفیت آب می‌گذارند. سالانه بیش از ۱۰۰۰۰۰ تن رنگ تجاری با تولید بالغ بر 7×10^5 تن به بازار عرضه می‌شود که کاربرد وسیعی در صنایع متفاوت به‌خود اختصاص می‌دهند [۱ و ۲]. رنگزاهای گوناگون که به‌صورت پساب وارد محیط‌زیست می‌شوند به دلیل پایداری گرمایی و نوری بالا، برای دوره‌های زمانی به‌نسبت طولانی در محیط باقی مانده و سبب ایجاد مشکل‌های زیست‌محیطی می‌شوند. فلزهای سنگین موجود در این پساب‌ها مانند Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb و Zn نیز جزء آلاینده‌های پایدار و غیرقابل تجزیه زیستی هستند که در مقادیر بالاتر از حد مجاز می‌توانند سمی و خطرناک باشند. بنابراین، واپایش این پساب‌ها و کاهش میزان آلاینده‌ها همواره موردتوجه است [۳ تا ۵]. رنگزای بازی نارنجی^۲ (BO_2) که با نام کریسودین^۳ نیز شناخته می‌شود؛ یک رنگ بازی است که دارای یک گروه آزو ($-N=N-$) در ساختار خود است و با توجه به کاربرد آن به‌ویژه در صنایع نساجی، سبب بروز آلودگی و ایجاد سمیت می‌شود [۶ و ۷]. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی متفاوتی از جمله تصفیه زیستی، اسمز معکوس، رسوب‌دهی، صافش^۳، فرایندهای غشایی، تبادل یون، فرایندهای الکتروشیمیایی و فرایند جذب برای حذف آلاینده‌های رنگی و فلزهای سنگین از پساب وجود دارند [۸ تا ۱۲] که در این میان فرایند جذب به‌عنوان روشی کارآمد و اقتصادی شناخته می‌شود [۱۳ و ۱۴]. جاذب‌های رسی به‌عنوان مواد طبیعی

1. Basic Orange 2

2. Chrysoidine

3. Filtration

4. Montmorillonite (MMT) nanocla

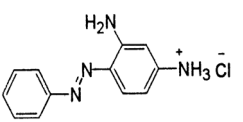
5. Response surface method (RSM)

6. Central Composite Design (CCD)

7. Regression

برای همه محلول‌ها، از آب مقطر به‌عنوان حلال استفاده شده است.

جدول ۱ ویژگی‌های رنگزای بازی نارنجی ۲

ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	λ_{max} (nm)	وزن مولکولی (g mol ⁻¹)
	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄	۴۵۳	۲۴۸٫۷۱

دستگاه‌ها

دستگاه گریزان مدل Hettich, Universal 320 برای جداسازی و ته‌نشینی ذره‌های معلق در محلول، آن مدل XY-1400S برای خشک‌کردن جاذب، ترازوی رقمی مدل AEA با دقت ± 0.0001 g برای اندازه‌گیری وزن نمونه رنگ و pH متر مدل Metrohm 713، برای اندازه‌گیری pH محلول به‌کارگرفته شدند. برای بررسی نمونه‌های رنگزا، دستگاه طیف‌نورسنج (UV-Visible) مدل Lambda 25, Perkin Elmer و برای بررسی نمونه‌های حاوی Ni(II)، دستگاه طیف‌نورسنج جذب اتمی مدل PG 990 به‌کارگرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل TESCAN, MIRA3، ساخت چک‌مجهز به دستگاه SAMx ساخت کشور فرانسه برای تجزیه عنصری با روش EDX-Mapping برای شناسایی و بررسی فرایند جذب آلاینده‌ها بر نمونه‌های نانورس اصلاح‌شده به‌کارگرفته شدند.

اصلاح سطح نانورس مونت‌موریلونیت

اصلاح سطح MMT با هدف افزایش کارایی آن به‌عنوان جاذب برای حذف رنگزای آزوی بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) انجام شد. برای اصلاح سطح قلیایی نانورس

فرایند حذف رنگ و فلزهای سنگین از پساب به‌کار گرفته شده است [۲۵].

در این پژوهش، حذف همزمان رنگزای آزوی بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) به‌عنوان آلاینده، با استفاده از جاذب نانومونت‌موریلونیت اصلاح‌شده و به‌کارگیری یک سامانه شویش پیوسته مطالعه شد. ساختار و عملکرد جاذب با روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM^۱) و تجزیه عنصری با روش نقشه‌نگاری-- طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS-Mapping^۲) بررسی شد. برای بهینه‌سازی فرایند حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) در سامانه شویش پیوسته از روش RSM و طرح CCD استفاده شد و کارایی جذب و حذف آلاینده‌ها در ستون شویش ارزیابی شد.

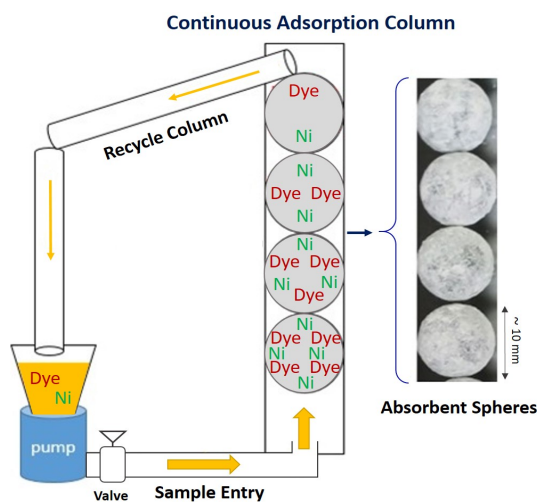
بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

جاذب نانورس مونت‌موریلونیت از شرکت تمداکالا تهیه شد. رنگزای بازی نارنجی ۲ (BO2) با خلوص بالای آزمایشگاهی از شرکت الوان ثابت تهیه شد که ویژگی‌های آن در جدول ۱ نشان داده شده است. از نمک نیکل (II) نیترات (Ni(NO₃)₂·10H₂O)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl) برای تنظیم pH محلول‌ها، همچنین، از سدیم هیدروکسید (NaOH) در فرایند اصلاح سطح نانورس مونت‌موریلونیت استفاده شد که همگی ساخت شرکت مرک آلمان بودند. برای تهیه محلول‌های مورد نظر با غلظت‌های متفاوت از آلاینده‌ها، در ابتدا محلول‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) تهیه شد. سپس، از محلول مادر برای تهیه سایر غلظت‌های موردنظر پساب مصنوعی استفاده شد. شایان ذکر است که

1. Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

2. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)-mapping



شکل ۲ طرحواره ستون فرایند شویش پیوسته

روش کار در سامانه شویش پیوسته

برای شویش پیوسته نمونه حاوی آنالیت رنگ و یون نیکل (II)، فرایند پیوسته‌ای طراحی شد به گونه‌ای که نمونه حاوی آنالیت‌های رنگ و یون فلز با پمپ مستقر در زیر ظرف نمونه از پایین به درون ستون استخراج وارد و پس از برخورد با گوی‌های پوشش‌انداود جذب از بالای ستون خارج و دوباره وارد ظرف نمونه می‌شدند (شکل ۲). این چرخه به‌طور پیوسته دو بار تکرار شد. در طی برخورد نمونه و گوی‌های جذب-انداود، آنالیت‌های رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) موجود در نمونه، جذب جذب می‌شدند. برای بررسی بازده حذف آنالیت‌های موردنظر، نمونه پس از هر شویش با طیف-سنجی UV-Vis برای تعیین گونه آنالیت رنگزا در طول موج بیشینه و همچنین، طیف‌سنجی جذب اتمی برای تعیین مقدار آنالیت نیکل به‌کار گرفته شدند. درصد حذف آنالیت‌ها با معادله ۱ تعیین شدند.

$$\text{درصد حذف (رنگ یا فلز)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

مونتموریلونیت، مقدار ۲۵ گرم از نانورس به ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید افزوده و به مدت ۲ ساعت در دمای °C ۸۰ بازروانی شد. سپس، این محلول دوغابی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خنک شد و سپس عمل صافش برای جداسازی نانوجاذب از محلول انجام شد. نانورس فراوری شده سه بار با آب یون‌زدوده شسته و در مدت ۴ ساعت در داخل آون با دمای °C ۱۲۰ خشک شد. فراورده نهایی به‌عنوان نانورس اصلاح‌شده در مرحله بعد برای به‌کارگیری در ستون شویش برای حذف رنگزای آزوی بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) به‌کار گرفته شد.

طراحی ستون شویش پیوسته

ستون استخراج شیشه‌ای که فرایند بر جذب (حذف) آنالیت‌های رنگ و فلز در آن صورت می‌گیرد به‌صورت عمودی طراحی و توسط کارگاه شیشه‌گری ساخته شد. برای تهیه بستر جذب، از گوی‌های شیشه‌ای کوچک (کره‌های شیشه‌ای) به قطر ۱۰ میلی‌متر استفاده شد و سطح آن‌ها با جذب نانومونتموریلونیت اصلاح‌شده پوشش داده شد، به گونه‌ای که همه بستر کروی گوی‌ها با جذب مربوط پوشیده شد. سپس گوی‌های جذب‌انداود داخل ستون قرار گرفتند. بدین ترتیب ستون شویش با طول ۱۵ سانتی‌متر با کارکرد پیوسته آماده‌سازی شد. در شکل ۱ گوی‌های جذب‌انداود نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های حاوی آلایندها با پمپ به درون ستون حاوی گوی‌های جذب‌انداود وارد و فرایند شویش به‌صورت پیوسته صورت می‌پذیرفت.



شکل ۱ گوی‌های جذب‌انداودشده در پژوهش حاضر

طرح مرکب مرکزی نشان داده شده است. همچنین، بررسی - های متفاوت برپایه روش CCD از قبیل تحلیل وردایی (ANOVA)، مدل سازی و ترسیم نمودارهای سطح پاسخ در نرم افزار Design Expert ارزیابی شد.

جدول ۲ تعریف عامل ها و سطوح آن ها برای طراحی آزمایش به روش CCD

سطح متغیر کدگذاری شده			نماد	متغیر
-۱	۰	+۱		
۷,۰۲	۹,۹۹	۱۲,۹۷	X_1	غلظت رنگزا (mg l^{-1})
۷,۰۲	۹,۹۹	۱۲,۹۷	X_2	غلظت نیکل (II) (mg l^{-1})
۵,۸۱	۶,۹۹	۸,۱۸	X_3	pH
۷,۰۲	۹,۹۹	۱۲,۹۷	X_4	طول ستون شویش (cm)
-	-	-	X_5	تعداد چرخه های انجام فرایند شویش

نتیجه ها و بحث

اثر اصلاح سطح جاذب

برای افزایش کارایی جاذب در حذف آلاینده ها و افزایش برهم کنش های مؤثر میان جاذب و آنالیت ها، از یک روش آسان و بدون نیاز به مواد و روش های پیچیده برای اصلاح سطح قلیایی نانوجاذب مونتوریلونیت به عنوان یک جاذب معدنی برای حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) استفاده شد. با اصلاح سطح در محیط بازی، یون های هیدروکسیل (OH^-) بر سطوح فعال جاذب قرار می گیرند. با افزایش بار منفی سطح از راه جاذبه الکترواستاتیک، جذب رنگزای کاتیونی بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) افزایش می یابد.

بررسی و شناسایی ویژگی های جاذب و فرایند جذب آلاینده ها بر آن

برای ریخت شناسی سطح جاذب پس از جذب آلاینده ها، تصویرهای FESEM از نانورس اصلاح شده پیش و پس از حذف آلاینده ها تهیه شد. تصویر FESEM برای نانورس اصلاح شده نشان می دهد که جاذب تخلخلی ناهمگن

که در آن، C_0 غلظت آنالیت (رنگ یا نیکل (II)) در نمونه اولیه و C_t غلظت آنالیت (رنگ یا نیکل (II)) در نمونه پس از هر شویش است.

طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ

برای کاهش تعداد آزمایش ها و بالا بردن بازده حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) روش طراحی آزمایش به شیوه سطح پاسخ (RSM) و نرم افزار Design Expert 10 به کار گرفته شدند. در این طراحی آزمایش با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD)، ۴۲ آزمایش طراحی شد (جدول ۳). تعداد آزمایش ها از معادله ۲ به دست آمد.

$$N = 2^k + 2k + C_p \quad (2)$$

که در آن، N تعداد آزمایش ها، k تعداد عامل ها و C_p تعداد تکرار در نقطه مرکزی است.

عامل های مورد نظر در این طراحی شامل غلظت رنگزا (X_1) برحسب میلی گرم بر لیتر، غلظت فلز (X_2) برحسب میلی گرم بر لیتر، pH (X_3)، طول ستون شویش (X_4) برحسب سانتی متر و تعداد چرخه های انجام فرایند شویش (X_5) بودند که به عنوان عامل های اصلی (متغیرهای مستقل) در طراحی آزمایش ها ارزیابی شدند. لازم به ذکر است که چهار متغیر اول شامل عامل های کمی و تعداد چرخه های شویش به عنوان متغیر کیفی در نرم افزار معرفی شدند. هر یک از متغیرهای پاسخ برای درصد حذف رنگ (Y_1) و درصد حذف نیکل (Y_2) در قالب مدل وایزش چند جمله ای به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شدند.

متغیرها به صورت کدهای ± 1 و صفر مطابق طراحی مرکب مرکزی نمادگذاری شدند. جدول ۲ سطوح واقعی و کد شده متغیرها یا عامل های مورد نظر برای طراحی آزمایش حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) را نشان می دهد. در جدول ۳ آزمایش های طراحی شده برپایه روش

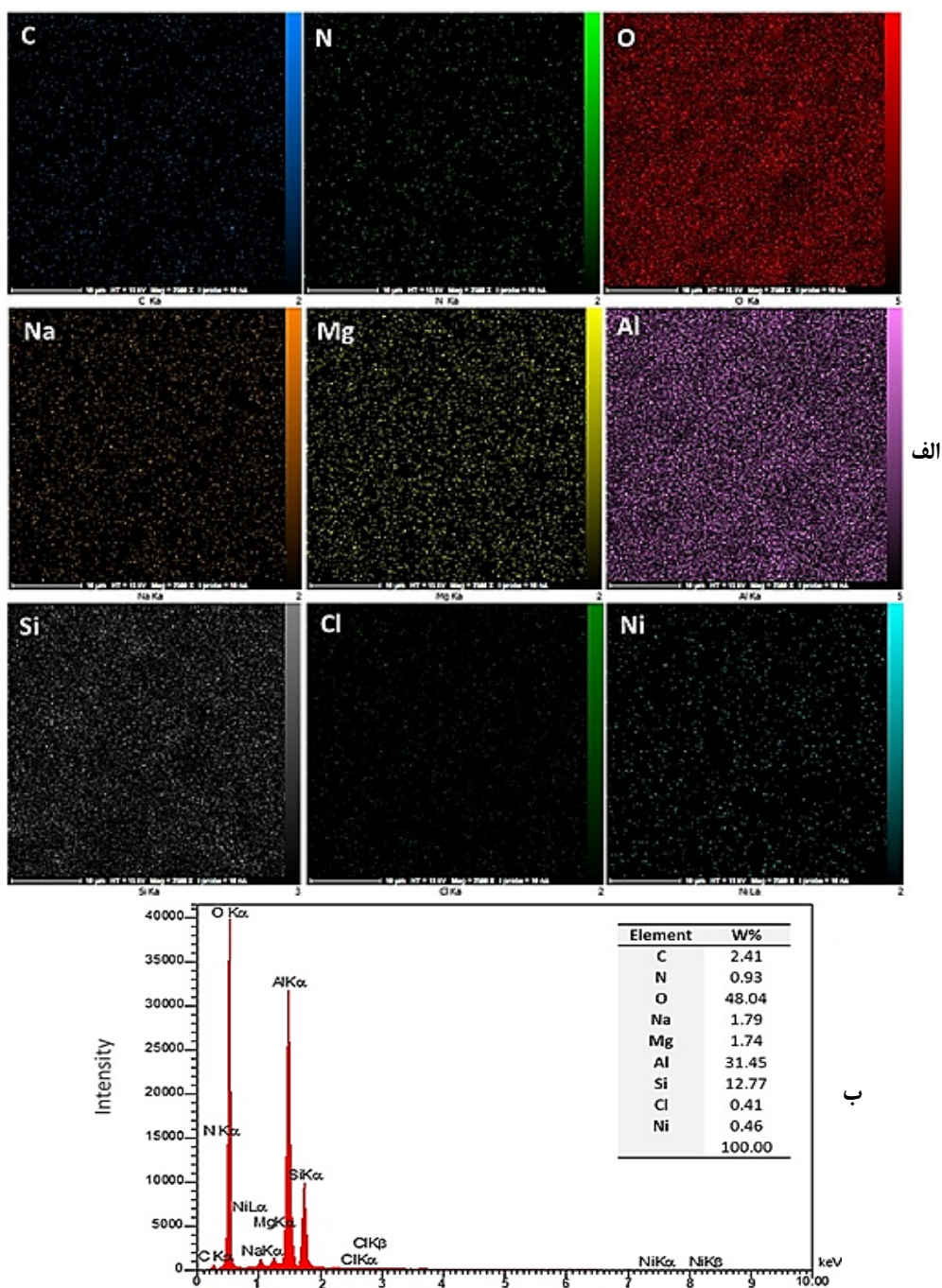
عناصر کربن (C)، نیتروژن (N) و کلر (Cl) پس از فرایند جذب رنگزای بازی نارنجی ۲ بر نانورس اصلاح شده به خوبی جذب رنگزا بر سطح جاذب را تأیید می‌کند. همچنین، جذب یون‌های نیکل (II) بر سطح جاذب نانورس اصلاح شده نیز با نمایان شدن عنصر Ni در طیف EDS و نقشه‌نگار عنصری نمونه تأیید شده است.

بهینه‌سازی فرایند حذف هم‌زمان در ستون شویش و اجرای طرح مرکب مرکزی

در این مطالعه از یکی از متداول‌ترین روش‌های طراحی آزمایش سطح پاسخ مبتنی بر طرح مرکب مرکزی (CCD) برای بهینه‌سازی فرایند حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) استفاده شد. پنج عامل مورد بررسی در فرایند حذف هم‌زمان آنالیت‌های مورد نظر شامل غلظت رنگ (۱۵-۵ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت فلز (۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۵ تا ۹)، طول ستون شویش (۵ تا ۱۵ سانتی‌متر) و تعداد چرخه‌های انجام فرایند شویش (۱ و ۲) هستند که برای طراحی انتخاب شدند. ۴۲ آزمایش برپایه طراحی مذکور در جدول ۳ انجام شد و نتیجه‌ها برحسب بازده حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) ارائه شده است.

و سطح ناهمواری دارد [۲۷] و بیانگر این است که جاذب می‌تواند با فرایند انتشار، مولکول‌های رنگزا را جذب کند. همچنین، در تصاویر FESEM جاذب نانومونتموریلونیت اصلاح شده پس از جذب رنگزا و فلز نیکل (II)، عدم یکنواختی سطح جاذب پس از جذب مشاهده می‌شود و نشان می‌دهد که ماهیت متخلخل نانورس اصلاح شده؛ پتانسیل جذب برای هر دو آنالیت رنگ و فلز را افزایش داده است [۲۷].

با روش EDS، ترکیب عنصری جاذب نانورس مونتموریلونیت اصلاح شده پس از انجام فرایند جذب رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II)، ارزیابی و مشخص شد [۲۸ و ۲۹]. طیف EDS نمونه به همراه نقشه‌نگاری عنصری از نمونه که چگونگی پراکندگی عناصر در بزرگنمایی بالا را نشان می‌دهد، در شکل ۳ ارائه شده است. در این شکل، جذب هم‌زمان مخلوط رنگ و نیکل (II) بر نانورس اصلاح شده به خوبی قابل مشاهده است. با توجه به طیف EDS و جدول حاوی درصد هر یک از عناصر که پیوسته شکل است؛ می‌توان دریافت که افزون بر عناصر اصلی تشکیل دهنده نانورس مونتموریلونیت شامل سیلیکون (Si)، اکسیژن (O) و آلومینیم (Al)، پیک‌های پدیدار شده برای



شکل ۳ نقشه‌نگار عنصری (الف) و طیف EDS نانورس اصلاح‌شده پس از جذب همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II)

جدول ۳ متغیرهای ورودی و پاسخ‌های مربوط بر پایه طراحی CCD

درصد حذف	غلظت نیکل (II)		تعداد چرخه‌های شویش (X ₅)	طول ستون شویش (cm) (X ₄)	pH (X ₃)	غلظت رنگ BO2 (mg l ⁻¹) (X ₁)	غلظت نیکل (II) (mg l ⁻¹) (X ₂)	آزمایش
	رنگ BO2	نیکل (II)						
۶۳	۸۵	۱	۱۰	۹	۱۰	۱۰	۱	
۴۳	۵۵	۱	۷	۶	۱۳	۱۳	۲	
۹۰	۷۵	۱	۱۰	۷	۵	۱۰	۳	
۸۰	۹۳	۲	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۴	
۷۳	۷۹	۲	۷	۶	۱۳	۱۳	۵	
۸۲	۹۰	۲	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۶	
۵۸	۶۶	۱	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۷	
۷۰	۹۰	۱	۱۰	۷	۱۰	۵	۸	
۴۸	۵۶	۱	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۹	
۹۵	۹۸	۲	۷	۸	۷	۷	۱۰	
۷۵	۹۱	۱	۱۳	۸	۱۳	۷	۱۱	
۶۶	۶۹	۲	۱۰	۵	۱۰	۱۰	۱۲	
۴۱	۶۱	۱	۱۰	۷	۱۵	۱۰	۱۳	
۴۸	۵۶	۱	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۱۴	
۸۵	۷۰	۱	۱۳	۶	۷	۱۳	۱۵	
۷۰	۸۴	۱	۱۳	۶	۱۳	۷	۱۶	
۸۰	۸۹	۱	۷	۶	۷	۷	۱۷	
۱۰۰	۱۰۰	۲	۱۳	۶	۷	۱۳	۱۸	
۵۷	۶۹	۲	۱۰	۷	۱۵	۱۰	۱۹	
۸۲	۹۰	۲	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۲۰	
۹۱	۱۰۰	۲	۱۰	۷	۱۰	۵	۲۱	
۱۰۰	۱۰۰	۲	۱۵	۷	۱۰	۱۰	۲۲	
۶۰	۷۱	۱	۱۰	۵	۱۰	۱۰	۲۳	
۹۲	۱۰۰	۱	۷	۸	۷	۷	۲۴	
۶۳	۷۸	۲	۷	۸	۱۳	۱۳	۲۵	
۵۷	۸۸	۲	۱۳	۶	۱۳	۷	۲۶	
۷۵	۹۰	۲	۱۳	۸	۱۳	۷	۲۷	
۹۷	۸۶	۱	۱۳	۸	۷	۱۳	۲۸	
۸۲	۹۰	۲	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۲۹	
۷۹	۸۵	۱	۱۵	۷	۱۰	۱۰	۳۰	
۹۰	۹۵	۲	۷	۶	۷	۷	۳۱	
۴۵	۶۲	۱	۵	۷	۱۰	۱۰	۳۲	

ادامه جدول ۳ متغیرهای ورودی و پاسخهای مربوط برپایه طراحی CCD

درصد حذف	غلظت نیکل (II)		تعداد چرخه‌های شویش (X ₅)	طول ستون شویش (cm) (X ₄)	pH (X ₃)	غلظت رنگ BO2 (mg l ⁻¹) (X ₁)	غلظت نیکل (II) (mg l ⁻¹) (X ₂)	آزمایش
	رنگ BO2	نیکل (II)						
۵۱	۶۴	۲	۵	۷	۱۰	۱۰	۳۳	
۱۰۰	۸۷	۲	۱۰	۷	۵	۱۰	۳۴	
۴۱	۵۰	۱	۱۰	۷	۱۰	۱۵	۳۵	
۶۸	۹۰	۲	۱۰	۹	۱۰	۱۰	۳۶	
۸۴	۷۹	۲	۱۳	۸	۷	۱۳	۳۷	
۵۸	۶۶	۱	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۳۸	
۴۰	۵۲	۱	۷	۸	۱۳	۱۳	۳۹	
۸۰	۹۳	۲	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۴۰	
۸۰	۷۶	۲	۱۰	۷	۱۰	۱۵	۴۱	
۵۴	۶۲	۱	۱۰	۷	۱۰	۱۰	۴۲	

ارایه مدل مناسب و اعتبارسنجی آن

در معادله ۳، Y₁ پاسخ درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲، ۷۱/۲۶+ مقدار عددی ثابت معادله، X₁ مربوط به متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و ۱۳/۹۰- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₂ مربوط به متغیر غلظت نیکل (II) و ۴/۲۳- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₃ مربوط به متغیر pH و ۱/۲۳+ مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₄ مربوط به متغیر طول ستون شویش و ۷/۵۱+ مقدار عددی ضریب ثابت آن و X₅ مربوط به متغیر تعداد سیکل‌های شویش و ۷/۶۰+ مقدار عددی ضریب ثابت آن است.

در معادله ۴، Y₂ پاسخ درصد حذف فلز نیکل (II)، ۷۹/۲۹+ مقدار عددی ثابت معادله، X₁ مربوط به متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و ۵/۶۰- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₂ مربوط به متغیر غلظت نیکل (II) و ۸/۸۷- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₃ مربوط به متغیر pH و ۳/۱۲+ مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₄ مربوط به متغیر طول ستون شویش و ۵/۱۳+ مقدار عددی ضریب ثابت آن و X₅ مربوط به متغیر تعداد سیکل‌های شویش و ۷/۲۹+ مقدار عددی ضریب ثابت آن است.

در روش CCD می‌توان با داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده، مدل‌سازی ریاضی را انجام داد. در این روش یک معادله چند جمله‌ای ارتباط بین پاسخ و متغیرها را برقرار می‌کند. بنابراین، با توجه به نتیجه‌ها و پیشنهاد نرم‌افزار، با انجام تحلیل وایزشی، داده‌های حذف همزمان با معادله‌های چند جمله‌ای مقایسه شد و معادله‌های ۳ و ۴ به دست آمد که مدل‌های چند جمله‌ای برای پیش‌بینی بازده حذف به دست آمده برای هر یک از آنالیت‌ها در فرایند حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) در سامانه شویش پیوسته را ارایه می‌دهند.

$$Y_1 = + 71.26 - 13.90 X_1 - 4.23 X_2 + 1.23 X_3 + 7.51 X_4 + 7.60 X_5$$

$$(R^2 = 0.73) \quad (3)$$

$$Y_2 = + 79.29 - 5.60 X_1 - 8.87 X_2 + 3.12 X_3 + 5.13 X_4 + 7.29 X_5$$

$$(R^2 = 0.66) \quad (4)$$

تحلیل وردایی (ANOVA)

میانگین مربع‌های مربوط به مدل و خطا) دارای بالاترین تأثیر بوده و در سطح اطمینان ۹۵ درصد، معنی‌دار است، متغیر pH با مقدار F پایین، تأثیر کمتری را از خود نشان می‌دهد و ضعف بر برآزش مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵٪ بی‌معنی است. متغیر طول ستون با توجه به مقدار F برای آن تأثیری بیشتری نسبت به متغیرهای غلظت نیکل و pH دارد. متغیر تعداد شویش با توجه به مقدار F برابر با ۲۴/۰۴ و مقدار P در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار است.

برای ارزیابی اعتبار مدل‌ها تحلیل وردایی انجام شد. نتیجه‌های تحلیل وردایی برای پاسخ درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. معنی‌داری هر عامل با مقدارهای F و P تعیین شده است. مقدارهای P کوچکتر و F بزرگتر بیانگر معنی‌داری بیشتر هستند. برپایه جدول ۴ و نتیجه‌های تحلیل وردایی، حذف رنگزای در سطح اطمینان ۹۵ درصد ($P < 0.05$) معنی‌دار است. متغیر غلظت رنگ با بالاترین مقدار F (نسبت

جدول ۴ نتیجه‌های تحلیل وردایی در مدل پیش‌بینی‌کننده بازده حذف رنگزای بازی نارنجی ۲

منبع	مقدار F	P-احتمال	مجموع مربعات	درجه آزادی
مدل	۱۹,۵۲	> 0.0001	۹۸۴۱,۱۲	۵
غلظت رنگ	۵۲,۹۳	> 0.0001	۵۳۳۵,۵۸	۱
غلظت نیکل (II)	۴,۹۰	۰,۰۳۳۴	۴۹۳,۴۸	۱
pH	۰,۳۴	۰,۵۶۴۸	۳۴,۰۳	۱
طول ستون شویش	۱۵,۴۳	۰,۰۰۰۴	۱۵۵۵,۱۵	۱
تعداد چرخه‌های شویش	۲۴,۰۴	> 0.0001	۲۴۲۲,۸۸	۱
باقی‌مانده خطا*	-	-	۶۰۵۱,۸۸	۳۷
نبود برآزش**	۰,۶۹	۰,۷۴۴۵	۱۵۰۷,۷۸	۱۲

* Residual error

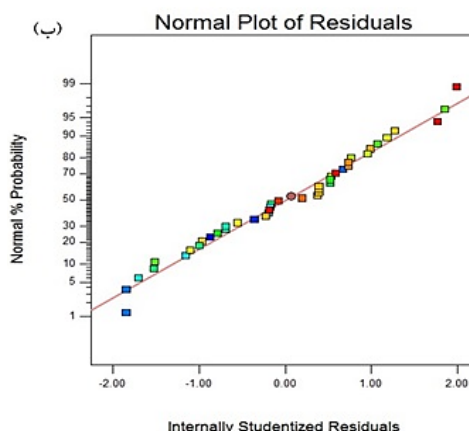
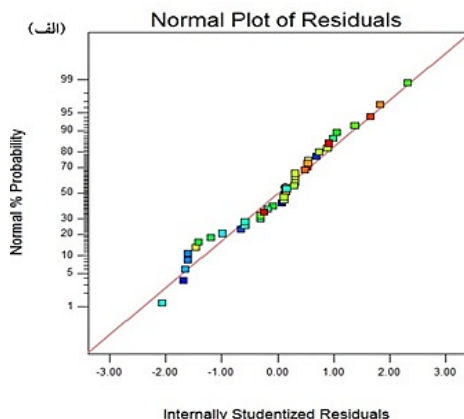
** Lack-of-fit

جدول ۵ نتیجه‌های تحلیل وردایی و متغیرها در مدل پیش‌بینی‌کننده بازده حذف فلز نیکل (II)

منبع	مقدار F	P مقدار	مجموع مربعات	درجه آزادی
مدل	۱۵,۶۸	> 0.0001	۶۲۱۵,۶۰	۵
غلظت رنگ	۱۰,۹۴	۰,۰۰۲۱	۸۶۷,۲۱	۱
غلظت نیکل (II)	۲۷,۳۹	> 0.0001	۲۱۷۲,۰۷	۱
pH	۲,۷۸	۰,۱۰۴۱	۲۲۰,۵۰	۱
طول ستون شویش	۹,۱۶	۰,۰۰۴۵	۷۲۶,۴۰	۱
تعداد چرخه‌های شویش	۲۸,۱۱	> 0.0001	۲۲۳۹,۴۳	۱
باقی‌مانده خطا	-	-	۵۰۸۴,۴۰	۳۷
نبود برآزش	۰,۴۹	۰,۸۹۹۶	۹۷۲,۸۰	۱۲

داده‌های آزمایشگاهی است. لازم به ذکر است که مقدار R^2 نشان‌دهنده درصدی از وردایی پاسخ است که از وردایی متغیرهای مستقل ناشی می‌شود. برای مدل‌های به‌دست‌آمده (معادله‌های ۲ و ۳)، مقدار R^2 برای پاسخ‌های درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) به ترتیب برابر با ۰/۷۳ و ۰/۶۶ است. افزون‌براین، مقدار R^2 تعدیل‌یافته (R^2_{adj}) نیز برای هر دو پاسخ حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) به ترتیب برابر با ۰/۷۰ و ۰/۶۴ به‌دست آمد که نشان‌دهنده همخوانی خوب مدل با داده‌های تجربی است. تحلیل مقدار باقی‌مانده‌ها برای اطمینان از کفایت مدل لازم است. نمودارهای مربوط در شکل ۴ نشان داده شده است.

برپایه جدول ۵، از نظر آماری برای مدل، حذف فلز نیکل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار است. معنی‌دار نبودن مقدار ضعف بر برازش ($p > 0.05$) نشان‌دهنده برازش خوب مدل پیش‌بینی شده است. متغیر غلظت نیکل (II) با مقدار F برابر ۲۷/۳۹ و مقدار P کمتر از ۰/۰۰۰۱ دارای تأثیر بوده در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. همچنین، متغیر تعداد شویش با توجه به مقدار F برابر با ۲۸/۱۱ و مقدار P کمتر از ۰/۰۰۰۱ معنی‌دار است. متغیر طول ستون شویش نیز با توجه به مقدار F برای آن، تأثیر کمتری نسبت به متغیرهای غلظت نیکل و تعداد چرخه‌های شویش دارد. مقایسه مدل با داده‌های تجربی با ضریب R^2 نیز قابل تشخیص است. به عبارت دیگر، مقدارهای بالای R^2 نشان‌دهنده همخوانی خوب مدل با



شکل ۴ تحلیل باقی‌مانده‌ها با توجه به پاسخ به‌دست‌آمده از درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ (الف) و نیکل (II) (ب)

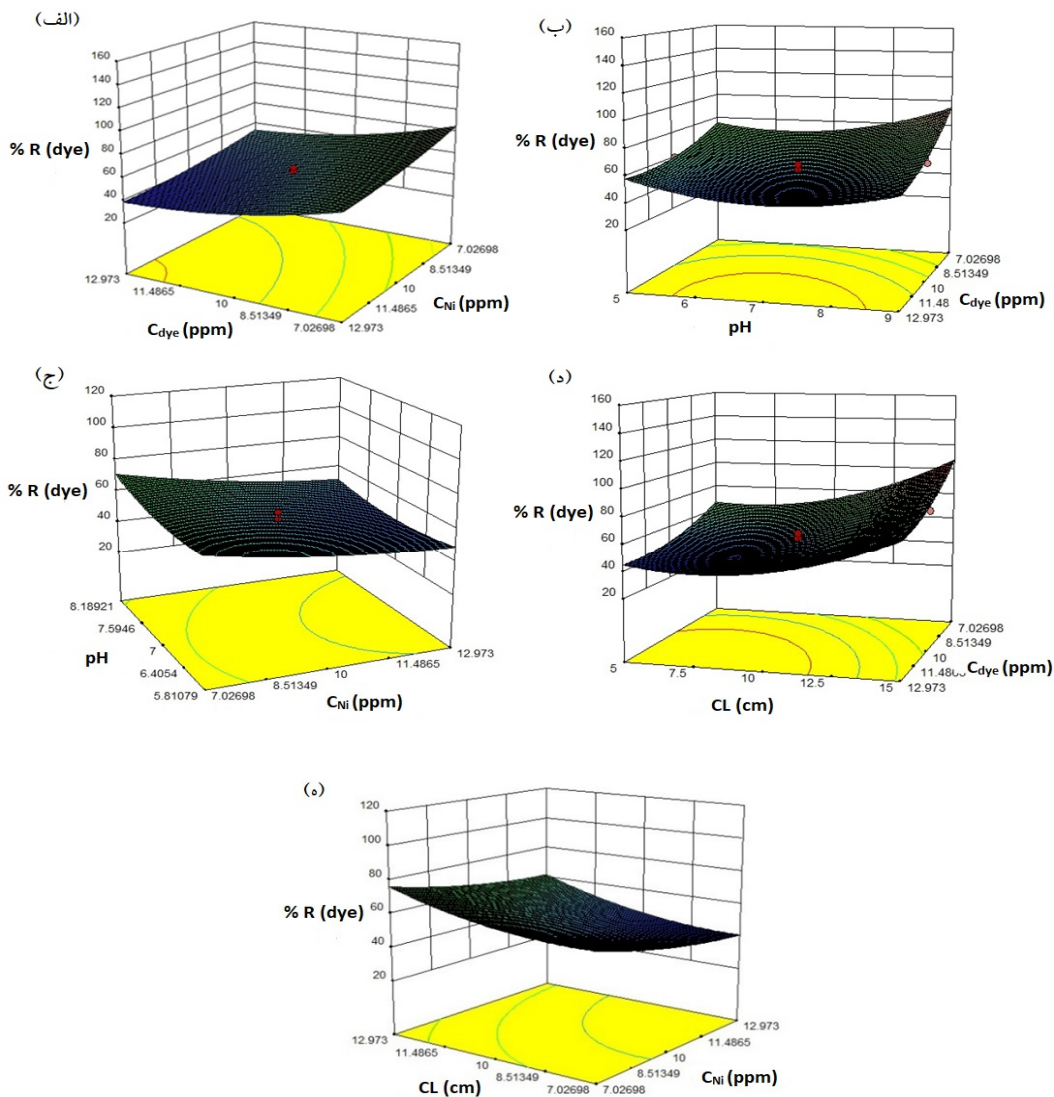
(سطح مرکزی) برای درک دقیق اثرات مستقیم و برهم‌کنشی متغیرها بسیار مؤثراند. نتیجه‌های تحلیل وردایی و نمودارهای سطح پاسخ نشان می‌دهد که اثراتی که مقدار P آن‌ها کمتر از ۰/۰۵ باشد، معنی‌دار هستند و از روی سطوح می‌توان تشخیص داد که کدام عوامل در حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni(II) نسبت به هم برهم‌کنش شدیدتری دارند. با توجه به مدل، می‌توان دریافت که افزایش

بررسی تأثیر عامل‌های مؤثر بر فرایند حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) با نمودارهای سطح پاسخ سطوح سه‌بعدی (۳D) توضیحات نموداری معادله وایزش برای بهینه‌سازی شرایط حذف همزمان آنالیت‌ها را ارائه می‌دهد و مفیدترین ابزار برای تحلیل هر متغیر و تغییر پاسخ هستند. نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ به‌عنوان تابعی از دو متغیر با ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرها در سطوح ثابت

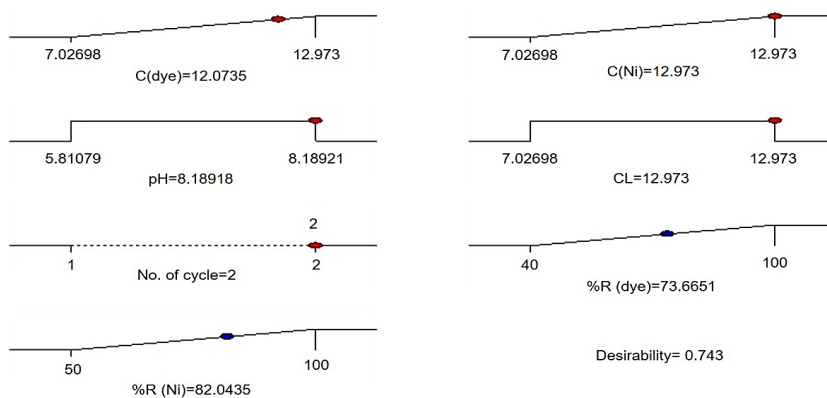
نارنجی ۲ به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. با افزایش طول ستون جداسازی و در پی آن، افزایش تعداد گوی‌های جاذب‌اندود در ستون شیشه‌ای جذب، مکان‌های فعال جذب برای جذب مولکول‌های رنگزا بر جاذب افزایش می‌یابد که موجب افزایش بازده حذف می‌شود. با بررسی اثر هم‌زمان غلظت نیکل (II) و افزایش طول ستون شویش (شکل ۵-۵) می‌توان مشاهده کرد که افزایش بازده حذف با افزایش غلظت نیکل (II) با شیب ملایم‌تری رخ داده است.

بهینه‌سازی هم‌زمان چند پاسخ با استفاده از تابع مطلوب‌بودن تابع مطلوبیت رایج‌ترین روش برای مواردی است که در آن‌ها چند پاسخ متفاوت وجود دارد و لازم است شرایط به‌گونه‌ای انتخاب شود که هم‌زمان همه پاسخ‌ها بهینه شوند. مقدار مطلوب‌بودن به دست آمده از فرایند بهینه‌سازی نشان‌دهنده مدل تجربی و شرایط مورد نظر است و کستره آن از صفر تا یک است که هر چه به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده نزدیکی پاسخ به مقدار ایده‌آل و مناسب بودن فرایند بهینه‌سازی است. هدف اصلی این مطالعه پیدا کردن شرایط بهینه متغیرهای درگیر در فرایند برای به بیشینه‌رساندن کارایی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) با مدل‌های ریاضی است. با توجه به توضیحات، بیشینه بازده حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni(II) با جاذب نانورس اصلاح‌شده در سامانه شویش پیوسته به ترتیب ۷۳/۶۶٪ و ۸۲/۰۴٪ در شرایط غلظت رنگ mg l^{-1} ۱۲/۰۷، غلظت یون فلز mg l^{-1} ۱۲/۹۷، pH برابر ۸/۱۸، طول ستون شویش ۱۲/۹۷ cm و اجرای ۲ چرخه شویش با مقدار مطلوب‌بودن ۰/۷۴۳ است که در شکل ۶ نشان داده شده است. نمودار مطلوب‌بودن سطح‌پاسخ و همچنین، نمودارهای دو بعدی کانتور (contour) مربوط به مقدار کارایی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) در شکل ۷ ارایه شده است.

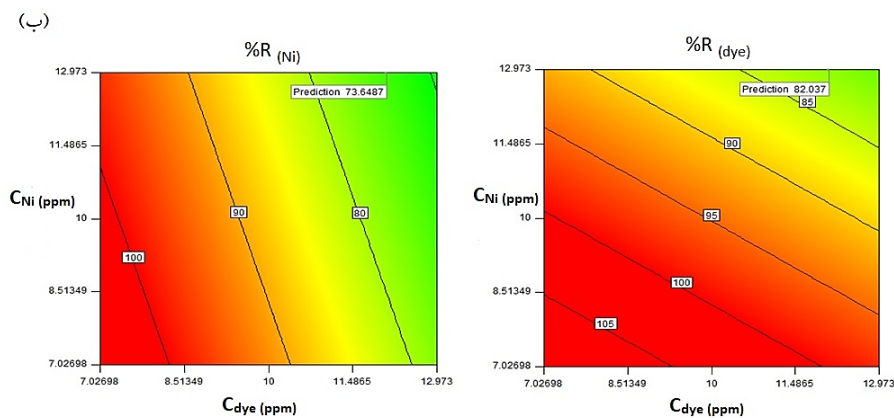
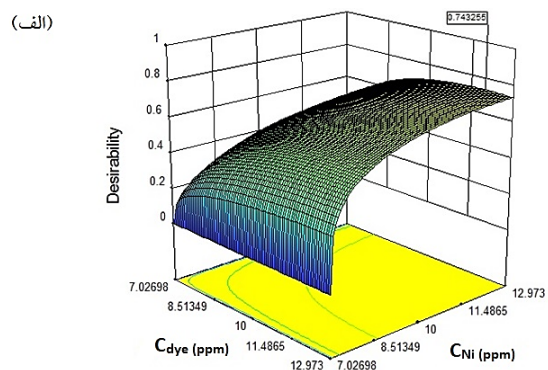
غلظت رنگزا و Ni (II) اثر منفی بر بازده حذف دارد. به عبارت دیگر، درصد حذف رنگ با مقدار هر دو متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و غلظت Ni (II) رابطه معکوس دارد. زمانی که غلظت هر دو آنالیت در بالاترین سطح است؛ کمترین حذف صورت می‌گیرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمانی که در نمودار سطح‌پاسخ شکل ۶-الف به صورت قطری در سطح نمودار حرکت کنیم، با یک شیب از بازده ۴۰٪ به حدود ۸۰٪ می‌رسیم که دلیل این روند هم‌زمان بودن فرایند حذف آنالیت‌ها است، چرا که نقش رقابتی بین دو آنالیت برای جذب بر جاذب نانورس اصلاح‌شده با اهمیت است و در زمان غلظت بیشینه، توان ظرفیت جذب جاذب کاهش می‌یابد ولی با کاهش غلظت یکی از آنالیت‌ها به‌عنوان متغیر، ظرفیت جذب جاذب بیشینه می‌شود. با توجه به شکل ۵-ب با حرکت بر نمودار سطح‌پاسخ به سمت pHهای بازی، درصد حذف رنگزا تا حدودی افزایش می‌یابد و این افزایش به دلیل توان بالای کارایی جاذب اصلاح‌شده در حالت قلیایی است. به‌طوری که با افزایش ویژگی بازی و افزایش یون‌های OH^- ، برهم‌کنش الکترواستاتیک میان نانوجاذب مونتموریلونیت اصلاح‌شده و گونه رنگزای بازی قوی‌تر و موجب افزایش بازده حذف می‌شود. به‌طور کلی، بالاترین منطقه حذف رنگ در pHهای قلیایی و در کمترین غلظت رنگزا است. این نتیجه برای حذف غلظت نیکل (II) نیز قابل مشاهده است (شکل ۵-ج). با توجه به نمودار می‌توان دریافت که بازده حذف نیکل در pHهای بالاتر نیز افزایش یافته است، ولی در مقایسه با رنگزا، این افزایش با شیب ملایم‌تر و درصد حذف کمتری اتفاق می‌افتد. به بیان دیگر، می‌توان گفت که در حذف هم‌زمان رنگزا و نیکل (II) در ستون شویش، در رقابت بین مولکول‌های با بار مثبت برای جذب بر سطح جاذب، مولکول‌های رنگ سریع‌تر مکان‌های جذب را اشغال کرده‌اند. همان‌طور که در نمودار سطح‌پاسخ شکل ۵-د مشاهده می‌شود، با افزایش طول ستون بازده حذف رنگزای بازی



شکل ۵ نمودارهای سطح پاسخ تأثیر متغیرهای مستقل بر حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II): غلظت رنگزا در مقابل غلظت Ni(II) (الف)، غلظت رنگزا در مقابل pH (ب)، غلظت Ni(II) در مقابل pH (ج)، غلظت رنگزا در مقابل طول ستون شویش (د) و غلظت Ni(II) در مقابل طول ستون شویش (ه)



شکل ۶ نمودارهای مطلوب بودن برای بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II)



شکل ۷ نمودارهای مطلوب بودن سطح پاسخ (سه بعدی) (الف) و طرح کانتور (دو بعدی) (ب) برای بررسی مقدار کارایی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) در سامانه پیوسته برای نشان دادن اثر متقابل غلظت رنگزا در مقابل غلظت Ni (II)

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرایند حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) با استفاده از نانوجاذب مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده در سامانه پیوسته با به‌کارگیری و طراحی یک ستون شویس با کارکرد پیوسته بررسی شد. با به‌کارگیری طراحی آزمایش به شیوه سطح‌پاسخ (RSM) و با اجرای طرح مرکب مرکزی (CCD)، ۴۲ آزمایش با در نظر گرفتن پنج عامل مؤثر بر بازده حذف شامل غلظت رنگزا، غلظت نیکل (II)، pH، طول ستون شویس و تعداد چرخه‌های انجام فرایند شویس به‌عنوان متغیرهای مستقل، طراحی شد. نتیجه‌ها با تحلیل وردایی (ANOVA)، مدل‌سازی و رسم نمودارهای سطح‌پاسخ ارزیابی شدند. مدل‌های به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی بازده حذف هر یک از آنالیت‌ها در فرایند حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) در سامانه پیوسته مقدارهای بالای R^2 را نشان داد که بیانگر همخوانی خوب مدل با داده‌های آزمایشگاهی و کارایی مفید روش سطح‌پاسخ در بهینه‌سازی فرایند جذب هم‌زمان آنالیت‌ها بر جاذب است. با توجه به مدل‌های ارایه‌شده و نمودارهای سطح‌پاسخ، مشاهده شد که درصد حذف رنگ با مقدار هر دو متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و غلظت (II) نیکل رابطه معکوس دارد. همچنین، افزایش pH، طول ستون شویس و افزایش دفعات شویس با بازده حذف آلاینده‌ها نسبت مستقیم دارد. افزون‌بر آن، با افزایش طول ستون، بازده حذف رنگزای بازی

نارنجی ۲ افزایش می‌یابد. بازده حذف نیکل در pHهای بالاتر نیز افزایش یافته است، ولی در مقایسه با رنگزا، این افزایش با شیب ملایم‌تر و درصد حذف کمتری اتفاق می‌افتد. با توجه به نتیجه‌ها، مقدار بهینه برای پنج متغیر غلظت رنگ، غلظت فلز، pH، طول ستون شویس و تعداد چرخه‌های انجام فرایند شویس به ترتیب برابر با 12.07 mg l^{-1} ، 12.97 mg l^{-1} ، 8.18 cm و ۲ بار شویس بود. بیشینه بازده حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و (II) Ni با جاذب نانورس اصلاح‌شده با شرایط بهینه عامل‌ها به ترتیب برابر با 73.66% و 82.04% بوده و مقدار مطلوب بودن در فرایند بهینه‌سازی 0.743 به‌دست آمد.

برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، فرایند حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) در سامانه شویس پیوسته با به‌کارگیری نانوجاذب مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده می‌تواند به‌طور مؤثری برای جذب آلاینده‌ها در محیط‌های آبی کارآمد باشد و در نهایت اجرای صنعتی و تلفیق آن با سایر روش‌های تصفیه آب برای بازگردانی به چرخه تولید پیشنهاد می‌شود.

سپاسگزاری

این پژوهش با مساعدت و همکاری شرکت میکس نسج تهران صورت گرفته است و بدین وسیله از این شرکت قدردانی می‌شود. همچنین، از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Gamoudi, S.; Srasra, E.; J. Mol. Struct. 1193, 522-531, 2019.
- [2] Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A.; El Harfi, A.; Heliyon 5, e02711 2019.
- [3] Pimol, P.; Khanidtha, M.; Prasert, P.; J. Environ. Sci. 20, 760-768, 2008.
- [4] Salleh, M.A.M.; Mahmoud, D.K.; Karim, W.A.W.A.; Idris, A.; Desalination 280, 1-13, 2011.
- [5] Vieira, R.M.; Vilela, P.B.; Becegato, V.A.; Paulino, A.T.; J. Environ. Chem. Eng. 6, 2713-2723, 2018.

- [6] Hisada, M.; Tomizawa, Y.; Kawase, Y.; J. Environ. Chem. Eng. 7, 103157, 2019.
- [7] Hajiaghababaei, L.; Abozari, S.; Badiei, A.; Zarabadi Poor, P.; Dehghan Abkenar, S.; Ganjali, M.R.; Mohammadi Ziarani, G.; Iran. J. Chem. Chem. Eng. 36, 97-108, 2017.
- [8] Gunatilake, S.; Methods 1, 14, 2015.
- [9] Li, F.; Huang, J.; Xia, Q.; Lou, M.; Yang, B.; Tian, Q.; Liu, Y.; Sep. Purif. Technol. 195, 83-91, 2018.
- [10] Rodrigues Pires da Silva, J.; Merçon, F.; Guimarães Costa, C.M.; Radoman Benjo, D.; Desalin. Water Treat. 57, 19466-19474, 2016.
- [11] Shen, C.; Pan, Y.; Wu, D.; Liu, Y.; Ma, C.; Li, F.; Ma, H.; Zhang, Y.; Chem. Eng. J. 374, 904-913, 2019.
- [12] Hassan, M.M.; Carr, C.M.; Chemosphere 209, 201-219, 2018.
- [13] Yagub, M.T.; Sen, T.K.; Afroze, S.; Ang, H.M.; Adv. Colloid Interface Sci. 209, 172-184, 2014.
- [14] Adeyemo, A.A.; Adeoye, I.O.; Bello, O.S.; Appl. Water Sci. 7, 543-568, 2017.
- [15] Uddin, F.; Metall. Mater. Trans. A 39, 2804-2814, 2008.
- [16] Mukherjee, S.; "The Science of Clays", Springer, Dordrecht, 2013.
- [17] Uddin, M.K.; Chem. Eng. J. 308, 438-462, 2017.
- [18] Murray, H.H.; Appl. Clay Sci. 17, 207-221, 2000.
- [19] Kausar, A.; Iqbal, M.; Javed, A.; Aftab, K.; Bhatti, H.N.; Nouren, S.; J. Mol. Liq. 256, 395-407, 2018.
- [20] Mahvi, A.H.; Dalvand, A.; Water Qual. Res. J. 55, 132-144, 2020.
- [21] Almeida, C.; Debacher, N.; Downs, A.; Cottet, L.; Mello, C.; J. Colloid Interface Sci. 332, 46-53, 2009.
- [22] Xu, D.; Zhou, X.; Wang, X.; Appl. Clay Sci. 39, 133-141, 2008.
- [23] Bezerra, M.A.; Santelli, R.E.; Oliveira, E.P.; Villar, L.S.; Escalera, L.A.; Talanta 76, 965-977, 2008.
- [24] Chelladurai, S.J.S.; Murugan, K.; Ray, A.P.; Upadhyaya, M.; Narasimharaj, V.; Mater. Today: Proc. 37, 1301-1304, 2021.
- [25] Karimifard, S.; Moghaddam, M.R.A.; Sci. Total Environ. 640, 772-797, 2018.
- [26] Nair, A.T.; Makwana, A.R.; Ahammed, M.M.; Water Sci. Technol. 69, 464-478, 2014.
- [27] Geroeeyan, A.; Niazi, A.; Konoz, E.; Water Sci. Technol. 83, 2271- 2286, 2021.
- [28] Batista, A.; Melo, V.; Gilkes, R.; Appl. Clay Sci. 135, 447-456, 2017.
- [29] Rao, R.A.K.; Kashifuddin, M.; Arabian J. Chem. 9, S1233-S1241, 2016.

Investigation of simultaneous removal of Basic Orange 2 dye and Ni (II) from aqueous solutions by modified nanoclay in a continuous washing system using response surface methodology (RSM)

A. Geroeeyan¹, A. Niazi^{2,*}, E. Konoz³

1. PhD Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.
2. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In the present study, the removal of Basic Orange 2 (BO2) dye and Ni (II) from aqueous solutions was studied using modified montmorillonite nanoclay (MMT). To characterize the adsorbent, FESEM and EDS-Mapping analyses were performed. The removal of pollutants was investigated through the designing and fabrication of a continuous washing system. The effect of important variables influencing the process such as concentration of the dye and Ni (II), pH, length of column, and the number of washing cycles was evaluated. Response surface methodology (RSM) using central composite design (CCD) was applied to study the influence of experimental factors on the simultaneous removal of BO2 dye and Ni (II) in the continuous system. The interaction of the variables were scrutinized through response surface curves. According to RSM results and optimization of simultaneous removal of BO2 dye and Ni (II) using desirability function, the optimal values for the five variables of dye concentration, Ni (II) concentration, pH, length of column, and number of washing cycles were found as 12.07 mg l⁻¹, 12.97 mg l⁻¹, 8.18, 12.97 cm, and 2, respectively. The results of the removal of BO2 dye and Ni (II) in the continuous washing system using modified montmorillonite nanoclay showed that this method could be efficient for the adsorption of pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Montmorillonite nanoclay, Basic Orange 2, Ni (II), Response surface methodology, Continuous washing system.