

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر حذف آلاینده رنگزای نارنجی اسیدی ۷ توسط نانو ذرات مگنتیت با به کارگیری روش مدل‌سازی رویه‌ی پاسخ و استفاده از نرم‌افزار مینی تب ۱۶^۱

عزت‌اله مظفری^۲

امین ساکی^{۳*}

Amin.saki@yahoo.com

عارف فقیهی^۴

سیاوش فتحی‌نیا^۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۰۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: صنایع نساجی و رنگ‌رزی، از بزرگترین مصرف‌کنندگان آب آشامیدنی به شمار می‌روند. از این‌رو مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند در این صنایع تولید می‌شود. در صورتی که این پساب‌های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می‌توانند به طرق مختلف اکوسیستم آبی را به طور نامطلوبی تحت تاثیر قرار دهند. پس باید راه‌کارهایی برای تصفیه و استفاده مجدد از آن‌ها اتخاذ نمود. این تحقیق، با هدف حذف ماده‌ی رنگزای نارنجی اسیدی ۷ از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات مگنتیت، انجام گرفت. **روش بررسی:** ابتدا نانو ذرات مگنتیت با یک روش مکانیکی توسط آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای تولید گردید، سپس مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن توسط تصویر SEM، آنالیزهای XRF، شیمی تر و XRD تعیین شد. بهینه‌سازی فرآیند فنتون هتروژن، از طریق مدل‌سازی رویه‌ی پاسخ و نرم‌افزار Minitab 16 انجام شد. پارامترهای غلظت اولیه ماده رنگ‌زا (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت اولیه کاتالیست (۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷ و ۰/۸ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید (۵، ۶/۷۵، ۸/۵۰، ۱۰/۲۵ و ۱۲ میلی‌مول بر لیتر) و زمان انجام فرآیند (۸، ۱۰، ۲۴، ۳۲ و ۴۰ دقیقه) به عنوان عوامل و سطوح در مدل‌سازی رویه‌ی پاسخ انتخاب شدند. **یافته‌ها:** ابعاد نانو ذرات مگنتیت تهیه شده کمتر از ۵۰ نانومتر مشخص گردید. مقدار مگنتیت (Fe_3O_4) و هماتیت (Fe_2O_3) به ترتیب ۶۸/۲۱ و ۲۲/۳۱ اندازه‌گیری شد. شرایط بهینه برای پارامترهای غلظت اولیه ماده رنگ‌زا (X_1)، غلظت اولیه کاتالیست (X_2)، غلظت اولیه

1- Minitab 16

۱- استادیار گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۲- (مسئول مکاتبات): کارشناسی ارشد مهندسی فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۴- دکتری مهندسی فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران.

۵- کارشناسی ارشد مهندسی فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

هیدروژن پراکسید (X_3) و زمان انجام فرآیند (X_4) به ترتیب برابر 10 mg/L ، 0.7 g/L ، $10/25 \text{ mmol/L}$ ، 32 min به دست آمد. برای این فرآیند مدل پایین حاصل گردید که آنالیز واریانس برای این مدل ضریب همبستگی بالایی را نشان داد ($R^2=0.897$) و $(\text{Adjusted-}R^2=0.945)$.

بحث و نتیجه‌گیری: نانو ذرات مگنتیت تهیه شده به روش مکانیکی، می‌تواند به عنوان یک کاتالیست مناسب و کم هزینه، در شرایط بهینه ماده‌ی رنگ‌زای نارنجی اسیدی ۷ را با واکنش جذب سطحی و کارایی برابر ۱۰۰٪ از محلول‌های آبی حذف کند.

واژه‌های کلیدی: فنتون هتروژن، نانو ذرات مگنتیت، آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای، سنگ آهن، نارنجی اسیدی ۷.

Optimization of the parameters affecting the removal of Acid Orange 7 using magnetite nanoparticles via response surface modeling method and Minitab 16 software

Ezatolah Mozafari¹

Amin Saki^{2*}

Amin.saki@yahoo.com

Aref Faghihi³

Siavash Fathinia⁴

Abstract

Background and Objective: Textile and dyeing industry are the largest consumers of drinking water. Therefore, colored wastewaters that generated by the textile and dyeing industry, if discharged into the environment without treatment, can adversely affect aquatic ecosystems. In this study, magnetite nanoparticles are used to remove the dye (Acid Orange 7) from aqueous solution.

Method: The magnetite nanoparticles were produced by a mechanical method using a planetary ball milling, and then the related physical properties were obtained and the chemical analysis was done by XRF, XRD and SEM images. The Heterogeneous Fenton process optimization was performance by response surface modeling with the help of Minitab16 software. The parameters of the initial concentration of the dye (5, 10, 15, 20 and 25 mg/L), the initial concentration of catalyst (0.4, 0.5, 0.6, 0.7 and 0.8 g/L), the initial concentration of hydrogen peroxide (5, 6.75, 8.50, 10.25, 12 mmol/L) and time of the process (8, 10, 24, 32 and 40 minutes) were selected as the factors involved in response surface modeling procedure.

Findings: Dimensions of magnetite nanoparticles were determined as less than 50 nm. The amounts of magnetite (Fe₃O₄) and hematite (Fe₂O₃) were measured to be 21/68 and 31/22 respectively. Conditions for the initial concentration of the dye (X₁), the initial concentration of catalyst (X₂), the initial concentration of hydrogen peroxide (X₃) and the process time (X₄) were obtained as 10 mg / L, 0.7 g / L, 10.25mmol / L, 32 min respectively. ANOVA high correlation coefficients for the proposed model was also obtained (adjusted-R²=0.945 and R²=0.897).

Conclusion: In optimal conditions, the removal efficiency of the dye (Acid Orange 7) by magnetite nanoparticles is 100%.

Keywords: Heterogeneous Fenton, magnetite nanoparticles, planetary ball mill, iron ore, Acid Orange7.

1- Assistant Professor of Mine Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

2- MSc of Mineral Processing Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.* (Corresponding Author)

3-PhD of Mineral Processing Engineering, Faculty of Engineering, Islamic Azad University South Tehran, Tehran, Iran.

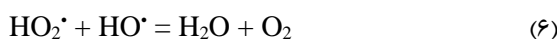
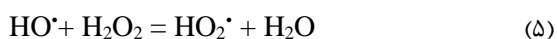
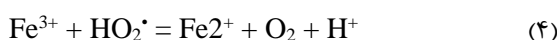
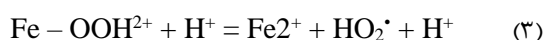
4-MSc of Mineral Processing Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

مقدمه

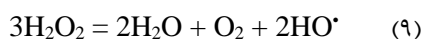
در چند دهه‌ی اخیر تولید جهانی و استفاده از ترکیبات شیمیایی به طور قابل توجهی افزایش یافته است، به گونه‌ای که هزاران ترکیب شیمیایی وارد محیط زیست شده و سبب آلودگی آن می‌گردد (۱). به منظور جلوگیری از آلودگی آب و محیط زیست به وسیله‌ی پساب‌های حاوی مواد آلاینده باید راه-کارهایی برای تصفیه و استفاده مجدد از آن‌ها اتخاذ نمود. آب رودخانه‌ها، چاه‌ها، دریاچه‌ها و حتی آب ناشی از ذوب شدن یخ-ها و برف‌ها دارای آلاینده‌های صنعتی می‌باشد که جدا کردن آن‌ها نیاز به فناوری‌های پیچیده و گران قیمتی نظیر اسمز معکوس دارد که استفاده از آن در مقیاس‌های بزرگ برای تصفیه حجم بالای آب، برای دولت‌ها مقرون به صرفه نیست (۳) و (۲). صنایع نساجی و رنگ‌رزی یکی از بزرگترین مصرف-کنندگان آب به شمار می‌روند، از این رو مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند در این صنایع تولید می‌شود (۴). وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فتوسنتز گیاهان را کاهش می‌دهد و به علت سمی بودن این ترکیبات باعث مرگ و میر موجودات آبی شده و نهایتاً رودخانه‌ها و جویبارهایی که محل جاری شدن این پساب‌ها در آن‌ها هستند در طولانی مدت به باتلاق تبدیل می‌گردند (۵). بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی قبل از تخلیه آن‌ها به محیط زیست امری ضروری می‌باشد.

ابداع و استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) تحول عظیمی در حذف آلاینده‌های محیط زیست به وجود آورده‌اند (۶). مفهوم فرآیند اکسایش پیشرفته اولین بار در سال ۱۹۸۷ توسط آقای گلیر^۲ و همکارانش به کار برده شد (۷). اگرچه فرآیندهای اکسایش پیشرفته به گروه‌های متعددی تقسیم می‌شوند ولی ویژگی مشابه همه‌ی آن‌ها تولید رادیکال-های بسیار فعال هیدروکسیل می‌باشد. رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید کننده‌های بسیار فعالی هستند که با ثابت سرعت بالا به ترکیبات آلی حمله نموده و در نهایت موجب تخریب مواد آلی و تبدیل آن‌ها به CO_2 و H_2O یعنی تجزیه‌ی

معدنی آن‌ها می‌شوند. این عمل می‌تواند با اکسیدکننده‌های مختلفی مانند معرف فنتون (هیدروژن پراکسید فعال شده با نمک‌های آهن (II)، ازن یا کلرین انجام گیرد (۹ و ۸). اکسایش مواد آلی توسط آهن و هیدروژن پراکسید را شیمی فنتون می‌نامند. این فرایند به دو صورت هموزن و هتروژن صورت می‌گیرد. فرآیند فنتون هتروژن نیز به عنوان یک فرآیند اکسایش پیشرفته مطمئن در حضور کاتالیست جامد از جمله کانی‌های آهن‌دار همچون گوتیت، مگنتیت و پیریت جهت حذف انواع آلاینده‌ها کاربرد دارد (۱۱ و ۱۰). در فرآیند فنتون هتروژن واکنش در سطح جامد (کاتالیست) صورت می‌گیرد. بیشتر واکنش‌ها از نوع جذب سطحی می‌باشد ولی چون مقدار کمی یون آهن نیز وارد محلول می‌شود به مقدار بسیار ناچیز واکنش از نوع شیمیایی هم موجود است. اما واکنش اصلی که باعث حذف رنگ ماده آلی می‌شود، واکنش جذب سطحی می‌باشد، طوری که پس از انجام واکنش، نانوذرات آهن می‌توانند توسط آهن‌ربا بازیافت شود و دوباره به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گیرد (۱۱). مکانیسم فرآیند فنتون هتروژن به صورت واکنش‌های زیر می‌باشد (۱۲). در این مکانیسم هدف تولید رادیکال هیدروکسیل با استفاده از نانو ذرات مگنتیت به عنوان کاتالیزور می‌باشد. به طور کلی واکنش‌های زیر می‌توانند انجام گیرند.



اگر طرفین واکنش (۱) را در عدد ۲ ضرب کرده و آن را با واکنش‌های (۲) و (۳) و (۴) جمع کنیم، واکنش کلی زیر به دست می‌آید که واکنش کلی تولید رادیکال هیدروکسیل در حضور نانو ذرات مگنتیت می‌باشد.



1- Advanced Oxidation Processes(AOPs)

2- Glaze

جهت نرم کنی از آسیاهای میله‌ای و گلوله‌ای آزمایشگاهی استفاده شد. بدین منظور پودر مگنتیت به مدت ۳۰ دقیقه در آسیای میله‌ای آزمایشگاهی و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در آسیای گلوله‌ای قرار گرفت. پس از مراحل خردایش و نرم کنی، مگنتیت از کانی‌های دیگر آهن توسط جداکننده مغناطیسی شدت پایین جدا و فرآوری شد. سنگ‌شکن‌های فکی، غلطکی و آسیاهای میله‌ای و گلوله‌ای ساخت کیا معدن پارس و نیز جداکننده مغناطیسی شدت پایین، مدل Master magnets limited ساخت بیرمنگام انگلستان می‌باشد. سپس جهت تهیه‌ی نانو ذرات مگنتیت، ۷۰ گرم پودر به دست آمده در آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (یکی از روش‌های تولید مکانیکی نانو مواد) تحت شرایط سرعت چرخشی ۲۰۰ دور بر دقیقه، جنس گلوله‌ها فولادی، نسبت وزنی گلوله فولادی به پودر ۹، دانسیته گلوله‌ها ۶/۲ گرم بر سانتی متر مکعب، به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای مورد استفاده، مدل PM 2400 ساخت کشور ایران می‌باشد. سپس برای بررسی مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات مگنتیت تهیه شده، تصویر SEM، آنالیز XRF، شیمی تر و آنالیز XRD انجام شد.

روش و وسایل آزمایش

کلیه کارهای عملی این تحقیق در راکتور ناپیوسته انجام گرفته است. سیستم مورد استفاده برای حذف ماده‌ی رنگ‌زای آلی (فرآیند فنتون هتروژن) در پروژه‌ی حاضر شامل یک هم‌زن مغناطیسی، یک مخزن نگهدارنده‌ی محلول آلاینده به حجم ۱ لیتر است که برای تمام آزمایش‌ها استفاده شده است. برای هر آزمایش از محلول ماده رنگ‌زای اسید اورانژ ۷ (الوان ثابت- ایران) به غلظت ۵ میلی گرم و حجم ۵۰۰ میلی لیتر تهیه گردید و مقدار ۰/۵ گرم کاتالیست به آن اضافه گردید. سپس PH محلول با اسید سولفوریک ۰/۱ مولار تنظیم گردید. در نهایت محلول هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به مقدار ۵ میلی مول بر لیتر اضافه شد. در تمام آزمایش‌ها، محلول توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. برای اندازه‌گیری میزان حذف ماده‌ی رنگ‌زا ابتدا از محلول رنگی تهیه شده در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر زمانی که ماده‌ای به آن اضافه نشده است، نمونه برداشته شد، سپس هر ۵ دقیقه یک‌بار، از محلول نمونه برداری انجام و به لوله‌ی آزمایش انتقال داده شد و برای جلوگیری از ادامه‌ی

در رابطه با فرآیند فنتون جهت تصفیه‌ی آب‌های آلوده به مواد رنگ‌زای آلی، در داخل و خارج کشور تحقیقاتی انجام شده است. در سال ۲۰۰۸ ختائی^۱ و همکارانش به بررسی کارایی انواع فرآیندهای فنتون هموزن و مقایسه آن‌ها جهت حذف ماده‌ی رنگ‌زای اسید آبی ۹ از آب‌های آلوده پرداخته و پارامترهای مؤثر در این زمینه را بررسی کردند. در این بررسی شرایط بهینه برای حذف ماده‌ی رنگ‌زا ۹۲٪ گزارش شد (۹). براساس تحقیق دیگری توسط تکباس^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ جهت حذف ماده‌ی رنگ‌زای واکنش پذیر نارنجی ۱۶ با استفاده از فرآیند فنتون هتروژن، شرایط بهینه در مدت ۶۰ دقیقه در محیط اسیدی به دست آمد که میزان حذف، بالای ۹۰٪ بود. آن‌ها در این بررسی به مقایسه فرآیند فنتون هموزن و فرآیند فنتون هتروژن نیز پرداختند و نتایج نشان داد که فنتون هتروژن به علت پایداری کاتالیزور، کارایی بهتری نسبت به فنتون هموزن دارد (۱۴). آرایجو^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ به بررسی واکنش فنتون هتروژن با استفاده از پودر هماتیت معدنی پرداختند و پی بردند که افزایش غلظت هیدروژن پراکسید و هماتیت باعث افزایش حذف ماده رنگ‌زا قرمز واکنش پذیر ۲۴۳ می‌شود و PH=۳ بهترین حالت برای تولید رادیکال اکسنده هیدروکسیل می‌باشد. در این گزارش حذف ماده رنگ‌زا با فرآیندهای فنتون هتروژن و هموزن بررسی شد (۱۵). در این تحقیق فرآیند فنتون هتروژن با نانو ذرات مگنتیت مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، غلظت اولیه کاتالیست، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید و زمان انجام فرآیند به عنوان پارامترهای مؤثر بر حذف ماده‌ی رنگ‌زای نارنجی اسیدی ۷ از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات مگنتیت بررسی شد. هم‌چنین مقادیر بهینه برای هرکدام از پارامترها جهت رسیدن به بیشترین کارایی فرآیند توسط روش رویه‌ی پاسخ (RSM)^۴ و با نرم افزار Minitab16 تعیین گردید.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه

سنگ مگنتیت طبیعی معدن مرواریه توسط سنگ‌شکن فکی و غلطکی آزمایشگاهی مورد خردایش قرار گرفت و پس از آن

- 1- Khataee
- 2- Tekbas
- 3- Araujo
- 4- Response Surface Methodology

اورانژ ۷ بهره گرفته شد. در این طرح با توجه به تعداد پارامترهای مورد نظر تعداد آزمایش‌ها متفاوت خواهد بود. به منظور ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی فرآیند حذف ماده‌ی رنگ‌زای اسید اورانژ ۷، چهار عامل اصلی شامل غلظت اولیه ماده‌ی رنگ‌زا (mg/L)، غلظت اولیه کاتالیست (g/L)، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید (mmol/L) و زمان واکنش (min)، مورد بررسی قرار گرفتند. محدوده‌ی پارامترها و سطوح مورد استفاده در جدول (۱) آورده شده است. سپس با استفاده از نرم‌افزار Minitab16، اقدام به طراحی آزمایش‌ها بر اساس این چهار عامل گردید و ۳۱ آزمایش توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد که شامل هفت بار تکرار در نقطه‌ی مرکزی، ۸ نقطه محوری و ۱۶ نقطه مکعبی است.

واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در نمونه، مقداری اتانول به داخل لوله‌های آزمایش اضافه گردید. در نهایت توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis جذب نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و میزان درصد حذف رنگ از رابطه‌ی زیر به دست آمد. در این رابطه، A_0 بیانگر جذب اولیه ماده‌ی رنگ‌زا و A جذب آن در هر لحظه میلی گرم بر لیتر می‌باشد و $CR\%$ نیز درصد حذف آلاینده در آن لحظه است.

$$CR\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (10)$$

طراحی آزمایش‌ها

در این تحقیق از روش طراحی ترکیب مرکزی (CCD) که به طور وسیع در روش رویه پاسخ مورد استفاده قرار می‌گیرد به منظور بهینه‌سازی فرآیند فنتون هتروژن جهت حذف اسید

جدول ۱- محدوده‌ی پارامترها و سطوح متغیرهای آزمایشی جهت حذف رنگ‌زای اسید اورانژ ۷

Table 1-The range of parameters and levels of experimental variables decolorization of Acid Orange 7

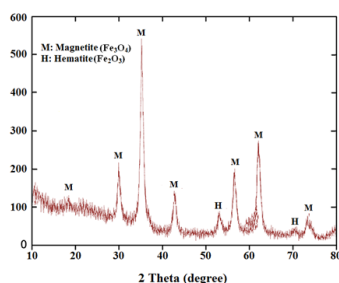
محدوده‌ها و سطوح					متغیر
+۲	+۱	۰	-۱	-۲	
۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	غلظت اولیه AO7 (X_1) (mg/L)
۰/۸	۰/۷	۰/۶	۰/۵	۰/۴	غلظت اولیه کاتالیست (X_2) (g/L)
۱۲	۱۰/۲۵	۸/۵۰	۶/۷۵	۵	غلظت اولیه هیدروژن پراکسید (X_3) (mmol/L)
۴۰	۳۲	۲۴	۱۶	۸	زمان انجام فرآیند (X_4) (min)

یافته‌ها

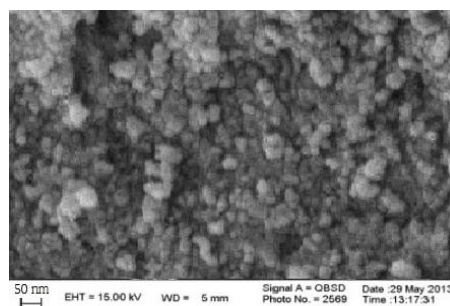
مشخصات نانو ذرات مگنتیت

۶۸/۲۱ و مقدار هماتیت (Fe_2O_3)، ۲۲/۳۱ درصد می‌باشد. سپس ابعاد دانه‌ها توسط تصویر SEM مطابق شکل (۱)، کمتر از ۵۰ نانومتر تعیین شد. از طرفی طیف حاصل از آنالیز کانی-شناسی یا XRD نانو ذرات مگنتیت مطابق شکل (۲)، فازهای مگنتیت و هماتیت را مشخص نمود.

پس از آن که پودر نانو ذرات مگنتیت تهیه گردید، جهت تعیین ترکیب شیمیایی نمونه، از آنالیز XRF برای تعیین میزان Fe_{Total} و دیگر عناصر و نیز از آنالیز شیمی تر برای تعیین میزان FeO استفاده شد که مقدار مگنتیت (Fe_3O_4)،



شکل ۲- طیف XRD نمونه نانو ذرات مگنتیت
Figure 2- XRD spectrum of magnetite nanoparticles



شکل ۱- تصویر SEM نمونه‌ی نانو ذرات مگنتیت تهیه شده از سنگ معدن مرواریه
Figure 1- SEM image of magnetite nanoparticles made from Morvarid ore

تحلیل پاسخ‌ها

پس از طراحی آزمایش‌ها توسط نرم افزار Minitab 16 و ثبت پاسخ‌های به دست آمده، بهینه‌سازی فرایند حذف ماده‌ی رنگ-زای آلی توسط روش رویه پاسخ انجام شد. معادله درجه دوم چندجمله‌ای زیر برای ارتباط بین متغیرهای وابسته و غیروابسته مورد استفاده قرار گرفت (۱۲):

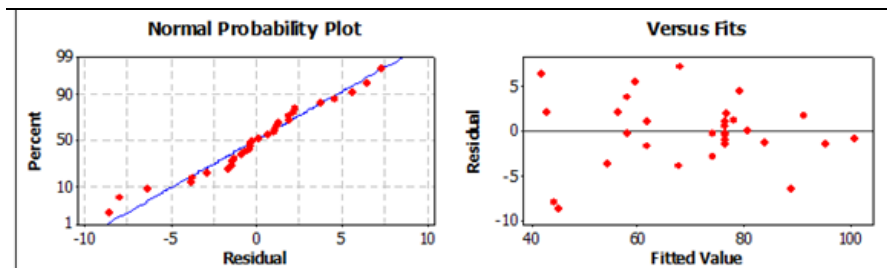
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} X_i X_j \quad (11)$$

که Y متغیر پاسخ (راندمان حذف)، X_i و X_j سطوح آزمایشی

متغیرها، β_i ضریب همبستگی عوامل خطی، β_{ii} ضریب همبستگی عوامل درجه دوم، β_{ij} ضریب همبستگی متقابل i و j و k تعداد متغیرهاست. بر اساس نتایج حاصل، ضرایب رابطه (۱۲) به وسیله نرم‌افزار به دست آمده و رابطه درجه دوم زیر بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل حاصل پس از حذف پارامترهایی که تأثیر کمی دارند حاصل گردید:

$$Y = 76.34 + 1.55 X_1 + 1.77 X_2 - 8.43 X_3 + 11.59 X_4 - 1.34 X_1^2 - 3.80 X_3^2 - 2.05 X_4^2 - 1.70 X_3 X_4 \quad (12)$$

در شکل (۳) منحنی توزیع نرمال و مقادیر باقیمانده از طریق مدل به دست آمده نشان داده شده است.



شکل ۳- مقایسه نتایج تجربی میزان رنگ‌زدایی با نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ

Figure 3- Comparison of the experimental results with the results of the response surface model

بوده و تأثیر باقیمانده خیلی پایین‌تر می‌باشد و منشأ تغییرات ناشی از تأثیر تغییرات در فاکتورها بوده است و از باقیمانده تصادفی نمی‌باشد. اگر مقدار F به دست آمده با مقادیر بحرانی F گزارش شده در جداول آماری در درجات آزادی ۱۴ و ۱۶ (۲/۳۵۲) مقایسه شود، مشخص می‌گردد که F محاسبه شده در این آزمایش بیشتر از F بحرانی بوده و فرض صفر رد می‌شود. یعنی منشأ تغییرات رگرسیون یا مدل و باقیمانده با هم یکی نیست (۱۰).

R^2 مقدار تغییرات را در پاسخ مشاهده شده نشان می‌دهد که به وسیله مدل توجیه می‌شود. در این جا $0.94/5$ از تغییرات در پاسخ به وسیله مدل توجیه می‌شود. $Adj-R^2$ در واقع R^2 اصلاح شده است که بر اساس تعداد عبارتهای موجود در رابطه بدست آمده برای مدل حاصل می‌شود، به طوری که اگر عبارتهایی که لازم نیستند (تأثیر ناچیزی در رابطه دارند) حذف شوند، $Adj-R^2$ حاصل می‌شود (۱۰).

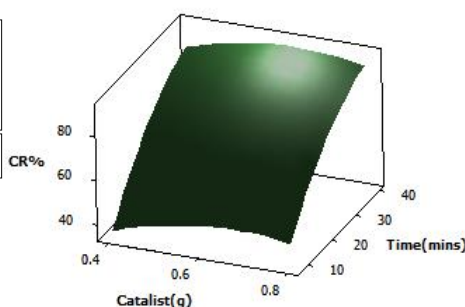
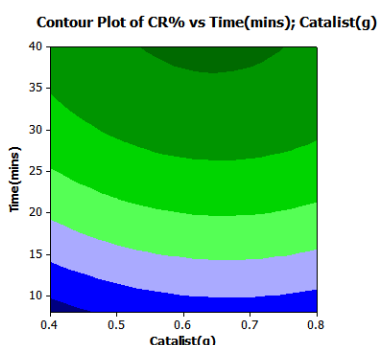
معمولاً برای امتحان معنادار بودن و مناسب بودن مدل به دست آمده، از تحلیل آماری واریانس (ANOVA) استفاده می‌شود. جدول (۲) نتایج تحلیل واریانس را نشان می‌دهد. ضریب همبستگی به دست آمده ($R^2 = 0.945$) مقدار خوب و قابل قبولی دارد و نشان‌دهنده این مطلب است که تغییرپذیری در متغیر پاسخ تا چه اندازه‌ای می‌تواند به وسیله عوامل آزمایشی و اثرات متقابل آن‌ها توضیح داده شود. مقدار به دست آمده (0.945) نشانگر این است که تقریباً 95% از تغییرپذیری در میزان حذف توسط متغیرهای مستقل قابل توجیه بوده و مدل قادر نیست $5/5\%$ از تغییرات را توجیه نماید. از طرفی مقدار F به دست آمده (نسبت میانگین مربع‌های مربوط به رگرسیون یا مدل و باقیمانده)، بیانگر این مطلب است که عوامل به مقدار کافی تغییرات داده‌ها را از مقدار میانگین آن‌ها نشان می‌دهند و تأثیرات فاکتورها که در مدل تخمین زده شده صحیح و واقعی می‌باشند. به عبارت دیگر اختلاف در آزمایش‌ها به حد کافی بالا

جدول ۲- تحلیل واریانس (ANOVA) کارایی حذف

Table 2- Analysis of variance (ANOVA) removal efficiency

منشأ تغییرات	مجموع مربعات	درجه‌ی آزادی	میانگین مربع	نسبت میانگین مربع‌ها (F)
رگرسیون مدل	۷۰۱۲/۸۱	۱۴	۵۰۰/۹۱	۱۹/۶۵
باقی مانده ۲	۴۰۷/۸۴	۱۶	۲۵/۴۹	
کل	۷۴۲۰/۶۵	۳۰		

تابعی از غلظت اولیه کاتالیست و زمان انجام فرآیند برای محلولی با غلظت اولیه‌ی ۱۵ mg/L از اسید اورانژ ۷ و غلظت اولیه‌ی هیدروژن پراکسید برابر با ۸/۵ mmol/L نشان می‌دهد. غلظت کاتالیست یکی از اثرگذارترین پارامترها در کارایی فرآیند فنتون هتروژن می‌باشد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه کاتالیست میزان حذف افزایش می‌یابد. افزایش میزان حذف با افزایش غلظت اولیه کاتالیست را می‌توان به افزایش مقدار آهن وارد شده به محلول و افزایش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نسبت داد (۹).



شکل ۴- نمودار دو بعدی و سه بعدی و سه بعدی میزان رنگ زدایی (%) برحسب غلظت اولیه کاتالیست و زمان انجام فرآیند فنتون هتروژن

Figure 4- Two-dimensional and three-dimensional graphs of decolourization (%) based on the initial concentration of catalyst and the time spent on the process of fenton heterogeneity

این افزایش حذف ماده‌ی رنگ‌زا در واقع به علت افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر افزایش هیدروژن پراکسید می‌باشد. ولی افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید بیش از ۱۰ میلی مولار باعث کاهش میزان رنگ‌زدایی می‌شود که علت آن به ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل و تولید حد واسط HO_2^{\cdot} که به مراتب اکسنده ضعیف‌تری نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل بوده، مربوط می‌شود (۸).

$$R^2=0.945; \text{Adj-}R^2=0.897$$

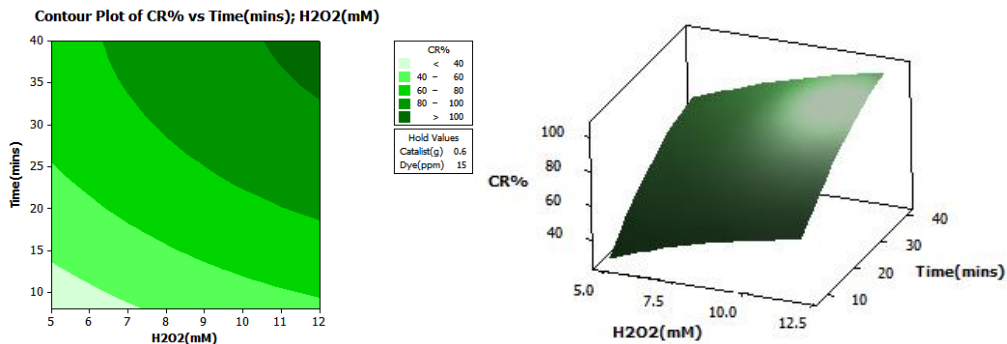
با استفاده از نتایج حاصل و نرم‌افزار Minitab 16 می‌توان نمودارهای دوبعدی (کانتور) و سه بعدی (رویه) را رسم کرد. در این نمودارها، دو متغیر ثابت نگه‌داشته شده و بقیه متغیرها در محدوده‌ی آزمایشی تغییر می‌یابند. در ادامه‌ی این بخش به توضیح این نمودارها پرداخته می‌شود.

تأثیر غلظت اولیه کاتالیست و زمان انجام فرآیند بر میزان حذف

شکل (۴) نمودارهای دو بعدی و سه بعدی میزان حذف را به عنوان

تأثیر غلظت اولیه هیدروژن پراکسید و زمان انجام فرآیند بر میزان حذف

شکل (۵) نمودارهای دو بعدی و سه بعدی میزان حذف را به عنوان تابعی از غلظت اولیه هیدروژن پراکسید و زمان انجام فرآیند برای محلولی با غلظت اولیه ۱۵ mg/L از اسید اورانژ ۷ و غلظت اولیه کاتالیست ۰/۶ g/L نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود بیشترین میزان حذف در مقدار ۱۰ mmol/L می‌باشد.



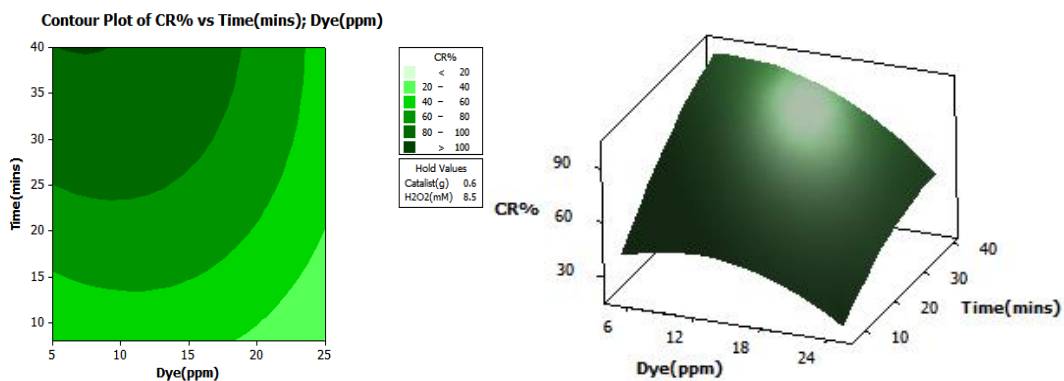
شکل ۵- نمودار دو بعدی و سه بعدی میزان رنگ زدایی (%) برحسب غلظت اولیه هیدروژن پراکسید و زمان انجام فرآیند فنتون هتروژن

Figure 5- Two-dimensional and three-dimensional graphs of decolorization (%) based on the initial concentration of hydrogen peroxide and the time spent on the fenton heterogeneous process

رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند، افزایش یافته و در نتیجه منجر به کاهش میزان رنگ‌زدایی و افزایش غلظت باقیمانده ماده رنگ‌زا در محلول خواهد شد. هم‌چنین با کاهش غلظت رنگ از ۱۰ تا ۵ میلی‌میلی گرم بر لیتر به علت افزایش مقاومت رنگ در برابر رنگ‌زدایی کارایی کاهش می‌یابد (۱۱). با توجه به این که در فرآیند فنتون هتروژن واکنش بر روی سطح جامد صورت می‌گیرد و مولکول‌های ماده رنگ‌زا بر روی سطح جامد قرار گرفته و واکنش بین رادیکال‌ها و مولکول‌های ماده رنگ‌زا در سطح جامد انجام می‌گیرد، لذا با افزایش غلظت ماده رنگ‌زا در حضور مقدار ثابتی از مقدار کاتالیست، سطح مورد نظر برای انجام واکنش‌های رادیکالی در سطح جامد کاهش می‌یابد، لذا میزان درصد حذف رنگ کاهش پیدا می‌کند.

تأثیر غلظت اولیه ماده‌ی رنگ‌زا و زمان انجام فرآیند بر میزان حذف

شکل (۶) نمودارهای دو بعدی و سه بعدی میزان حذف را به عنوان تابعی از غلظت اولیه ماده رنگ‌زا و زمان انجام فرآیند برای محلولی با غلظت اولیه کاتالیست ۰/۶ g/L و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید ۸/۵ mmol/L نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه ماده‌ی رنگ‌زا از ۱۰ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر از میزان حذف کاهش می‌یابد، دلیل این مشاهدات بدین صورت قابل توجیه است که سطح مگنتیت دارای نقاط مشخصی برای جذب آلاینده می‌باشد که با افزایش غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، نسبت سطح در دسترس به تعداد مول‌های آلاینده-ای که باید جذب شوند کاهش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، تعداد مولکول‌های رنگ که در رقابت با



شکل ۶- نمودار دو بعدی و سه بعدی میزان رنگ زدایی (%) برحسب غلظت اولیه ماده رنگ‌زا و زمان انجام فرآیند فنتون هتروژن

Figure 6- Two-dimensional and three-dimensional dispersion (%) based on the initial concentration of the decolorization and the time spent on the fenton heterogeneous process

آزمایشی در این شرایط انجام شد و میزان حذف برابر با ۹۷/۲۶٪ به دست آمد. این مقدار با مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل که ۹۶/۳۰٪ است، مطابقت خوبی دارد. این امر موفقیت استفاده از روش رویه پاسخ را در بهینه‌سازی فرآیند فنتون هتروژن نشان می‌دهد.

تعیین شرایط بهینه حذف ماده‌ی رنگ‌زای نارنجی اسیدی ۷ توسط فرآیند فنتون هتروژن حالت مطلوب در حذف ماده رنگ‌زای نارنجی اسیدی ۷، رسیدن به مقدار ماکزیم راندمان می‌باشد. لذا با این فرض، با استفاده از نرم‌افزار Minitab16 شرایط بهینه آزمایش تعیین گردید که در جدول (۳) بیان شده است. بعد از به دست آمدن شرایط بهینه،

جدول ۳- شرایط بهینه پارامترهای عملیاتی جهت میزان حذف ماکزیم

Table 3- Optimum operating conditions for maximum removal

میزان حذف تجربی (%)	میزان حذف پیش‌بینی شده (%)	زمان انجام فرایند (min)	غلظت اولیه هیدروژن پراکسید (g/L)	غلظت اولیه کاتالیست (g/L)	غلظت اولیه اسید اورانژ ۷ (mg/L)	متغیر
۱۰۰	۱۰۰/۷	۳۲	۱۰/۲۵	۰/۷	۱۰	مقدار بهینه

بحث و نتیجه‌گیری

• با توجه به موارد حاصل شده در کارهای مشابه نتایج به دست آمده از این تحقیق نیز دستاوردها و صحت آزمایشات انجام شده را تایید می‌کند.

منابع

- 1- Kusic, H., Koprivanac, N., and Selanec, I., 2006. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. ChemosPHere, Vol. 65, pp. 65-73.
- 2- Brillas, E., Calpe, J.C., and Casado, J., 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. Water research, Vol. 34, pp. 2253-2262.
- 3- Chen, Y., Li, N., Zhang, Y., and Zhang, L., 2014. Novel low-cost Fenton-like layered Fe-titanate catalyst: Preparation, characterization and application for degradation of organic colorants. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 422, pp. 9-15.

• نتایج تأثیر پارامترهای مختلف عملیاتی بر میزان کارایی رنگ زدایی فرآیند فنتون هتروژن، مانند غلظت اولیه کاتالیست، غلظت اولیه هیدروژن پراکسید و غلظت اولیه ماده رنگ‌زا بررسی شد. غلظت اولیه کاتالیست یکی از اثرگذارترین پارامترها در کارایی فرآیند حذف رنگ می‌باشد که با افزایش آن میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد. افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید تا مقدار ۱۰ mmol/L سبب افزایش میزان حذف رنگ شده ولی از آن مقدار به بعد تأثیر منفی بر میزان حذف رنگ دارد. هم چنین افزایش غلظت اولیه ماده‌ی رنگ‌زا هم سبب کاهش میزان حذف رنگ می‌گردد.

• بهینه‌سازی حذف اسید اورانژ ۷ به وسیله‌ی فرآیند فنتون هتروژن توسط کاتالیست تهیه شده به روش مکانیکی، با استفاده از روش رویه پاسخ، رابطه درجه دوم بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل فرآیند را پیشنهاد داد که مدل حاصل توانست با دقت قابل قبولی ($R^2 = 0/945$) نتایج تجربی را بهینه‌سازی نماید. این نشان می‌دهد که نانو مگنتیت تهیه شده به روش مکانیکی می‌تواند به عنوان یک کاتالیست مناسب و کم هزینه جهت رنگ زدایی در فرآیند فنتون هتروژن به کار برده شود.

۱۰- بزرگ اسفنگره، صغری. «بررسی کارایی فرآیند فنتون هتروژن با استفاده از نانو ذرات زئولیت فرآوری شده توسط پلاسما و اصلاح شده با یون‌های آهن جهت تصفیه‌ی آب‌های آلوده به مواد رنگ‌زای آلی»، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، ۱۳۹۲؛ صفحات ۱۷ تا ۴۱.

11- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 98, pp. 33-50.

۱۲- فتحی‌نیا، سیاوش، ۱۳۹۳، تولید مکانیکی نانو ذرات پیریت و بررسی کاربرد آن‌ها در فرآیند فنتون هتروژن جهت تصفیه‌ی آب‌های آلوده به مواد رنگ-زای آلی، پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده فنی و مهندسی، ۱۶ تا ۱۱.

13- Bayat, M. Sohrabi, M. Royae, S. J., 2012. Degradation of PHenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, pp. 957-62.

14- Tekbas, M. Yatmaz, H.C. Bektas, N., 2009. Heterogeneous PHoto-Fenton oxidation of reactive azo dye solution using iron exchanged zeolite as a catalyst, *Micropor. Mesopor. Mat*, Vol. 115, pp. 594-602.

15- Araujo, F. Yokoyama, F.V. Teixeira L., 2011. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 74, pp. 897-902.

4- Chen, K.-C., Wu, J.-Y., Liou, D.-J., and Hwang, S.-C.J., 2003. Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology*, Vol. 101, pp. 57-68.

5- Chen, A., Ma, X., and Sun, H., 2008. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, pp. 568-575.

6- Fathima, N.N., Aravindhan, R. Rao, J.R., and Nair, B.U., 2008. Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: A heterogeneous catalytic approach. *ChemosPHere*, Vol. 70, pp. 1146-1151.

7- Glaze WH, Bose P, and DS, M., 1998. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: I. Reaction rates. *Water Research*, Vol. 32, pp. 997-1004.

8- Khataee, A.R., Safarpour, M., Naseri, A., and Zarei, M., 2012. PHotocatalytic decolorization of three textile dyes mixture: Response surface modeling and multivariate calibration procedure for simultaneous determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 672, pp. 53-62.

9- Khataee, A.R., Vatanpour, V., and Amani Ghadim, A.R., 2008. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, pp. 1225-1233.