

تعیین شرایط بهینه ی حذف متیل ارانژ از محلول های آبی توسط نانو ذره Ag, Co/TiO₂ به روش طراحی آزمایش

نسیم ضیایی فر^{۱*}

nasim.ziaiefar@gmail.com

صابر خدایی آشان^۲

ژیلا طلعت مهر آباد^۳

فرزاد ارجمندی راد^۳

تاریخ پذیرش: ۹۷/۶/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: در بررسی فعالیت فتو کاتالیزوری نانو ذره Ag, Co/TiO₂ فاکتورهایی مانند مقدار غلظت آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست، pH و دمای کلسیناسیون از عوامل موثر در فرایند حذف آلاینده در محلول های آبی است. با استفاده از طراحی آزمایش امکان حذف فاکتورهای غیر ضروری و تعیین شرایط بهینه صورت میگیرد.

روش بررسی: نانو ذره Ag, Co/TiO₂ سنتز شده جهت حذف متیل ارانژ استفاده گردید. و چهار متغیر مؤثر در فرآیند حذف متیل ارانژ، شامل غلظت اولیه آلاینده، مقدار فتوکاتالیست، pH و دمای کلسیناسیون به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد و آرایه ای با ۴ فاکتور در ۳ سطح در نظر گرفته شد. و جمعاً ۹ آزمایش با در نظر گرفتن شرایط سطوح برای بهینه سازی و تعیین درجهی تأثیر هر یک از فاکتورها انجام گردید.

یافته ها: تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست، pH و دمای کلسیناسیون به عنوان متغیرهای اصلی به روش طراحی آزمایش بهینه سازی گردید.

بحث و نتیجه گیری: نتایج آزمایشات بوسیله ی طراحی آزمایش، روش تاگوچی در تخریب فوتوشیمیایی متیل ارانژ نشان داد که مقدار غلظت متیل ارانژ و سپس مقدار کاتالیست بیش ترین تأثیر را در میان فاکتورهای انتخابی دارند.

واژه های کلیدی: فعالیت کاتالیزوری، تاگوچی، طراحی آزمایش، کودوپینگ، نانو ذره .

۱- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۲- استادیار گروه آمار، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، ایران.

۳- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بناب، ایران.

Evaluation of Optimization Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions with Ag, Co/TiO₂ Nano-Particles by Experimental Design

Nasim Ziaefar^{1*}

nasim.ziaefar@gmail.com

Saber Khodaei²

Jila Talat-Mehrabad³

Farzad Arjomandi Rad³

Admission Date: August 28, 2017

Date Received: May 8, 2017

Abstract

Background and objective: Studying photocatalytic activities, some factors including the concentration of the pollutant, the amount of photo-catalyst, pH, and calcination temperature affect the process of eliminating the pollutant from aquatic solutions. Using an experimental design, it is possible to eliminate the unnecessary factors and determine the optimal conditions.

Method: The Ag, Co/TiO₂ Nano-particles for eliminating methyl orange has been evaluated. The four main variables involved in the process of elimination of methyl orange are the original concentration of the pollutant, the doses of photo-catalyst, pH, and calcination temperature. So arraying four factors changes at 3 levels. Therefore, considering the surface conditions for optimization and for determining the effect of each factor, totally 9 experiments are needed.

Findings: The effect of the operational parameters include the original concentration of the pollutant, the amount of the photo-catalyst, pH, and calcination temperature, was optimized through experimental design.

Discussion and Conclusion: The results of the experiments on photochemical degradation of Methyl Orange using Taguchi method showed that the greatest effect is related to original concentration of the MO and the amount of the Nano-catalyst.

Keywords: Photocatalyst activity, Taguchi, Experimental design, Co-doping, Nano-particles.

1- Assistant Professor, Department of Chemistry, Maragheh Branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran
*(Corresponding Authors)

2- Assistant Professor, Department of Statistics, Maragheh Branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran

3- Department of Chemistry, Bonab Branch, Islamic Azad University, Bonab, Iran

مقدمه

آب به عنوان ترکیبی که سه چهارم از کل سطح کره زمین را پوشانیده، از عوامل ضروری برای ادامه حیات کلیه جانداران اعم از انسان، حیوان و گیاه محسوب می شود، پساب های صنعتی به عنوان یکی از مهم ترین آلاینده های محیط زیست به شمار می روند. نقش پساب تصفیه نشده در آلودگی آب های تازه به حدی زیاد است که هر متر مکعب پساب می تواند بیش از چهل مترمکعب آب را آلوده سازد مهم ترین عوامل آلوده کننده هایی که بر روی پساب ها تاثیر می گذارند عبارتند از مواد جامد معلق، عوامل بیماری زا، فلزات سنگین و انواع رنگ های نساجی و رنگ رزی که برای سلامت انسان بسیار مضر هستند (۱). روش های زیادی مانند مبادله یون، جذب و اکسیداسیون پیشرفته، اسمز معکوس هم رسوبی، برای حذف آلاینده ها از محلول های آبی وجود دارد (۲). یکی از شاخه های فرایند اکسیداسیون پیشرفته که در سال های اخیر در زمینه تصفیه آب، پساب و هوا مورد مطالعه قرار گرفته است، فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری می باشد (۲). این فرایند که ترکیبی از یک فوتوکاتالیزور و اشعه فرابنفش و یا نور طبیعی خورشید می باشد، از نوع واکنش های ناهمگن می باشد فوتوکاتالیز نیمه رسانای هتروژنی که از TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیزور استفاده می شود (۳، ۴). در فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری فاکتورهایی مانند مقدار غلظت آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست، pH و دمای کلسیناسیون و..... در فرایند حذف آلاینده از محلول های آبی موثر می باشند. با استفاده از طراحی آزمایش امکان حذف فاکتورهای غیر ضروری، محاسبه درصد اهمیت هر متغیر، تعیین میزان خطا و تعیین شرایط بهینه صورت می گیرد. طراحی آزمایش ها شامل یک آزمایش یا یک سری از آزمایش هایی می شود که به طور آگاهانه در متغیرهای ورودی فرایند تغییراتی ایجاد می گردد تا از این طریق محققان با توجه به میزان تغییرات حاصل در پاسخ، برای شناخت پدیده ها، آزمایش هایی را انجام می دهند تا حقیقتی را در مورد سیستم واکنشی یا فرآیندی کشف کنند. انجام آزمایش همواره متضمن هزینه و زمان است. از این رو انجام

آزمایش های مؤثر که با صرف حداقل هزینه و زمان بیش ترین اطلاعات را بدست بدهد آرمان هر مهندس یا محقق است و این هزینه و زمان هنگامی که تعداد عوامل افزایش پیدا کند به صورت صعودی افزایش پیدا می کند. بنابراین به روشی نیاز است که در آن بتوان با صرف حداقل هزینه و زمان، به بیشترین اطلاعات در مورد فرآیند دست پیدا کرد، نتیجه گیری های منطقی ارایه کرد و مدارک مستند در خصوص فرآیند بدست آورد (۵). انواع روش های طراحی آزمایش را می توان به صورت زیر طبقه بندی نمود:

- ۱- یک فاکتور در یک زمان
- ۲- چند فاکتور در یک زمان
- ۳- طراحی فاکتوریل کامل
- ۴- طراحی فاکتوریل جزئی

برخی از زیر مجموعه های مورد چهارم عبارتند از:

- ۱- طراحی تاگوچی
- ۲- روش رویه پاسخ
- ۳- طراحی مخلوط (۶)

روش تاگوچی با استفاده از آرایه های متعامد تعداد آزمایش ها را بسیار کاهش می دهد. از مزایای این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کاهش تعداد آزمایش ها و هزینه ها
- تعیین سهم هر فاکتور
- امکان تخمین نتایج در شرایط بهینه

آرایه های متعامد را به صورت $L_n(X_y)$ نشان می دهند. n تعداد آزمایش ها، X تعداد سطوح هر فاکتور و y تعداد فاکتورها را نشان می دهند. یک آرایه متعامد ماتریسی است که سطرهای آن سطوح های فاکتورها در هر آزمایش و ستون های آن تعداد فاکتورها را نشان می دهد (۶، ۷).

همچنین به منظور تجزیه و تحلیل آزمایش ها باید مراحل زیر صورت پذیرد:

درصد سهم خطا از این رابطه بدست می‌آید:

$$P_e = 100 - (PA + PB + \dots)$$

اگر سهم مربوط به خطا در آزمایشی کم تر از ۱۵ درصد باشد طراحی آزمایش قابل قبول است.

روش S/N (نسبت سیگنال به نویز): در این روش برای بررسی پراکندگی پاسخ‌ها از تابع مربع انحراف استاندارد (MSD) در قالب فرمول زیر استفاده می‌شود:

$$\frac{S}{N} = -10 \log MSD$$

عابرو همکارانش در مطالعه‌ی تجربی خود از مدل تاگوچی برای بهینه سازی شرایط تهیه‌ی رشته کربن فعال (ACF) از کف با استفاده از K_2HPO_4 به عنوان فعال ساز استفاده کردند (۸).

بهزادی و همکارانش در کار تحقیقی خود به بازیافت سرب از باطله‌ی فرآیند تولید هیدرومتالورژیکی روی در محیط Nail- H_2SO_4 -Ca(OH) $_2$ پرداخته‌اند. آن‌ها به منظور مطالعه‌ی تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف مؤثر بر راندمان استخراج، رسیدن به بیشترین میزان استخراج و همچنین تعیین شرایط بهینه از روش تاگوچی بر مبنای آرایه متعامد L_8 استفاده نمودند (۹).

الیزالده-گونزالز و همکارانش حذف اسید اورانژ ۷ را با استفاده از کربن دانه‌ی گوآوا مورد مطالعه قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داده که با دست کاری اندازه‌ی ذره‌ی دانه‌ها نمونه‌های کربن با ویژگی‌های متفاوت مورفولوژیکی و بافتی در $1000^\circ C$ می‌توانند به دست آیند. روش تاگوچی مورد استفاده در این کار حذف اسید اورنژ ۷ را بیش تر از ۹۹٪ تحت ۳ شرایط آزمایشی نشان داد (۱۰).

در این کار تحقیقی تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه‌ی آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست، pH و دمای کلسیناسیون به عنوان متغیرهای اصلی جهت حذف آلاینده متیل ارانژ توسط فوتوکاتالیزور دی اکسید تیتانیوم کودپ شده توسط نقره و کبالت تهیه شده به روش طراحی آزمایش به روش تاگوچی بهینه‌سازی گردید.

محاسبه اثر اصلی فاکتورها: اثر اصلی فاکتور A در سطح L، برابر است با مجموع پاسخ‌ها در آن سطح تقسیم بر تعداد پاسخ‌ها:

$$\bar{A}_L = \frac{\sum Y_i}{N}$$

از اختلاف قدر مطلق کم ترین و بیش ترین تأثیر هر فاکتور، فاکتوری که بیش ترین سهم را دارد مشخص می‌شود همچنین سطح بهینه هر فاکتور نیز براساس نوع پاسخ مشخص می‌شود. آنالیز واریانس (ANOVA): در تحلیل واریانس از دو روش آنالیز استاندارد و آنالیز S/N استفاده می‌شود.

در روش آنالیز استاندارد میزان انحراف نتایج ناشی از تغییر فاکتور A نسبت به میانگین از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$S_T = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^N Y_i^2 - C.F.$$

جمع کل مربعات = ST فاکتور تصحیح = C.F.

ضریب یا فاکتور تصحیح از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C.F. = \frac{T^2}{N}$$

مجموع کل پاسخ‌ها = T تعداد کل پاسخ‌ها = N

از تقسیم مجموع مربعات هر فاکتور بر درجه آزادی آن فاکتور واریانس بدست می‌آید:

$$V_A = \frac{SS_A}{f_A}$$

از تقسیم واریانس هر فاکتور بر واریانس خطا ضریب فیشر محاسبه می‌شود:

$$F_A = \frac{V_A}{V_e}$$

از این ضریب برای پی بردن به معنی‌دار بودن اثر فاکتورها استفاده می‌گردد.

درصد سهم هر فاکتور از روابط زیر محاسبه می‌شود:

$$SS'_A = SS_A - (V_e \times f_A)$$

$$P_A = \frac{SS'_A}{S_T}$$

V_e واریانس خطا و f درجه آزادی فاکتور مربوطه است.

آزمایشات

مواد و روش ها

نانو ذره Ag, Co/TiO₂ سنتز شده، سدیم هیدروکسید، کلریدریک اسید برای تنظیم pH محیط و متیل ارانژ به عنوان آلاینده مورد استفاده قرار گرفته است. همه مواد شیمیایی مرک می باشند.

بررسی فوتوکاتالیکی کاتالیست

مقدار مشخصی از فوتوکاتالیزور Ag, Co/TiO₂ را به دقت وزن کرده و در یک بالن ریخته و آب مقطر به آن اضافه می شود. بالن محتوی فوتوکاتالیزورهای سنتزی (در دماهای کلسیناسیون مختلف) را به مدت ۱۵ min در حمام اولتراسونیک قرار داده تا ذرات کاتالیزور به طور کامل پخش شوند و سوسپانسیون همگنی را تشکیل بدهند. سپس مقدار مشخصی از محلول آلاینده متیل اورانژ با غلظت معین در داخل بالن حاوی فوتوکاتالیزور اضافه کرده و سوسپانسیون حاصل با آب مقطر به حجم رسانده می شود. همچنین pH محیط را تنظیم نموده سوسپانسیون حاصل را در داخل راکتور ریخته و برای برقراری تعادل جذب سطحی، در تاریکی گذاشته می شود. سپس لامپ را روشن کرده و عمل نمونه برداری، در یک زمان معینی انجام می شود. پس از اتمام نمونه برداری کلیه نمونه ها سانتیفریوژ شده و ذرات نامحلول فوتوکاتالیزور از محلول جدا می شود. سپس جذب محلول در طول موج ۴۶۳ نانو متر، به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis اندازه گیری می شود. سپس درصد حذف طبق معادله زیر محاسبه میگردد:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

طراحی آزمایش با روش تاگوچی

طراحی آزمایشات تاگوچی، یکی از روش های مورد استفاده در مبحث طراحی آزمایشات است که اجرای آن در صنایع مختلف با موفقیت های زیادی همراه بوده است. تاگوچی مجموعه ویژه ای از طرح های کلی برای آزمایشات فاکتوریلی ایجاد کرده

است که اغلب کاربردها را پوشش می دهد. آرایه های ارتوگونال، جزئی از این مجموعه طراحی ها می باشد. استفاده از این آرایه ها ما را در تعیین کم ترین تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مجموعه ای از فاکتورها یاری می کند. چهار متغیر مؤثر در فرآیند حذف متیل ارانژ، شامل غلظت اولیه ی آلاینده، مقدارفتو کاتالیست، pH و دمای کلسیناسیون به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد که این آرایه با ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر می کند. هر سطر از ماتریس نشان دهنده ی یک آزمایش می باشد. در نتیجه جمعاً ۹ آزمایش با در نظر گرفتن شرایط سطوح برای بهینه سازی و تعیین درجه ی تأثیر هر یک از فاکتورها لازم است. جهت کاهش خطا هر آزمایش ۲ بار تکرار شده است.

نتایج و بحث

طراحی آزمایش حذف متیل ارانژ از محیط های آبی از طریق نانوذرات Ag, Co/ TiO₂ براساس خواص آرایه های متعامد به منظور کسب اطلاعات بیش تر در مورد بهینه سازی فرآیند حذف متیل ارانژ بوسیله ی نانوذرات Ag, Co/ TiO₂ و تعیین سهم هر یک از پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب سطحی از طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوچی بهره برده شده است. برای بدست آوردن تعداد آزمایش های لازمه از خاصیت آرایه های متعامد استفاده می شود. چهار متغیر مؤثر در فرآیند حذف متیل ارانژ شامل pH، غلظت اولیه ی آلاینده، مقدار فوتوکاتالیست و دمای کلسیناسیون به عنوان متغیرهای اصلی در نظر گرفته شد. هر یک از این فاکتورها نیز در سطح مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته که فاکتورهای مورد استفاده و سطوح آن ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- فاکتورها و سطوح آن ها برای طراحی آزمایش

Table 1. The Factors and their Levels for Designing the Experiment

سطح ۳	سطح ۲	سطح ۱	فاکتور
۵۰۰/۰۰	۴۰۰/۰۰	۲۰۰/۰۰	غلظت اولیه (mgL ⁻¹)Ag, Co/ co-doped TiO ₂
۲۵/۰۰	۲۰/۰۰	۱۵/۰۰	غلظت متیل ارانژ (mgL ⁻¹)
۵۵۰/۰۰	۴۵۰/۰۰	۴۰۰/۰۰	T °C
۸/۵۰	۶/۵۰	۵/۵۰	pH

با در نظر گرفتن ۴ فاکتور در ۳ سطح تغییر برای هر کدام، باید آزادی برابر با ۸ خواهد شد، از این رو آرایه‌ی مناسب، آرایه‌ی L_۹ خواهد بود. آرایه‌ی L_۹ مورد نظر در جدول ۲ قابل مشاهده است. فاکتور دارای درجه‌ی آزادی ۲ می‌باشد، در نتیجه کل درجه‌ی

جدول ۲- آرایه‌ی متعامد L_۹ جهت طراحی آزمایشTable 2. L₉ Orthogonal Array for Designing the Experiment

سطوح فاکتورها				شماره آزمایش
pH	T °C	Ag, Co/ TiO ₂	MO	
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۲	۲	۱	۲
۳	۳	۳	۱	۳
۳	۲	۱	۲	۴
۱	۳	۲	۲	۵
۲	۱	۳	۲	۶
۲	۳	۱	۳	۷
۳	۱	۲	۳	۸
۱	۲	۳	۳	۹

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{Y_i^2}$$

f: تعداد آزمایش
 Y_i: نتیجه‌ی آزمایش i ام برای هر یک از
 تعداد آزمایش

به منظور تعیین شرایط بهینه و تعیین سهم هر یک از پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند حذف، از روش S/N و رسم نمودارهای مربوط به آن استفاده شده است. مقدار نسبت S/N با استفاده از معادله زیر محاسبه شده و در جدول ۳ گزارش شده است.

جدول ۳- مقدار S/N برای آزمایش های مختلف

Table 3. The Value of S/N for Different Experiment

شماره آزمایش	پاسخ S/N
۱	۳۶/۴۶
۲	۳۸/۰۳
۳	۳۳/۱۵
۴	۳۷/۴۳
۵	۳۸/۸۶
۶	۳۶/۳۲
۷	۳۴/۰۵
۸	۳۳/۱۳
۹	۳۲/۱۵

متوسط مقدار S/N برای هر سطح از پارامترها به عنوان S/N

پاسخ در جدول ۴ گزارش شده است.

جدول ۴- پاسخ آنالیز تاگوچی برای فرآیند جذب سطحی حذف متیل ارانژ از طریق نانوذره

Table 4. The Results of Taguchi Analysis for the Process of the Elimination of Methyl Orange by the Nano-particle

متوسط S/N			فاکتور
سطح ۳	سطح ۲	سطح ۱	
۳۳/۱۱	۳۷/۵۴	۳۶/۶۱	غلظت اولیه آلاینده (mgL^{-1})
۳۳/۸۸	۳۶/۶۸	۳۶/۷۰	مقدار فتو کاتالیست (mgL^{-1})
۳۵/۳۶	۳۵/۸۷	۳۶/۰۳	دما
۳۴/۵۷	۳۶/۱۳	۳۶/۵۵	pH

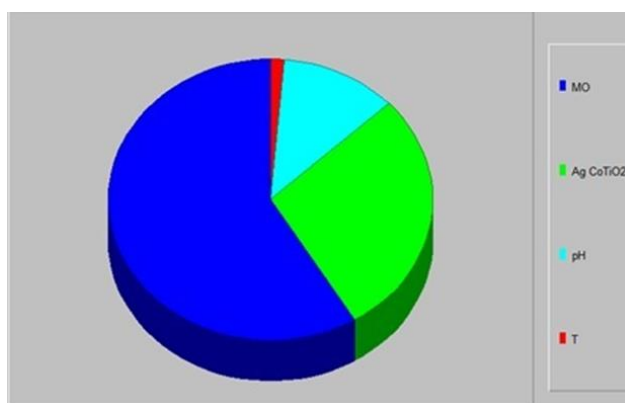
۱ مشخص است، مقدار غلظت متیل ارانژ و سپس مقدار کاتالیست بیشترین تأثیر را در میان فاکتورهای انتخابی دارند. و دمای کلسیناسیون نیز کم ترین تأثیر را در راندمان فرآیند حذف دارد.

در روش تاگوچی برای تعیین اثر هر یک از پارامترهای ورودی و سهم هر کدام از فاکتورها در میزان پاسخ، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده می شود. نتایج آنالیز ANOVA در جدول ۵ گزارش شده است. همانطور که در این جدول و شکل

جدول ۵- نتایج بدست آمده از تحلیل واریانس به منظور تعیین درصد تأثیر فاکتورهای مختلف در فرآیند حذف متیل ارانژ از محیط‌های آبی به وسیله ی نانوذره

Table 5. The Results of ANOVA for Determining the Effect of different Factors in the Process of Removal of Methyl Orange from the Aquatic Solution Using the Nano-particle

Percent (P%)	Pure Sum (S ²)	F-Ratio (F)	Variance (V)	Sum of Squares(S)	DOF (f)	فاکتور
۵۸/۶۴	۳۲/۷۶	-	۱۶/۳۸	۳۲/۷۶	۲	غلظت اولیه (mgL ⁻¹) متیل ارانژ
۲۸/۳۶	۱۵/۸۴	-	۷/۹۲	۱۵/۸۴	۲	مقدار کاتالیست
۱/۳۳	۰/۷۴	-	۰/۳۷	۰/۷۴	۲	دمای کلسیناسیون
۱۱/۶۷	۶/۵۲	-	۳/۲۶	۶/۵۲	۲	pH
-	-	-	-	-	۰	خطا



شکل ۱- نمودار اهمیت فاکتورهای مؤثر در فرآیند حذف متیل ارانژ به وسیله ی نانو ذره

Figure 1. The Graph for the Significance of the Factors Affecting the Process of Methyl Orange with the Nano-particle

کدام از فاکتورها در میزان پاسخ، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شده است بنابراین روش تاگوچی ابزاری قدرتمند در تعیین شرایط بهینه حذف می باشد.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه به دلیل حمایت مالی و امکانات آزمایشگاه قدردانی می گردد.

با توجه به این که مقدار S² برای پارامتر دمای کلسیناسیون کم می باشد، می توان از این پارامتر در تخمین شرایط بهینه چشم-پوشی کرد.

نتایج

نتایج بهینه سازی نانوذرات TiO₂ دوپه شده با دو فلز نقره و کبالت جهت حذف فتوکاتالیزوری متیل ارانژ به روش تاگوچی نشان می دهد که از پارامترهای مؤثر در راندمان حذف متیل ارانژ، بیش ترین تأثیر مربوط به مقدار نانو کاتالیست و کم ترین تأثیر مربوط به دمای کلسیناسیون می باشد. در واقع در روش تاگوچی برای تعیین اثر هر یک از پارامترهای ورودی و سهم هر

- Technology Company, First Edition, pp. 86-10 (2014). (In Persian)
8. Aber, S., Khataee, A. and Sheydaei, M., 2009. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds, *Bioresour. Technol.*, 100, 6586-6591.
 9. Behnajady, B., Moghaddam, J., Behnajady, M.A. and Rashchi, F., 2012. Determination of the optimum conditions for the leaching of lead from zinc plant residues in $NaCl-H_2SO_4-Ca(OH)_2$ media by the Taguchi method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 3887-3894.10.
 10. Elizalde-Gonzalez, M.P. and Hernandez-Montoya, V., 2009. Removal of Acid Orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study, *J. Hazard. Mater.*, 168, 515-522.

Reference

1. daneshnameh.roshd.ir
2. Balan, DSL, Monteneiro RTR 2001. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi, *J biotechnol.*, 89,141-145.
3. Herrmann, J.M., 1999. Hetrogeneous phtocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.*, 53, 115-129.
4. S.S. Hong, M.S. Lee, C.S. Ju, G.D. Lee, S.S. Park, K.T. Lim, *Catal. Today* 93-95 (2004) 871-876.
5. H.-Y. Chuang and D.-H. Chen, *Nanotechnology* 20, 105704 (2009).
6. R. Nouralensa, Design and analysis of experiments. Tehran: Iran University of Science & Technology, Sixth Edition (2014). (In Persian)
7. A. Zinali, Taguchi Test Design Using Qualitek Software, Tehran: Petrochemical Research and