

بهینه سازی حذف رنگزای دایرکت بلو ۷۱ در فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H₂O₂ به روش سطح

پاسخ

افشین ملکی^۱، مهدی هادی^۲، مهری سلیمانی امین آباد^۳

۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.

۲- دانشجوی دکتری پژوهشی، مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

۳- (نویسنده مسئول) دانشجوی فوق لیسانس بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.

mehri.solaimany@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۷

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۷

چکیده:

مقدمه: ترکیبات رنگزا از طریق پساب عملیاتها و فرایندهای تولید و مصرف در صنایع مختلف به محیط تخلیه می شوند. این مواد به دلیل سرطان زایی تهدیدی برای محیط زیست به شمار می روند. امروزه فرایند اکسیداسیون UV/H₂O₂ در مطالعات مختلف برای تخریب رنگزها گزارش شده است. در این مطالعه بهینه سازی فرایند حذف رنگزای دایرکت بلو ۷۱ در سیستم UV/H₂O₂ با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شد.

روش پژوهش: بر مبنای یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی به روش بهینه D، بررسی تأثیر متغیرهای مستقل شامل pH، غلظت پراکسید هیدروژن و زمان پرتو دهی بر راندمان حذف رنگزا با تعداد ۲۵ تیمار انجام شد. بهینه سازی شرایط با استفاده از روش سطح پاسخ و تحلیل مدل پیشنهادی به روش آنالیز واریانس ANOVA انجام شد.

یافته ها: مدل پیشنهادی برای میزان راندمان حذف رنگزا از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار و ضعف برازش برای مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵ درصد بی معنی بود. راندمان حذف رنگ تابع تغییرات غلظت H₂O₂ و زمان پرتو دهی بود. فرایند تابع تغییرات pH نبود و مقدار راندمان حذف رنگزای DB71 در شرایط بهینه (220 mg/l پراکسید هیدروژن و زمان ۱۶ دقیقه)، برابر ۹۹/۲ درصد تعیین گردید.

نتیجه گیری: اکسیداسیون فتوشیمیایی با پراکسید هیدروژن یک روش کارآمد برای حذف رنگزای DB71 از محلولهای آبی می باشد. طراحی آزمایش به روش بهینه D می تواند به نحو مطلوبی فرایند حذف را بهینه سازی نماید و با کاهش تعداد آزمایشها بهترین شرایط حذف آلاینده را تأمین کند.

کلید واژه ها: پراکسید هیدروژن، رنگزای دایرکت بلو ۷۱، روش سطح پاسخ، نور فرابنفش.

مقدمه و هدف

اشاره کرد که به همراه سایر ساختارهای عامل ایجاد رنگ، مسئول ایجاد رنگ می باشد(۲). استفاده کننده های اصلی این ترکیبات رنگزا صنعتی چون نساجی، کاغذ و چاپ، پلاستیک، و غیره می باشند. در حال حاضر تولید جهانی این رنگها در حدود ۴۵۰۰۰۰ تن در سال برآورد شده است. علاوه بر این حدود ۵۰۰۰۰ تن از این مواد شیمیایی از طریق پساب ناشی از عملیات ها و فرایندهای تولید و

رنگزهای مصنوعی یک دسته مهم از مواد شیمیایی هستند که در بسیاری از فرایندهای صنعتی استفاده می شوند. تقریباً ۸۰ درصد از ترکیبات رنگزای با پایه آزو تولید می شوند (۱). از مشخصه رنگزهای آزو می توان به وجود باند دوگانه نیتروژن (N=N) در ساختار شیمیایی آنها

روش طراحی آزمایش و تحلیل نتایج آزمایش به کمک روش سطح پاسخ^۲ (RSM) در بسیاری از مطالعات مختلف مورد استفاده قرار گرفته است (۱۸-۲۲). روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش در تجزیه و تحلیل داده ها به نحوی که بتواند به یک نتیجه گیری هدفمند و قابل اطمینان منتج شود، بسیار سودمند است. RSM در واقع مجموعه خاص از روشهای ریاضی و آماری می باشد که برای طراحی آزمایشها، ساخت مدل، ارزیابی شرایط بهینه اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته مورد استفاده قرار می گیرد (۲۳).

در این روش خصوصیات بهره برداری سیستم بر حسب متغیرهای پیوسته تحت عنوان متغیرهای پاسخ سنجیده می شود (۲۴، ۲۵). با وجودی که RSM در ابتدا به منظور تعیین شرایط عملیاتی بهینه در صنایع شیمیایی توسعه یافت، اما در حال حاضر در زمینه های مختلف و برنامه های کاربردی در علوم فیزیک و مهندسی و همچنین در علوم زیستی، بالینی و علوم اجتماعی استفاده می شود (۲۶). در این مطالعه، از روش سطح پاسخ برای مدل کردن و بهینه سازی فرایند حذف رنگزای دایرکت بلو ۷۱ (DB71) با استفاده از فرایند تلفیقی UV/H₂O₂ از محلولهای آبی، استفاده می شود. این روش توزیع منطقی از نقاط طراحی در سراسر ناحیه طراحی فراهم می کند، کفایت مدل را با انجام آزمون ضعف برازش^۳ می سنجد. همچنین امکان تخمین خطاهای داخلی و خارجی را فراهم می کند. در روش پاسخ سطح تعداد آزمایشها به حداقل ممکن کاهش پیدا کرده و نیازی به تعداد سطوح زیاد برای هر متغیر مستقل نیست (۲۴، ۲۵).

مواد و روشها:

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی (آزمایشگاهی) می باشد. رنگزای BD71 (C₄₀H₂₈N₇NaO₁₃S₄) با درصد خلوص بالاتر از ۷۰ درصد از شرکت الوان ثابت در استان

مصرف به هدر می روند. بین ۱ تا ۱۵ درصد ترکیبات رنگزا از طریق پساب ها تخلیه می شوند و در نتیجه یک تهدید بالقوه برای محیط زیست به شمار می روند (۳). بسیاری از رنگ های به کار رفته، پلیمرهایی با ساختار شیمیایی قوی هستند که قابلیت تجزیه بیولوژیکی آنها ضعیف است. ترکیبات رنگزا به دلیل وجود پیش ساز در ساختار شیمیایی آنها و همچنین محصولات ناشی از تجزیه آنها، باعث مشکلات زیست محیطی خاصی می شوند.

به عنوان مثال از این ترکیبات می توان به آمینهای آروماتیک که به شدت سرطان زا هستند اشاره کرد (۴). تکنیک های مختلف بسیاری برای حذف ترکیبات رنگزا از محیط های آبی پیشنهاد شده است. از این تکنیک ها می توان به فرایندهای جذب سطحی (۵-۸)، تخریب توسط امواج اولتراسونیک (۹)، کوآگولاسیون شیمیایی (۱۰)، نانوفیلتراسیون (۱۱) و الکتروکوآگولاسیون توأم با شناورسازی (۱۲) اشاره کرد. با این حال، این روش های متداول اساساً باعث انتقال آلاینده از فاز مایع به فاز جامد می شوند. بنابراین، نه تنها فرایندهای تصفیه شیمیایی بلکه فرایندهای تصفیه بیولوژیکی ساده نیز قادر به رنگ زدایی و حذف این آلاینده ها از محیط های آبی نیستند. در میان دیگر فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی که برای تصفیه ترکیبات رنگزا و پساب واحدهای رنگرزی مورد بررسی قرار گرفته اند، می توان به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ اشاره کرد که به خوبی قادر به حذف رنگ، سم زدایی، و معدنی سازی ترکیبات رنگی پساب کارخانه های نساجی و رنگرزی می باشند (۱۳، ۱۴). امروزه استفاده از فرایندهای اکسیداسیون UV/H₂O₂، فتوفتون و شبه فتون در مطالعات مختلف برای تخریب مولکولهای رنگزای گوناگون گزارش شده است (۱۵، ۱۶). به طور کلی این فرایندها مستلزم تولید رادیکال های آزاد •OH در محلول، در حضور نور UV می باشند. این رادیکال ها می توانند پس از حمله به مولکول های رنگزا آنها را تخریب و یا تبدیل به ترکیبات بی ضرر کنند (۱۷).

2 Response Surface Methodology (RSM)

۳ Lack of fit

1 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

اندازه گیری مقدار رنگزای DB71 به روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از دستگاه UV-Vis و در طول موج ۵۸۷ نانومتر انجام شد. مقدار راندمان حذف رنگزا با اندازه گیری میزان جذب نور قبل (A_0) و بعد (A) از آزمایش، از طریق رابطه زیر تعیین گردید.

$$\text{Decoloration \%} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

اثر متغیرهای مستقل یعنی غلظت پراکسید هیدروژن، مدت زمان پرتودهی و pH بر میزان راندمان حذف رنگزای DB71 از طریق طرح آزمایش به روش بهینه D^1 با ۲۵ تیمار کاملاً تصادفی مطابق جدول شماره ۱ مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه به منظور طراحی آزمایشها از نرم افزار Design Expert نسخه ۸/۰/۱ استفاده شد.

با کاربرد آنالیز رگرسیون، شاخص های اندازه گیری شده در قالب یک چندجمله ای درجه دوم بر طبق معادله زیر مدل سازی شدند.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e_i$$

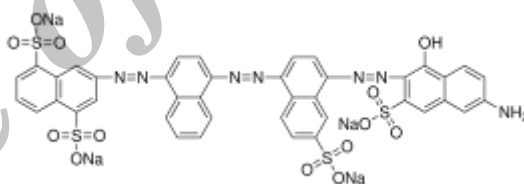
در این رابطه β_0 ، β_j ، β_{jj} و β_{ij} ضرایب ثابت و η متغیر پاسخ یعنی راندمان حذف رنگزای DB71 می باشند. X نشان دهنده متغیرهای مستقل بوده که در این مطالعه منظور غلظت پراکسید هیدروژن، زمان پرتودهی و pH اولیه می باشند.

کیفیت مدل برازش داده شده بر راندمان حذف رنگزا با استفاده از شاخص های ضریب تعیین R^2 و ضریب R^2 اصلاح شده بر طبق روابط زیر تعیین گردید:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_r}{SS_m + SS_r}$$

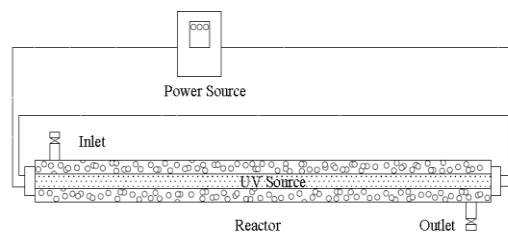
$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_r / DF_r}{(SS_m + SS_r) / (DF_m + DF_r)}$$

همدان خریداری شد. ساختار شیمیایی رنگزا در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. محلول مادر پراکسید هیدروژن با غلظت ۱۰۰۰۰ mg/l، از طریق به حجم رساندن مقدار 26.81ml از محلول تجاری (۳۳٪ w/w) تا ۱۰۰۰ سی سی به کمک آب مقطر تهیه شد. غلظت اولیه رنگزا در همه تیمارها برابر ۵۰ mg/l در نظر گرفته شد. از طریق اسکن کردن جذب نور توسط محلولی با غلظت ۵۰ mg/l از رنگزای DB71 در محدوده طول موج مرئی (با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر)، مقدار طول موج حداکثر جذب برابر با ۵۸۷ nm تعیین شد. مواد شیمیایی مورد نیاز از قبیل اسید سولفوریک و سود سوزآور و پراکسید هیدروژن با مارک تجاری Merck استفاده شدند. به منظور تنظیم pH از محلولهای اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم 0.1 mol/l استفاده شد. برای تهیه محلول های آبی در کلیه آزمایش ها، از آب مقطر و در شرایط دمای محیط (20 ± 2) استفاده شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای DB71

به منظور انجام آزمایشها از یک سیستم کم فشار تامین کننده نور ماورای بنفش مطابق شکل شماره ۲ و با میزان دوز پرتودهی $50000 \mu\text{ws}/\text{cm}^2$ و طول موج ۲۵۴ نانومتر استفاده شد. مدت زمان پرتودهی در دامنه بین ۵ تا ۳۰ دقیقه انتخاب شد. بنابر این میزان شدت نور ماورای بنفش در این مطالعه در دامنه $167 - 28 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ بررسی گردید.



شکل ۲: سیستم تولید نور UV

¹ - D-Optimal

علاوه بر این عبارت درجه دوم غلظت H_2O_2 و همچنین زمان پرتودهی نیز معنی دار بودند. از نظر آماری متغیر pH تأثیر معنی داری بر راندمان حذف رنگزا نداشت و از مدل حذف شد.

به منظور بررسی کفایت مدل پیشنهادی در این مطالعه مطابق شکل ۳ از نمودارهای آماری مختلف شامل نمودار توزیع نرمال، نمودار همبستگی، نمودار باقیمانده های استیودنت شده خارجی (برای کنترل داده های پرت) و نمودار باقیمانده های استیودنت شده داخلی استفاده شد.

در شکل ۳-الف)، مدل پیشنهادی برای راندمان حذف DB71 به ترتیب با مقادیر R^2 و R^2 اصلاح شده برابر 0.85 و 0.82، به خوبی بر داده های آزمایشی منطبق است. در شکل ۳-ب) مقادیر باقیمانده های استیودنت شده داخلی بیانگر قابل قبول بودن مدل در تأمین فرضیات آنالیز واریانس می باشد. در شکل ۳-ج) مقادیر باقیمانده های استیودنت شده، در مقابل مقادیر پیش بینی شده درصد حذف رنگزا ترسیم شده اند. در شکل ۳-د)، مقادیر استیودنت شده خارجی یا داده پرت t برای مدل راندمان حذف رنگزا نشان داده شده است. پلات داده پرت t نشان می دهد که مقادیر پیش بینی شده، چند برابر انحراف معیار، از مقادیر واقعی نوسان دارند. به منظور بهینه سازی شرایط عملیاتی حذف رنگزا DB71، ابتدا نمودار تک متغیره نشان دهنده اثر هر یک از متغیرهای غلظت پراکسید هیدروژن و زمان پرتودهی ترسیم شد.

در شکل ۴ نمودار همپوشانی اثر پراکسید هیدروژن و زمان پرتودهی نشان داده شده است. بهینه سازی شرایط عملیاتی بر اساس نمودارهای یک متغیره (شکل ۵-الف و ب))، نمودار اغتشاش متغیرها (شکل ۵-ج))، و نمودار سطح پاسخ (شکل ۵-د)) انجام شد. مقدار راندمان حذف رنگزای DB71 در شرایط بهینه 220 mg/l پراکسید هیدروژن و زمان پرتودهی ۱۶ دقیقه، برابر 99.2 درصد تعیین گردید.

در روابط فوق SS_m و SS_r به ترتیب نشان دهنده مجموع مربعات باقیمانده ها و مدل می باشند. DF_m و DF_r نیز به ترتیب بیانگر درجه آزادی باقیمانده ها و مدل هستند.

یافته ها:

آنالیز واریانس (ANOVA) برای ارزیابی اثرات معنی دار متغیرهای مستقل بر روی متغیر پاسخ یعنی راندمان حذف رنگزا DB71 انجام شد. آنالیز واریانس پرکاربردترین تکنیک به منظور تفسیر نتایج آماری می باشد (۲۳، ۲۴). با انجام آنالیز رگرسیونی، مدل چند جمله ای درجه دوم برای پیش بینی مقدار راندمان به دست آمد. برازش داده های به دست آمده برای میزان راندمان حذف بر اساس مدل چند جمله ای درجه دوم صورت گرفت. مدل پیشنهادی برای برآورد مقدار راندمان حذف رنگزا مطابق رابطه زیر تعیین گردید:

$$\text{حذف رنگزا (\%)} = 22.214 + (0.325H_2O_2) + (3.735\text{Time}) - (0.001H_2O_2^2) - (0.073\text{Time}^2)$$

جدول ۱: شرایط طرح آزمایش به روش بهینه D

انحراف معیار	میانگین	مقدار حداکثر (+)	مقدار حداقل (-)	واحد	نام متغیر
116.99	153.21	۳۰۰	۱۰	mg/l	H2O2
2.59	6.03	۹	۳		pH
10.78	16.97	۳۰	۵	min	Time

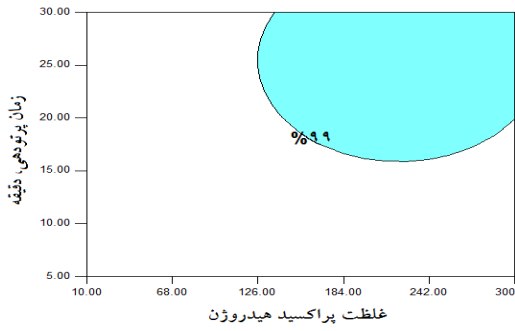
جدول ۲: نتایج آنالیز واریانس و متغیرهای پیشگو در مدل پیش بینی

کننده راندمان حذف DB71

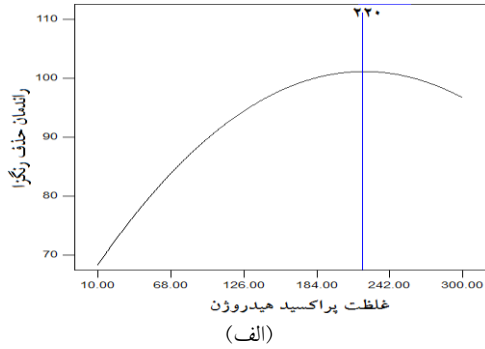
منبع	مقدار F	احتمال	مجموع مربعات	درجه آزادی
مدل	28.349	$0.0001 <$	9574.3	۴
A- H_2O_2	38.440	$0.0001 <$	3245.6	۱
C-Time	46.073	$0.0001 <$	3890.0	۱
A ²	13.434	0.0015	1134.3	۱
C ²	6.500	0.0191	548.8	۱
باقیمانده خطا	-	-	1688.6	۲۰
ضعف برازش	0.862	0.6267	1217.9	۱۵

مطابق جدول ۲ از نظر آماری متغیرهای مستقل غلظت H_2O_2 و زمان پرتودهی به صورت خطی معنی دار بودند.

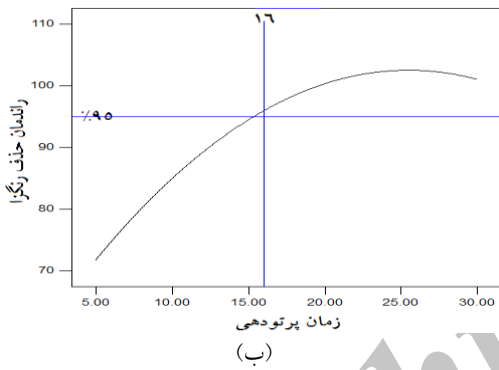
- 1- Outliers
- 2- Outlier t



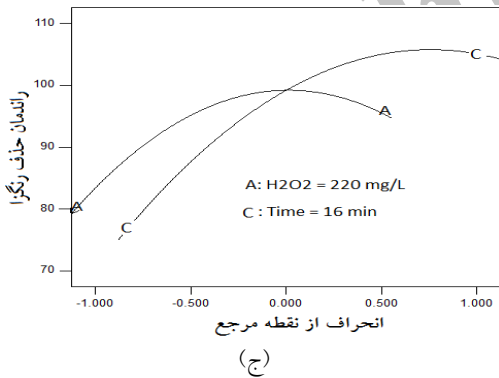
شکل ۴: نمودار همپوشانی اثر پراکسید هیدروژن و زمان پرتوهی



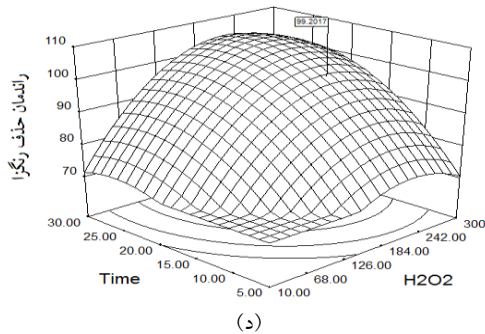
(الف)



(ب)

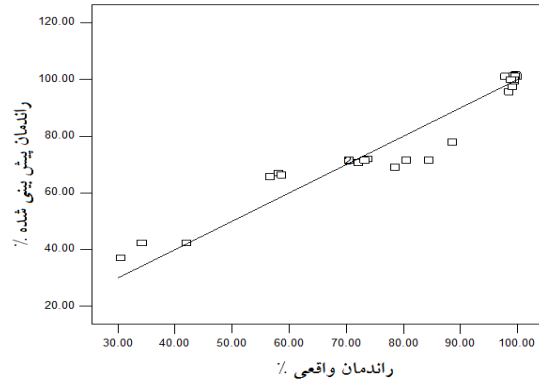


(ج)

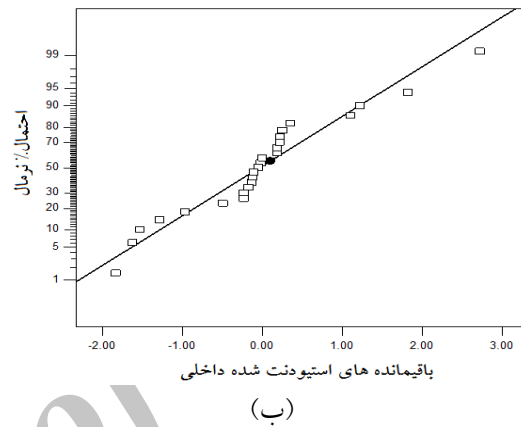


(د)

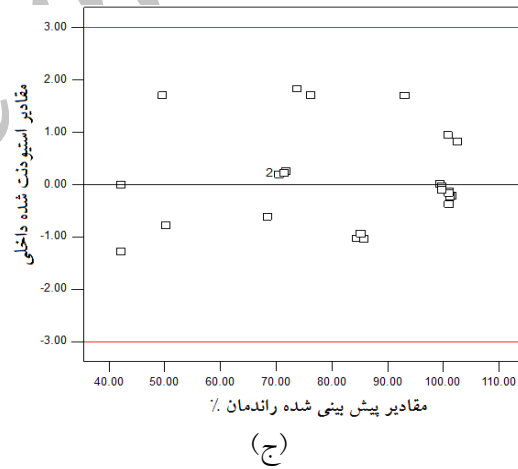
شکل ۵: شرایط بهینه عملیاتی حذف رنگای DB71



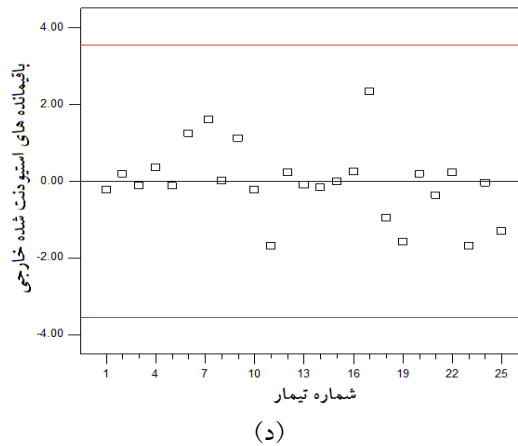
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۳: بررسی کفایت مدل

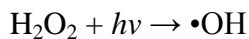
بحث و نتیجه گیری:

بر اساس نتایج آنالیز واریانس در جدول ۲، مدل رگرسیونی پیشنهادی برای میزان راندمان حذف رنگزای DB71 از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می باشد. همچنین ضعف برازش مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵ درصد بی معنی بود. بر اساس آزمون ضعف برازش اختلاف بین مقادیر پیش بینی شده و مقادیر مشاهداتی با مقادیر خطای خالص بین تکرارهای مختلف از مقدار متغیر پاسخ مقایسه می شوند. از لحاظ آماری نباید اختلاف معناداری بین خطای مدل و خطای خالص بین تکرارهای مختلف از مقدار متغیر پاسخ وجود داشته باشد و به عبارتی این آزمون بایستی از نظر آماری معنادار نباشد در غیر این صورت مدل پیشنهادی قابل قبول نخواهد بود (۲۴، ۲۵).

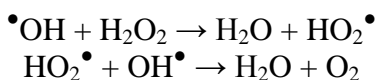
بر اساس شکل ۳-ب) نه تنها به ترانسفرم کردن متغیر پاسخ نیاز نیست بلکه توزیع خطاها به طور قابل قبولی نرمال است. به طور کلی داده ها در این شکل ۳-ج) بایستی به صورت تصادفی توزیع شده باشند. در این حالت واریانس مقادیر مشاهداتی برای تمامی مقادیر پاسخ ثابت خواهد بود. چنانچه داده ها در این شکل به گونه ای توزیع شده باشند که شکلی شبیه بلندگو (>) حاصل شود، در این صورت متغیر پاسخ بایستی ترانسفرم شود (۲۳، ۲۴). همانطور که دیده می شود بر اساس این شکل به ترانسفرم کردن مدل نیاز نیست. درحین مدلسازی، داده های پرت باید به دقت مورد بررسی قرار گیرند، زیرا آنها می تواند نشان دهنده وجود یک خطای ساده که ناشی از بروز اشتباه در ثبت داده ها و یا نشان دهنده خطاهای جدی تری از قبیل انتخاب ناحیه ای از متغیر مستقل که تأثیر قابل قبولی بر متغیر پاسخ ندارد، باشند (۲۳، ۲۴). در شکل ۳-د) بایستی بخش عمده مقادیر باقیمانده های استاندارد در فاصله بین ± 3.5 قرار گیرد و هر مشاهده ای با مقدار باقیمانده استیودنت شده خارج از این دامنه، به طور بالقوه متفاوت از مقدار مشاهداتی آن خواهد بود و به عنوان یک داده پرت محسوب می شود (۲۳، ۲۴). در شکل ۳-د)، مقادیر

داده های پرت t ، تماماً در دامنه بین ± 3.5 قرار دارند که نشان می دهد مدل برازش شده برای متغیر پاسخ، قابل قبول بوده و عاری از خطاهای ناشی از بروز اشتباه در ثبت داده می باشد.

در نمودار همپوشانی (شکل ۴) محدوده سایه خورده نشان دهنده ناحیه ای است که مقدار رنگزای DB71 در شرایط بهینه عملیاتی بیش از ۹۹ درصد حذف شده است. مطابق شکل ۵- (الف) همانطور که دیده می شود با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۱۰ به 220 mg/l ، مقدار راندمان حذف رنگ افزایش می یابد. به طور کلی پراکسید هیدروژن در حضور نور UV مطابق رابطه زیر قادر به جذب انرژی کافی، ساختار مولکول پراکسید هیدروژن در باند اکسیژنی O-O دچار گسیختگی شده و این مسئله منجر به تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل یعنی $\bullet\text{OH}$ می شود. رادیکال هیدروکسیل تولید شده قادر است به دلیل واکنش پذیری بالا، ساختار شیمیایی رنگ را شکسته و آن را تخریب کند (۲۷).



همانطور که در شکل ۵- (الف) دیده می شود می توان نتیجه گرفت که بیشترین مقدار رادیکال هیدروکسیل در غلظت اولیه 220 mg/l از پراکسید هیدروژن تولید می شود. از این رو نقطه بهینه برای مقدار غلظت اولیه پراکسید هیدروژن 220 mg/l در نظر گرفته شد. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۲۲۰ به 300 mg/l مقدار راندمان حذف روند نزولی پیدا می کند. مطابق روابط زیر این کاهش ناشی از واکنش پراکسید هیدروژن اضافی با رادیکال های هیدروکسیل است که در نتیجه این واکنش ها، مقدار رادیکال های آزاد هیدروکسیل و در نتیجه راندمان حذف رنگزا کاهش می یابد (۲۸).



مطابق شکل ۵-ب) با افزایش مدت زمان پرتودهی از ۵ دقیقه تا حدود ۱۶ دقیقه، در حدود ۹۵٪ از رنگزا تجزیه شد. افزایش بیشتر زمان پرتودهی تا ۲۰ دقیقه منجر به

رنگزای DB71 را در مقایسه با بسیاری از فرایندهای، از نظر عملیاتی تأمین کند.

جدول ۳: مقایسه نتایج سایر مطالعات در حذف رنگزای DB71 از محیطهای آبی

رنگزا	فرایند	عملکرد و شرایط بهینه	رفرنس
DB71	جذب سطحی با ساقه آفتابگردان	راندمان نسبتاً پایین	(۲۹)
DB71	استفاده از کاتالیست TiO_2 در مجاورت پرتوی UV-C در یک راکتور سوسپانسیونی با جریان رو به بالا	فرایند UV/TiO_2 در مقایسه با پرتوی UV به تنهایی راندمان بیشتری دارد. تحت شرایط بهینه (40 mg/l) کاتالیست، pH خنثی، دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و پرتو دهی به مدت ۱۲۰ دقیقه) راندمان ۹۷ درصد تأمین شد.	(۳۰)
DB71	فرایند فتون توأم با سنجش آنالین به روش اسپکتروفتومتری	تحت شرایط بهینه (فرایند فتون توأم با $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] = 200:1$ ، pH برابر 3.5، دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه) راندمان ۹۹/۸ درصد تأمین شد.	(۳۱)
DB71	فرایند فتون به منظور حذف رنگزا بر حسب غلظت رنگ و COD	تحت شرایط بهینه ($Fe^{2+} = 3 \text{ mg/l}$ ، $H_2O_2 = 125 \text{ mg/l}$ ، pH 3.0 و مدت زمان ۲۰ دقیقه) راندمان ۹۴ درصد حذف رنگزا و ۵۰/۷ درصد حذف COD تأمین شد.	(۳۲)
DB71	فرایند سونو-فتوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیست ZnO و منبع اولتراسونیک با توان 95W و 20kHz	تجزیه رنگزا به شدت تحت تأثیر غلظت اولیه آن، مقدار کاتالیست و pH بوده و pH اسیدی باعث تسریع فرایند تجزیه رنگزا گردید. پراکسید هیدروژن تجزیه رنگ را تسریع و کاربرد توأم UV و ZnO نتایج بهتری را از نظر حذف رنگزا تأمین نمود.	(۳۳)
DB71	فرایند سونوکاتالیتیک با استفاده از کاتالیست آهن صفر ظرفیتی (ZVI) در حضور منبع التراسوند با فرکانس پایین (20kHz)	تحت شرایط بهینه (0.3 g/l کاتالیست، pH معادل 2.5، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۲۵ دقیقه) راندمان حذف ۱۰۰ درصد در شرایطی با غلظت اولیه 100 mg/l از رنگزا تأمین شد.	(۳۴)
DB71	فرایند فتوشیمیایی UV/H_2O_2 و بهینه‌سازی فرایند با استفاده از طراحی روش پاسخ سطح بهینه D	تحت شرایط بهینه (پراکسید هیدروژن برابر 220 mg/l و زمان پرتو دهی ۱۶ دقیقه) رنگزای DB71 بیش از ۹۹ درصد حذف گردید.	این مطالعه

استفاده از تکنیک آماری طرح آزمایش به دلیل کاهش تعداد آزمایشها و همچنین بهره مندی از روشهای آماری

حذف کامل رنگزا گردید. به لحاظ تئوری و بر اساس مدل ریاضی پیشنهادی برای راندمان حذف، چنانچه زمان پرتو دهی از ۲۰ دقیقه بیشتر انتخاب شود راندمان حذف از ۱۰۰٪ بیشتر خواهد بود که از نظر عملیاتی به مفهوم اتلاف انرژی می باشد. از این رو با توجه به تأثیر متقابل پراکسید هیدروژن و زمان پرتو دهی بر راندمان حذف، زمان پرتو دهی، معادل با ۹۵٪ حذف رنگزا یعنی ۱۶ دقیقه به عنوان نقطه بهینه زمان پرتو دهی منظور شد. در ادامه به منظور برآورد راندمان حذف رنگزا، بهینه سازی فرایند با در نظر گرفتن غلظت اولیه 220 mg/l پراکسید هیدروژن و زمان پرتو دهی ۱۶ دقیقه انجام شد. شکل های ۵- (ج) و ۵- (د) به ترتیب نشان دهنده نمودار اغتشاش و نمودار سطح پاسخ در نقطه بهینه عملیاتی می باشند. همانطور که دیده می شود در بهینه ترین حالت، مقدار راندمان حذف رنگزا برابر با 99.2٪ می باشد. در نمودار اغتشاش اثرات تمام عوامل در شرایط اجرای بهینه در فضای طراحی مقایسه می شوند. نمودار اغتشاش کمک می کند تا اثر همه عوامل در یک نقطه خاص در فضای طراحی با هم مقایسه شوند. بر اساس نمودار اغتشاش و نمودار سه بعدی سطح پاسخ، راندمان حذف به شدت تابع تغییرات غلظت H_2O_2 و زمان پرتو دهی می باشد.

بر اساس نتایج این مطالعه میزان راندمان حذف رنگزای DB71 تابع تغییرات غلظت اولیه پراکسید هیدروژن و مدت زمان پرتو دهی می باشد. pH اولیه محلول تأثیری بر میزان راندمان حذف DB71 ندارد. از نظر آماری راندمان حذف با غلظت H_2O_2 و زمان پرتو دهی به صورت خطی و همچنین با عبارات درجه دوم این متغیرها ارتباط معناداری نشان داد. در جدول ۳ نتایج مطالعه حاضر با سایر مطالعات انجام شده به منظور حذف رنگزای DB71 از محیطهای آبی مورد مقایسه قرار گرفته است. بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه، طراحی آزمایش به روش بهینه D می تواند به نحو مطلوبی فرایند حذف را بهینه سازی نموده و با کاهش تعداد آزمایشها، بهترین شرایط حذف

حذف ترکیبات رنگزا استفاده گردد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام پذیرفت. از مسئولین دانشگاه و دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کردستان صمیمانه قدردانی می شود.

دقیق می تواند مناسبترین شرایط عملیاتی فرایند تصفیه را پیش بینی نماید. در این حالت مقدار مصرف مواد مورد نیاز فرایند از قبیل پراکسید هیدروژن کاهش یافته و همچنین هزینه های مصرفی انرژی برای تأمین پرتوی UV به دلیل بهینه سازی مدت زمان پرتو دهی، کمتر و بهینه می شود. لذا پیشنهاد می شود از روش طرح آزمایش سطح پاسخ با تکنیک بهینه سازی D در سایر مطالعات مشابه به منظور

References:

1. Chapman DV. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring: E & Fn Spon;1996.
2. DWAF; WRC. South African water quality management series. Procedures to Assess Effluent Discharge Impacts , 1995.
3. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical reviews. 1995;95(1):69-96.
4. Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY, Tabrizi NS. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of DirectRed 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. Chemical Engineering Journal. 2005;112(1):191-196.
5. Hadi M, McKay G, Samarghandi MR, Maleki A, Solaimany Aminabad M. Prediction of optimum adsorption isotherm: comparison of chi-square and Log-likelihood statistics. Desalination and Water Treatment. 2012;49(3-1): 81-94.
6. Hadi M, Samarghandi MR, McKay G. Simplified fixed bed design models for the adsorption of acid dyes on novel pine cone derived activated carbon. Water, Air, & Soil Pollution. 2011;218(1): 197-212.
7. McKay G, Hadi M, Samadi MT, Rahmani AR, Aminabad MS, Nazemi F. Adsorption of reactive dye from aqueous solutions by compost. Desalination and Water Treatment. 2011;28(1-3):164-173.
8. McKay G, Mesdaghinia A, Nasser S, Hadi M, Solaimany Aminabad M. Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: Fractional theoretical capacity & error analysis. Chemical Engineering Journal. 2014;251:236-247.
9. Maleki A, Mahvi AH, Ebrahimi R, Zandsalimi Y. Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. Korean Journal of Chemical Engineering. 2010;27(6):1805-1810.
10. Alkarkhi AF, Lim HK, Yusup Y, Teng TT, Abu Bakar MA, Cheah KS. Treatment of Terasil Red R and Cibacron Red R wastewater using extracted aluminum from red earth: Factorial design. Journal of environmental management. 2013;(121):122-129.
11. Zhu X, Zheng Y, Chen Z, Chen Q, Gao B, Yu S. Removal of reactive dye from textile effluent through submerged filtration using hollow fiber composite nanofiltration membrane. Desalination and Water Treatment. 2013;(51):6101-6109.
12. Zodi S, Merzouk B, Potier O, Lopicque F, Leclerc J-P. Direct Red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/ flotation reactor. Separation and Purification Technology. 2013;108:215-222.
13. Ali AM, Najmy R. Structural, optical and photocatalytic properties of NiO-SiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel technique. Catalysis Today. 2013;208:2-6.
14. Cui B, Peng H, Xia H, Guo X, Guo H. Magnetically recoverable core-shell nanocomposites γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂-Ag with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity. Separation and Purification Technology. 2013;103:251-257.
15. Kositz M, Antoniadis A, Poullos I, Kiridis I, Malato S. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. Solar Energy. 2004;77(5):591-600.
16. Haghazari N, Karami C, Ghodrati K, Maleki F. Nitration of Phenols with Fe(NO₃)₂.9H₂O in the Presence of Nano-SiO₂ as an Efficient Catalyst. International Nano Letters (INL). 2011;1(1):30-33.

17. Cater SR, Stefan MI, Bolton JR, Safarzadeh-Amiri A. UV/H₂O₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. *Environmental science & technology*. 2000; 34(4):659. 662-659
18. Zhu X, Tian J, Liu R, Chen L. Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*. 2011;81(3):444-450.
19. Ling Y-Q, Nie H-L, Su S-N, Branford-White C, Zhu L-M. Optimization of affinity partitioning conditions of papain in aqueous two-phase system using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*. 2010;73(3):443-448.
20. Vepsäläinen M, Ghiasvand M, Selin J, Pienimaa J, Repo E, Pulliainen M, et al. Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). *Separation and Purification Technology*. 2009;69(3):255-261.
21. Jaji M, Bamgbose O, Odukoya O, Arowolo T. Water quality assessment of Ogun River, south west Nigeria. *Environmental monitoring and assessment*. 2007;133(1):473-482.
22. Körbahti BK, Rauf M. Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye. *Chemical Engineering Journal*. 2008;138(1):166-171.
23. Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;133(1-3):226-232.
24. Montgomery DC. *Design and analysis of experiments*: Wiley; 2008.
25. Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. *Response surface methodology*: process and product optimization using designed experiments: Wiley, 2009.
26. Hu Q, Zhang C, Wang Z, Chen Y, Mao K, Zhang X, et al. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1-3):795-803.
27. The American Apparel & Footwear Association (AAFA). *Global Textile Effluent Guidelines*, 2010.
28. EPA NSW. *The Utilisation of Treated Effluent by Irrigation*, 1995.
29. Sun G, Xu X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36(3):808-812
30. Saien J, Soleymani AR. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):506-512.
31. Tunç S, Gürkan T, Duman O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181-182:431-442.
32. Ertugay N, Acar FN. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013 (In Press).
33. Ertugay N, Acar FN. The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst. *Applied Surface Science*. 2014 (In Press).
34. Ertugay N, Acar FN. Sonocatalytic degradation of Direct Blue 71 azo dye at the presence Zero-Valent Iron (ZVI). *Desalination and Water Treatment*. 2013;51(40-42):7570-7576.

Optimization of Direct Blue 71 (DB71) Removal in UV/H₂O₂ Process, Using Response Surface Methodology

Afshin Maleki¹, Mahdi Hadi², Mehri Solaimany Aminabad³

1. Associate professor, Kurdistan Environmental Health Research Center, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran
2. PhD student, Center for Water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. (**Corresponding Author**), MSc student, Kurdistan Environmental Health Research Center, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran. mehri.solaimany@yahoo.com

Received: 2013/12/28

Accepted: 2014/5/28

Abstract:

Introduction: Dye compounds are discharged into environment through wastewater produced during various industrial operations and procedures of production and consumption. Given their carcinogenic characteristics, dyes are threats to the environment. Oxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation (UV/H₂O₂) has been reported in various studies for degradation of dyes. In this study, we aimed to optimize direct blue 71 (DB71) removal by UV/H₂O₂ process, using response surface methodology.

Methods: Based on an experimental study, performed by D-optimal method, effects of independent variables including pH, hydrogen peroxide concentration, and exposure time on dye removal efficiency were studied (a total of 25 treatments). Optimization of conditions and the analysis of the proposed model were performed using response surface methodology and ANOVA test, respectively.

Results: The proposed model for dye removal was statistically significant at a confidence level of 95%. Poor model fit was insignificant at a confidence level of 95%. Dye removal efficiency was dependent on H₂O₂ concentration and radiation time. The process was not pH-dependent and removal efficiency of DB71 at optimal conditions (220 mg/L hydrogen peroxide and irradiation time of 16 min) was 99.2%.

Conclusion: Photochemical oxidation with hydrogen peroxide is an effective method for the removal of DB71 from aqueous solutions. Experimental design with D-optimal method can be used to optimize the process, reduce the number of experimental tests, and provide the best conditions for dye removal.

Keywords: Direct blue 71 dye; hydrogen peroxide; response surface methodology; ultraviolet light.