

حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂/Fe₃O₄: بهینه سازی

شرایط تصفیه با استفاده از طراحی آزمایش

محسن اربابی^۱، بابک میاحی^{۱*}، فاضل محمدی مقدم^۱، مرتضی سدهی^۲، سارا همتی^۱^۱گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ ^۲گروه اپیدمیولوژی و آمار زیستی، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۵/۶/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۲۸

چکیده:

زمینه و هدف: فاضلاب های رنگی برای حیوانات، انسان و زیستگاه گیاهان به شدت سمی می باشد و موجب ایجاد بیماری های متعددی در انسان مانند آلرژی، سرطان و جهش می شوند. هدف این مطالعه حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ با استفاده از UV/H₂O₂ به همراه نانو کاتالیست های Fe₃O₄ می باشد. بهینه سازی فرآیند با استفاده از طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی به منظور بررسی پارامترهای تأثیر گذار از قبیل غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳، pH، زمان، مقادیر آب اکسیژنه و نانو کاتالیست Fe₃O₄ در حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ و یافتن شرایط بهینه، به روش سطح پاسخ صورت گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش انجام شد.

یافته ها: شرایط بهینه حذف شامل غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳، ۶۲/۳ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۳/۸۳، میزان آب اکسیژنه ۳۱/۵۳ میلی مول بر لیتر، زمان ۲۹/۵ دقیقه و غلظت Fe₃O₄ ۱/۸۱ گرم بر لیتر برای حداکثر راندمان ۹۵/۵۱٪ بدست آمد. راندمان حذف با افزایش H₂O₂، زمان و غلظت نانوکاتالیست، افزایش یافت و با افزایش غلظت اولیه رنگ و pH، کاهش یافت.

نتیجه گیری: نتایج نشان دادند که مقدار حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از فاضلاب سنتتیک با استفاده از فرآیند UV/H₂O₂/Fe₃O₄ ۹۵/۵۱٪ در شرایط بهینه بدست آمد. بنابراین این روش پتانسیل موثری در حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ داشته و می توان از آن جهت حذف این رنگ در فاضلاب های صنعتی بهره برد.

واژه های کلیدی: رنگ اسید بلو ۱۱۳، اکسیداسیون پیشرفته، نانو کاتالیست آهن، روش پاسخ سطح.

مقدمه:

عمده و مضر موجود در پساب تصفیه نشده حاصل از صنایعی مانند نساجی و دباغی در نظر گرفته می شود (۵،۴). بانک جهانی تخمین زده است که ۱۷ تا ۲۰٪ آلودگی آب های صنعتی از رنگ آمیزی نساجی و فرآیندهای تصفیه آن، سرچشمه می گیرد (۶). تنوع در محتویات فاضلاب نساجی به همراه حجم بالای تولید،

با توجه به نیازهای جوامع انسانی در حال رشد، توسعه در صنایع مختلف امری ضروری می باشد که به دنبال آن تخریب و آلودگی محیط زیست را به همراه دارد (۲،۱). سالانه بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ مختلف با وزنی حدود ۷×۱۰^۵ تن برای کاربردهای مختلف صنعتی تولید می شوند (۳). رنگ به عنوان یکی از آلاینده های

*نویسنده مسئول: شهرکرد- دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد- گروه اپیدمیولوژی و آمار زیستی- تلفن: ۰۹۱۳۵۴۹۹۰۴۸

E-mail: babakmayahi@gmail.com

(UV/H_2O_2) یکی از مناسب ترین تکنولوژی های AOP برای حذف رنگ ها از آب می باشد. این فرآیند شامل تولید رادیکال های هیدروکسیل واکنشی بوده و می تواند در واکنش با مولکول های رنگ، رنگ زدایی را آغاز کند (۱۳). در میان تکنولوژی های AOPs، یکی از مطلوب ترین مطالعات، فرآیندهایی بر اساس واکنش فتون می باشد که برتری های آن شامل بازده بالای کاهش، ساده بودن عملیات و مواد ارزان می باشد. با این حال سیستم فتون همگن، به دلیل حضور مقدار زیادی لجن آهن در آب و به دنبال آن حذف لجن از فاضلاب نهایی سخت و گران می باشد. بر این اساس، توسعه کاتالیست های کارآمد، ارزان و دسترسی آسان توجه زیادی به خود جلب کرده اند. در میان انواع کاتالیست های شبه فتون ناهمگن، نانو ذرات Fe_3O_4 (NPs) (Fe_3O_4) به دلیل فعالیت پراکسیداز ذاتی که می تواند تجزیه H_2O_2 را سرعت بخشد به نظر کاتالیست های امیدوار کننده ای می آیند، همچنین می توان نانو ذرات Fe_3O_4 را به راحتی توسط یک آهنربای خارجی از واکنش خارج کرد (۱۴).

تاکنون مطالعات زیادی در ارتباط با حذف رنگ های نساجی توسط فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته صورت گرفته است. Suganya و همکاران در مطالعه ای که بر روی حذف اسید بلو ۱۱۳ توسط اکسید آهن همراه با خاک جاذب توسط لامپ UV ۸ وات انجام دادند. نتایج نشان داد که با زمان ۴۵ دقیقه و غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر بیش از ۹۰٪ رنگ حذف شد (۱۵). در مطالعه ای که نائی و همکاران بر روی حذف رنگزای رنگ اسید بلو ۱۱۳ با استفاده از TiO_2 انجام دادند، نتایج نشان داد ۹۲٪ رنگزای اسید بلو ۱۱۳ با غلظت اولیه ۷۵ قسمت در میلیون و ۲۱٪ از TOC در pH

تصفیه فاضلاب نساجی را بسیار چالش برانگیز کرده به طوری که تخلیه فاضلاب نساجی در آب های طبیعی باعث کاهش نفوذ نور خورشید شده که در نتیجه موجب کاهش اکسیژن محلول شده و از طرفی افزایش اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی را به همراه دارد که منجر به افزایش مصرف اکسیژن می شود و به طور جدی چرخه زندگی آبی را به خطر می اندازد و همچنین سبب ایجاد بیماری هایی مانند آلرژی، درماتیت، سرطان و جهش در انسان می شوند (۸،۷). بنابراین حذف رنگ از فاضلاب های صنعتی یکی از مشکلات اساسی می باشد و سبب انجام طیف وسیعی از تحقیقات در این باره شده است (۹). در این مطالعه رنگ اسید بلو ۱۱۳ انتخاب شد که رنگ دی آزوی محلول در آب بوده و دارای فرمول شیمیایی $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$ و وزن مولکولی ۶۸۱/۶۵ گرم بر مول می باشد. اسید بلو ۱۱۳ در طبیعت سمی و سرطان زا می باشد (۱۰).

در سال های اخیر فناوری های اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process) به عنوان شیوه های کارآمد برای بدست آوردن بازده بالای اکسیداسیون انواع مختلفی از ترکیبات آلی بکار گرفته شده اند؛ همچنین به عنوان فناوری های بدون تولید ضایعات در نظر گرفته می شوند و زمانی برای تصفیه فاضلاب نساجی استفاده می شوند که روش های تصفیه معمول مانند ته نشینی، جذب، لخته سازی، فیلتراسیون، اسمز معکوس برای این منظور موثر نباشند (۱۱،۱۲). یکی از استراتژی های امیدوارکننده استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) می باشد که با تولید رادیکال های هیدروکسیل (OH) می تواند آلاینده های با شدت بالا را اکسید کرده و همچنین خاصیت غیر انتخابی دارد. فتولیز فرابنفش ترکیبی با پراکسید هیدروژن

همزمان این دو عامل سبب کاهش زمان حذف و صرفه جویی در مصرف انرژی (لامپ ۶ وات) و دسترسی به راندمان حذف بالاتر شود.

روش بررسی:

مطالعه حاضر از نوع تجربی است که به صورت ناپیوسته انجام شد. در این تحقیق از نانو ذرات آهن مگنتیت Fe_3O_4 با اندازه ذرات ۲۰-۱۵ نانومتر از شرکت US-Nano آمریکا، رنگ اسید بلو ۱۱۳ از شرکت Dystar آلمان، لامپ ۶ وات از شرکت Osram آلمان و H_2SO_4 ، $NaOH$ ، H_2O_2 ۳۰٪ از شرکت مرک آلمان استفاده گردید.

محلول استوک (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) با استفاده از رنگ اسید بلو ۱۱۳ (۱ گرم) طبق کتاب روش های استاندارد تهیه شد. سپس استانداردهایی با غلظت ۲۰، ۵۷/۷، ۸۵، ۱۱۲/۳ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر از محلول استوک ساخته شد (۱۹). مقادیر ۱۰، ۱۸/۷، ۲۵، ۳۱/۳ و ۴۰ میلی مول آب اکسیژنه به عنوان منبع رادیکال های هیدروکسیل تهیه شد و مقادیر ۰/۵، ۰/۹۳، ۱/۲۵، ۱/۵۷ و ۲ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 به منظور تولید رادیکال های هیدروکسیل به همراه لامپ UV و همچنین زمان های ۵، ۱۲/۲، ۱۷/۵، ۲۲/۸ و ۳۰ دقیقه به منظور بررسی اثر زمان تماس بر فرآیند اکسیداسیون در نظر گرفته شدند (۱۴). با توجه به اینکه از دو عامل اشعه فرابنفش و نانو کاتالیست های آهن به طور همزمان جهت تولید رادیکال های آهن استفاده شد، انتظار می رفت که حذف در مدت زمان کوتاه تری نسبت به زمانی که از یک عامل به تنهایی استفاده می شود، صورت پذیرد. به همین دلیل حداکثر زمان، ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. مقادیر pH محلول توسط اسید سولفوریک (H_2SO_4)

قلیایی ۹ توسط ۴۰ گرم بر متر مربع اکسید تیتانیوم پوشش داده شده بر سطح بستر در حضور لامپ UVC ۹۰ وات در کمتر از ۵ ساعت حذف شدند (۱۶). Chen و همکاران در مطالعه ای که بروی حذف رنگ اورانژ ۲ با استفاده از آب اکسیژنه به همراه نانو کاتالیست های آهن Fe_3O_4 انجام دادند، بیش از ۹۰٪ رنگ حذف شد (۱۴). اعظمی و همکاران برای بهینه سازی حذف رنگ اسید رد ۲ توسط فرآیند فتون از مدل آماری روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) بر مبنای طراحی مرکب مرکزی (Central Composite Design) استفاده کردند که در این مطالعه ۳ فاکتور؛ ذرات آهن، آب اکسیژنه و اگزالات به عنوان متغیر در نظر گرفته شدند و در نهایت ۲۸ آزمایش طراحی شد (۱۷). Berkani و همکاران در مطالعه ای از روش RSM و طرح CCD برای حذف رنگ بازیگ رد ۴۶ توسط فرآیند UV/TiO₂ استفاده کردند که نهایتاً با ۴ متغیر ۳۱ آزمایش بدست آمد (۱۸).

بنابراین هدف از این تحقیق بررسی کارآیی حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ (AB 113) توسط فرآیند UV/H₂O₂/Fe₃O₄ می باشد و به دنبال آن تأثیر pH، مقدار H₂O₂، مقدار نانوذره Fe₃O₄، زمان و غلظت رنگ اسید بلو ۱۱۳ بر راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت و از روش آماری RSM و طرح CCD برای طراحی آزمایش استفاده شد که با در نظر گرفتن ۵ متغیر تعداد ۵۰ آزمایش بدست آمد. در این تحقیق از اشعه فرابنفش ۶ وات و نانوذرات Fe₃O₄ در تولید رادیکال های هیدروکسیل (OH) استفاده شد که این دو عامل تاکنون به طور همزمان به منظور تولید این رادیکال ها در حذف هیچ یک از رنگ های نساجی مورد استفاده قرار نگرفته اند و انتظار می رود کاربرد

تئوریکي اشاره کرد (۲۱). RSM در واقع مجموعه خاص از روش های ریاضی و آماری می باشد که برای طراحی آزمایش ها، ساخت مدل، ارزیابی شرایط بهینه اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته مورد استفاده قرار می گیرد و تا حد امکان از ایجاد هزینه اضافی جلوگیری می کند (۲۲). متغیرها در این مطالعه شامل pH (A)، غلظت H₂O₂ (B)، زمان (C)، غلظت نانو کاتالیست های Fe₃O₄ (D) و غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ (E) بود. متغیر وابسته در این مطالعه راندمان حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ بود. بر مبنای اثرات فاکتورها در ۵ سطح با ۵ فاکتور و ۸ بار تکرار در نقطه مرکزی، مجموع کل آزمایشات در این روش طراحی برابر ۵۰ آزمایش بود.

یافته ها:

پس از تحلیل های آماری با بکارگیری طرح مرکب مرکزی، معادله زیر که یک معادله درجه دوم می باشد، بدست آمد و نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده می باشد:

(۱)

$$R (\%) = + 71.53 - 1.014 A + 0.72 B + 1.13 C + 17.30 D - 0.32 E - 0.012 B \times C - 0.22 C \times D + 2.66 C \times E - 8.7 B^2 - 4.2 D^2$$

که در این معادله و جدول شماره ۱، A برابر pH، B برابر غلظت H₂O₂ (میلی مول بر لیتر)، C برابر زمان (دقیقه)، D برابر غلظت نانو کاتالیست آهن (گرم بر لیتر) و E برابر غلظت رنگ اسید بلو ۱۱۳ (میلی گرم بر لیتر) می باشد. جدول شماره ۱ نتایج آنالیز واریانس حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط فرآیند UV/H₂O₂/Fe₃O₄ را نشان می دهد.

۰/۱ نرمال و یا هیدروکسید سدیم (NaOH) ۰/۱ نرمال به میزان مورد نیاز، یعنی ۳، ۵/۳، ۷، ۸/۷ و ۱۱ تنظیم گردید (۱۹). راکتور در محفظه چوبی بدون روزنه و در تاریکی کامل قرار گرفت و کلیه آزمایشات در دمای اتاق با سرعت همزن ۱۲۰ rpm (فولاد زنگ نزن) و در بشر ۲ لیتری به همراه لامپ UV ۶ وات مستغرق انجام گرفت. حجم محلول مورد استفاده ۲ لیتر در نظر گرفته شد. از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرومتر (استات سلولز) به منظور جداسازی نانوذرات از محلول ها استفاده شد.

برای اندازه گیری رنگ از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل UV-2100 استفاده شد. برای رنگ اسید بلو ۱۱۳ از طول موج ۵۶۸ نانومتر استفاده شد (۱۵). درصد حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط رابطه (۱) محاسبه گردید:

$$\text{Dye decolorization (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \% \quad (1)$$

که در رابطه بالا C₀ و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ می باشد (۱۵).

به دلیل زیاد بودن تعداد نمونه های آزمایش برای کاهش تعداد و حجم نمونه ها و در نتیجه صرفه جویی در هزینه و زمان از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی مرکب مرکزی جهت ارزیابی اثر متقابل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف رنگ) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد (۲۰). روش RSM از روش های قدرتمند طراحی آزمایش بوده و روشی ساده و موثر برای بهینه کردن فرآیندهای مختلف است که در این روش، انحراف های ممکن از مقدار هدف را همراه با تابع زمان مدل بندی می کنند. از دیگر مزیت های این روش می توان به قابلیت انجام آنالیز واریانس (ANOVA Analysis of variance)، تعیین فرمول ریاضی نهایی حذف و تعیین شرایط بهینه

جدول شماره ۱: نتایج آنالیز واریانس داده‌های مورد آزمایش برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط فرآیند UV/H₂O₂/Fe₃O₄

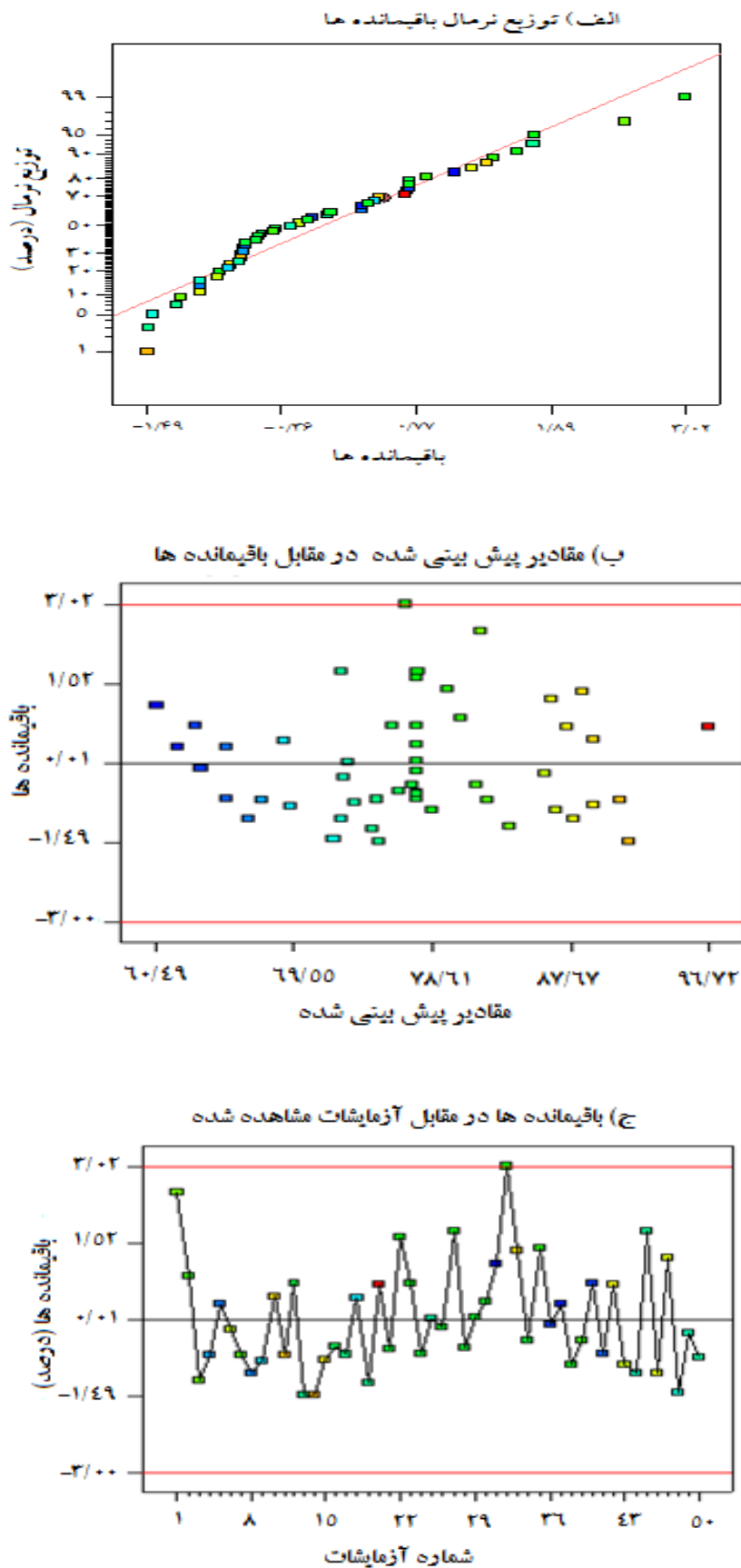
منبع	مجموع مربعات	df	میانگین مربعات	F	P
Model	۳۴۵۱/۹۷	۲۰	۱۷۲/۶۰	۲۵۰/۴۶	<۰/۰۰۰۱
pH-A	۱۲۶/۰۴	۱	۱۲۶/۰۴	۱۸۲/۸۹	<۰/۰۰۰۱
H ₂ O ₂ -B (میلی مول بر لیتر)	۸/۳۳	۱	۸/۳۳	۱۸۲/۸۹	<۰/۰۰۰۱
Time-C (دقیقه)	۷۲۸/۳۵	۱	۷۲۸/۳۵	۱۰۵۶/۸۹	۰/۰۰۱۶
Fe ₃ O ₄ -D (گرم بر لیتر)	۳۸/۶۶	۱	۳۸/۶۶	۵۶/۰۹	<۰/۰۰۰۱
Dye-E (میلی گرم بر لیتر)	۲۵۱۲/۴۳	۱	۲۵۱۲/۴۳	۳۶۴۵/۷۵	<۰/۰۰۰۱
A×B	۰/۲۹	۱	۰/۲۹	۰/۴۱	۰/۵۲۵۲
A×C	۰/۸۷	۱	۰/۸۷	۱/۲۶	۰/۲۷۰۱
A×D	۱/۵۱	۱	۱/۵۱	۲/۱۸	۰/۱۵۰۲
A×E	۱/۵۱۲	۱	۱/۵۱۲	۲/۱۹۵	۰/۹۶۳۰
B×C	۵/۱۲	۱	۵/۱۲	۷/۴۳	۰/۰۱۰۸
B×D	۰/۷	۱	۰/۷	۱/۰۲	۰/۳۲۱۱
B×E	۰/۱۲	۱	۰/۱۲	۰/۱۷	۰/۶۸۲۶
C×D	۴/۲۰	۱	۴/۲۰	۶/۱	۰/۰۱۹۶
C×E	۴/۶۸	۱	۴/۶۸	۶/۷۹	۰/۰۱۴۳
D×E	۱/۳۲	۱	۱/۳۲	۱/۹۳	۰/۱۷۶۹
A ²	۰/۰۳۲	۱	۰/۰۳۲	۰/۰۴۶	۰/۸۳۲۰
B ²	۵/۱۴	۱	۵/۱۴	۷/۴۶	۰/۰۱۰۶
C ²	۲/۲۸	۱	۲/۲۸	۳/۳	۰/۰۷۹۵
D ²	۷/۷۷	۱	۷/۷۷	۱۱/۲۷	۰/۰۰۲۲
E ²	۱/۹۳	۱	۱/۹۳	۲/۸	۰/۱۰۴۸
باقیمانده ها	۱۹/۹۹	۲۹	۰/۶۹		
عدم برازش	۱۷/۴۱	۲۲	۰/۷۹	۲/۱۵	۰/۱۵۱۲
خطای خالص	۲/۵۸	۷	۰/۳۷		
مجموع هسته ها	۳۴۷۱/۹۶	۴۹			

۲۹/۵ دقیقه، ۱/۸۱ گرم بر لیتر و ۳۱/۵۱ میلی مول بر لیتر بدست آمد که این شرایط توسط آزمایشی با ۳ بار تکرار انجام شد که میانگین راندمان ۹۵/۵۱٪ بدست آمد.

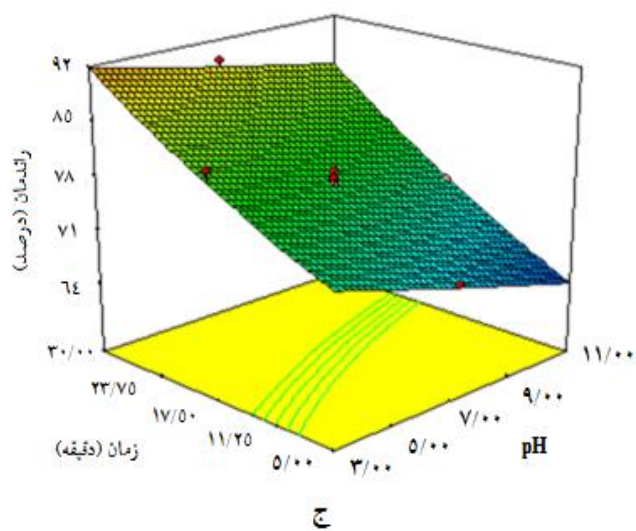
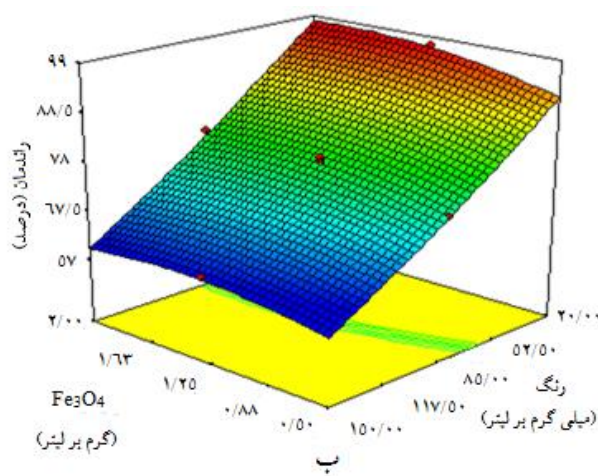
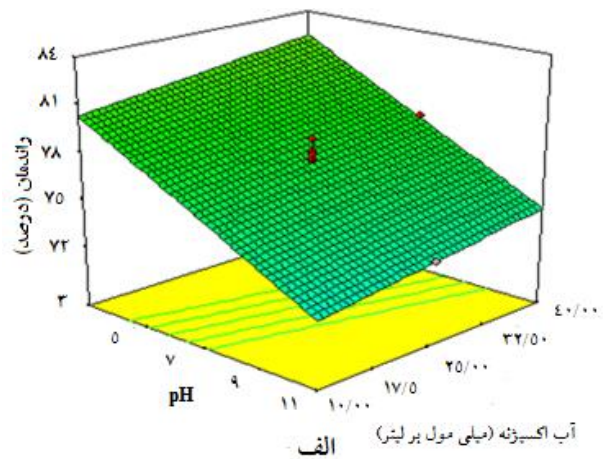
تصویر شماره ۲ نشان دهنده نتایج حاصل از مطالعه به صورت نمودارهای سطح (سه بعدی) می باشد که مربوط به اثر pH، غلظت H₂O₂، زمان تابش، غلظت نانو کاتالیست آهن و غلظت رنگ بر راندمان حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ می باشد.

تصویر شماره ۱، نمودار باقیمانده ها را نشان می دهد که جهت تأیید صحت آزمون و واریانس ANOVA بکار می رود.

در این مطالعه با مدل ارائه شده توسط نرم افزار همه پارامترها در محدوده طراحی و راندمان حذف نیز در حداکثر (۹۶/۰۵) تنظیم شدند. جهت دستیابی به ماکزیمم راندمان ۹۶/۰۵٪ مقادیر بهینه برای pH، غلظت اولیه رنگ، زمان، مقدار نانو ذره و H₂O₂ به ترتیب ۳/۸۳، ۶۲/۳ میلی گرم بر لیتر،



تصویر شماره ۱: نمودار باقیمانده برای راندمان حذف AB 113



تصویر شماره ۲: اثر متقابل متغیرهای مورد مطالعه بر راندمان حذف اسید بلو ۱۱۳

الف) pH و H_2O_2 (غلظت رنگ: ۸۵ میلی گرم بر لیتر، زمان ۱۷/۵ دقیقه، غلظت Fe_3O_4 ۱/۲۵ گرم بر لیتر)؛ ب) غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ و نانو کاتالیست (pH ۷، غلظت H_2O_2 ۲۵ میلی مول بر لیتر، زمان ۱۷/۵ دقیقه)؛ ج) زمان و pH (غلظت رنگ: ۸۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت H_2O_2 ۲۵ میلی مول بر لیتر، غلظت Fe_3O_4 ۱/۲۵ گرم بر لیتر).

احتمال نرمال (تصویر شماره ۱)، روش های گرافیکی مناسبی برای قضاوت نرمال بودن باقیمانده ها هستند. باقیمانده های مشاهده شده در مقابل مقادیر پیش بینی شده به صورت توزیع نرمال در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. باقیمانده های تحلیل شده باید دارای توزیع نرمال باشند و انحرافات متوسط از حالت عادی تأثیر جدی در نتایج طراحی نمی گذارد. نمودار احتمال نرمال باقیمانده ها باید تقریباً به صورت خط مستقیم باشند.

تصویر شماره ۱ (a) پراکنش باقیمانده ها را نشان می دهد که باقیمانده ها چگونه از یک توزیع نرمال پیروی می کنند. بدین صورت که نزدیکی نقاط به خط صعودی فرضیه ثابت بودن واریانس را تأیید می کند. تصویر شماره ۱ (b) باقیمانده ها را در مقابل مقادیر پیش بینی شده نشان می دهد که این نمودار باقیمانده ها را بر اساس پراکنندگی تصادفی نسبت به صفر نشان داده که تراکم بیشتر نقاط در اطراف نمودار نشان دهنده ثابت بودن واریانس، همبستگی بین مقادیر و توزیع مقادیر مشاهده شده در اطراف رگرسیون است. تصویر شماره ۱ (c) باقیمانده ها را در جهت مشاهدات مربوطه مشخص می کند و این نمودار نشان می دهد که باقیمانده ها در قالب یک الگوی تصادفی در سراسر خط میانی در نوسان هستند که با پراکنندگی کم داده ها درصد خطا کمتر خواهد بود (۲۴،۲۰).

در تصویر شماره ۲- الف، مشاهده شد که با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافته است و آن را می توان به این دلیل نسبت داد که در شرایط اسیدی رادیکال های هیدروکسیل یک اکسیدان فعال بوده و با افزایش pH رادیکال های هیدروکسیل حداکثر توان اکسیدکنندگی خود را از دست می دهند (۲۶،۲۵). مطالعات قبلی نشان داده فرآیند فنتون معمولی، به طور عمده تحت تأثیر pH است و مناسب ترین pH، ۳ می باشد (۲۷-۲۹). همچنین در فرآیند UV/H₂O₂ با افزایش pH میزان رنگبری کاهش می یابد. به این دلیل که معمولاً در شرایط قلیایی تجزیه پراکسید هیدروژن به اکسیژن و آب نسبت به رادیکال های هیدروکسیل بیشتر

تصویر شماره ۲- الف، اثر pH و غلظت H₂O₂ را نشان می دهد؛ همانطور مشاهده می شود، با افزایش pH راندمان کاهش یافت و با افزایش H₂O₂ راندمان حذف افزایش یافت.

تصویر شماره ۲- ب، اثر غلظت رنگ اسید بلو ۱۱۳ و غلظت نانوکاتالیست Fe₃O₄ را نشان می دهد، همانطوری که در نمودار دیده می شود، راندمان حذف با افزایش غلظت رنگ کاهش یافت و تأثیرگذارترین فاکتور در میان فاکتورهای مورد بررسی بود و با افزایش غلظت نانو کاتالیست راندمان حذف افزایش یافت.

تصویر شماره ۲- ج، اثر زمان و pH را نشان می دهد، با افزایش زمان، راندمان حذف افزایش یافت.

بحث:

با توجه به جدول شماره ۱ مقدار P برای مدل طراحی شده برابر ۰/۰۰۰۱ < بدست آمد که بیانگر این موضوع است که مدل پیشنهادی به منظور حذف رنگ اسید بو ۱۱۳ توسط فرآیند UV/H₂O₂/Fe₃O₄ دارای اهمیت بوده؛ به طوری که مقدار P کوچک تر از ۰/۰۵ و بزرگ تر ۰/۱ در مدل بیانگر این است که دارای اهمیت یا فاقد اهمیت می باشد (۲۳). در این مطالعه مقدار مجموع مربعات برابر ۰/۹۹ بدست آمد که نشان دهنده این است که مدل از دقت قابل قبولی برخوردار می باشد. همچنین مجذور مربعات پیش بینی شده (Predicted R-squared) و مجذور مربعات تنظیم شده (Adjusted R-squared) به ترتیب برابر ۰/۹۸ و ۰/۹۹ بدست آمدند که نشان دهنده توافق منطقی با هم بودند. از طرف دیگر پارامتر دقت مناسب (Adequate Precision) بیانگر نسبت اختلال به اختلال بوده که اگر نسبت از ۴ بزرگ تر باشد قابل قبول است که در این مطالعه برابر ۶۷/۳۴ بدست آمد که مقدار مطلوبی می باشد.

به علاوه ضرایب رگرسیون، کفایت مدل را توسط باقیمانده ها (Residuals) (تفاوت بین مقادیر پاسخ و مشاهده شده) ارزیابی می کنند که انتظار می رود، آن ها بر طبق یک توزیع نرمال رخ دهند. نمودارهای

نتایج مربوط به تأثیر غلظت رنگ اسید بلو ۱۱۳ در راندمان حذف نشان داد که با افزایش غلظت رنگ، راندمان حذف کاهش یافت (تصویر شماره ۲-ب). به طوری که بالاترین میزان حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ در غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر بدست آمد. در فرآیند UV/H₂O₂ افزایش غلظت رنگ سبب ایجاد یک اثر فیلتر داخلی شده و محلول رنگی با افزایش غلظت نسبت به تابش UV نفوذناپذیر خواهد شد (۱۳). هنگامی که از کاتالیست ها جهت پیشبرد فرآیند استفاده شود افزایش غلظت رنگ موجب جذب سطحی غلظت های بالاتر رنگ بر روی سطح کاتالیست می شود و رنگبری با افزایش غلظت کاهش می یابد (۱۵). در مطالعه ای که Zuorro و همکاران بر بروی حذف رنگ راکتیو گرین ۱۹ توسط فرآیند UV/H₂O₂ انجام دادند و همچنین مطالعه ای که Chen و همکاران بر روی حذف ردآمین بلو توسط فرآیند H₂O₂/Fe₃O₄ انجام دادند، با نتایج این مطالعه همخوانی دارد (۳۴،۳۳).

در این مطالعه با افزایش غلظت نانوکاتالیست، بازده رنگبری افزایش یافت (تصویر شماره ۲-ب). نتایج این تحقیق با مطالعه Zheng و همکاران که بر روی حذف رنگ اسید اورانژ ۷ توسط فرآیند شبه فنتون انجام شد، همخوانی دارد که مشاهده شد که با افزایش غلظت کاتالیست از ۱ تا ۵ گرم بر لیتر راندمان حذف افزایش یافت و به این دلیل می تواند باشد که مکان های فعال کاتالیست افزایش می یابند که منجر به تولید رادیکال های هیدروکسیل و حذف رنگ می شود. (۳۵). در مطالعه ای که Chen و همکاران بر روی حذف رنگ اسید اورانژ ۲ توسط فرآیند UV/Fe₃O₄ انجام دادند، نتایج نشان داد، افزایش غلظت Fe₃O₄ از ۱ تا ۲ گرم بر لیتر موجب افزایش راندمان حذف شد (۱۴).

در تصویر شماره ۲-ج نشان داده شده که با افزایش زمان، راندمان حذف افزایش یافت که این افزایش راندمان ناشی از آن است که با افزایش زمان رادیکال های هیدروکسیل زمان بیشتری برای واکنش

اتفاق می افتد (۳۰). همچنین محیط قلیایی باعث ایجاد شرایطی شده که یون های آهن در اثر برخورد سطح نانوذرات با رادیکال های هیدروکسیل به صورت محلول در آمده و باعث تولید هیدروکسید آهن می شود. در این شرایط، به دلیل محلولیت یون های فرس برخورد سطح نانوذرات با رادیکال های هیدروکسیل، هیدروکسید فرس رسوب می کند که این رسوب، جایگاه های نانوذرات را اشغال نموده و از فعالیت بیشتر ممانعت به عمل می آورد (۳۱). در مطالعه ای که Ghodbane و همکاران بر روی اسید بلو ۲۵ توسط فرآیند UV/H₂O₂ انجام دادند، مشاهده شد که میزان رنگبری با افزایش pH از ۱/۴ تا ۸، کاهش قابل توجهی یافت و از طرفی با افزایش pH از ۸ تا ۱۱/۸ افزایش کمی پیدا کرد (۱۳). در مطالعه ای که Gul و Ozcan-Yıldırım انجام دادند، نتایج متفاوتی بدست آمد. رنگبری راکتیو رد ۱۹۴ و راکتیو یلو ۱۴۵ توسط فرآیند UV/H₂O₂ در pH ۳، ۳،۷ و ۱۱ انجام شد که بیشترین میزان رنگبری در pH=۷ اتفاق افتاد (۳۲). از بررسی مطالعات قبلی می توان نتیجه گرفت، در فرآیند UV/H₂O₂، pH بهینه مطلقاً اسیدی نمی باشد ولی در فرآیند فنتون و شبه فنتون pH بهینه اسیدی می باشد که در این مطالعه pH بهینه در شرایط اسیدی بدست آمد.

همانطور که مشاهده شد با افزایش میزان H₂O₂ میزان رنگبری افزایش یافت (تصویر شماره ۲-الف). به این دلیل هنگامی که غلظت H₂O₂ افزایش می یابد، رادیکال های هیدروکسیل بیشتری برای حمله به رنگدانه های رنگ در دسترس هستند و میزان رنگبری افزایش می یابد. با این حال غلظت اپتیمم H₂O₂ به نوع رنگ و شرایط بکار برده شده وابسته است (۳۳). همانطور که Surana و همکاران طبق مطالعه ای که بر روی اسید بلو ۱۱۳ توسط فرآیند فتو فنتون انجام دادند، مشاهده شده که با افزایش غلظت H₂O₂ از ۱۰ تا ۹۰ میلی مول بر لیتر راندمان حذف سیر افزایشی داشته است (۱۰).

نتیجه گیری:

در این مطالعه حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط فرآیند $UV/H_2O_2/Fe_3O_4$ انجام شد که به دنبال آن نقش پارامترهای غلظت رنگ، غلظت نانو کاتالیست Fe_3O_4 ، غلظت H_2O_2 ، زمان و pH مورد بررسی قرار گرفت. کلیه پارامترها در راندمان حذف تأثیر داشتند و بیشترین پارامتر تأثیرگذار غلظت رنگ بود. بهترین شرایط برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ غلظت رنگ، غلظت نانو کاتالیست Fe_3O_4 ، غلظت H_2O_2 ، زمان و pH به ترتیب برابر $62/3$ میلی گرم بر لیتر، $1/81$ گرم بر لیتر، $31/51$ میلی مول بر لیتر، $29/5$ دقیقه و $3/83$ به منظور حذف $95/51\%$ بدست آمد. در این مطالعه با توجه راندمان حذف بالا ($95/51\%$) می توان به کاهش زمان و غلظت قابل قبول رنگ اشاره کرد. از طرفی استفاده از این فرآیند سازگاری بهتری با محیط زیست داشته، به این دلیل که نانو کاتالیست های Fe_3O_4 با داشتن خاصیت ذاتی مگنتیت به آسانی توسط یک آهنربای خارجی از محلول بازیابی می شوند.

تشکر و قدردانی:

این مقاله قسمتی از پایان نامه دانشجویی با شماره ۲۷۰۵-۷۳-۱۳۹۴ می باشد که با حمایت معاونت محترم تحقیقات و فناوری و همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد انجام شده است. نویسندگان این مقاله از مسئولین محترم دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد که در طول این تحقیق کمال همکاری را داشته سپاسگزاری می نمایند.

با اشعه UV پیدا می کنند و همچنین موجب افزایش فعل و انفعالات رادیکال های هیدروکسیل با مولکول های رنگ می شود (۳۶). در مطالعه ای که ملکی و همکاران بر روی حذف دایرکت بلو ۷۱ با فرآیند UV/H_2O_2 انجام دادند، مشاهده شد که راندمان حذف رنگ با افزایش زمان از ۵ تا ۲۰ دقیقه افزایش یافت (۳۷).

شاخصی که برای تعیین اثر هر کدام از پارامترها بر راندمان حذف در مدل به کار می رود شاخص P می باشد. برای اینکه پارامترها با درصد اطمینان 95% صحت شان اثبات شود، بایستی این شاخص کمتر از $0/05$ باشد و اگر بیشتر از $0/05$ باشد اثر آن پارامتر حذف می شود. آزمون آماری آنالیز واریانس یکطرفه در این مطالعه نشان می دهد که بین تغییرات pH ($P < 0/0001$)، H_2O_2 ($P < 0/0001$)، غلظت نانو کاتالیست ($P < 0/0001$)، غلظت اولیه رنگ ($P < 0/0001$)، زمان ($P < 0/0016$) و کارایی حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط فرآیند $UV/H_2O_2/Fe_3O_4$ اختلاف آماری معنی داری وجود دارد. بدین معنی که تغییر هر کدام از متغیرها در راندمان حذف تأثیر خواهد داشت (۳۸). در این مطالعه مدل با درصد اطمینان $99/0$ و $P < 0/0001$ اعتبار بالایی داشته، بدین صورت که اعتبار مدل با انجام ۳ بار آزمایش در شرایط بهینه انجام شد و تفاوت جزئی بین درصد حذف رنگ توسط مدل ($96/05$) و درصد حذف رنگ در آزمایش تأییدی انجام شده ($95/51$)، مشاهده شد.

منابع:

1. Hazrat A. Biodegradation of synthetic dyes: A review. *Water Air Soil Pollut.* 2010; 213(1-4): 251-73.
2. Kousha M, Tavakoli S, Daneshvar E, Vazirzadeh A, Bhatnagar A. Central composite design optimization of Acid Blue 25 dye biosorption using shrimp shell biomass. *J Mol Liq.* 2015; 207: 266-73.
3. Fayazi M, Afzali D, Taher M, Mostafavi A, Gupta V. Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study. *J Mol Liq.* 2015; 212: 675-85.

4. Dasgupta J, Singh M, Sikder J, Padarathi V, Chakraborty S, Curcio S. Response surface-optimized removal of Reactive Red 120 dye from its aqueous solutions using polyethyleneimine enhanced ultrafiltration. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015; 121: 271-8.
5. Khandegar V, Saroha AK. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: A review. *J Environ Manage.* 2013; 128: 949-63.
6. Chan SHS, Yeong Wu T, Juan JC, Teh CY. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *J Chem Technol Biotechnol.* 2011; 86(9): 1130-58.
7. Jonstrup M, Kumar N, Murto M, Mattiasson B. Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. *Desalination.* 2011; 280(1): 339-46.
8. Isah U, Abdulaheem G, Bala S, Muhammad S, Abdullahi M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of CI Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *Int Biodeterior Biodegradation.* 2015; 102: 265-73.
9. Priscila F, Magriotis ZM, Rossi MA, Resende RF, Nunes CA. Optimization by response surface methodology of the adsorption of coomassie blue dye on natural and acid-treated clays. *J Environ Manage.* 2013; 130: 417-28.
10. Surana M, Mehta P, Mehta R, Kabra B. Photocatalytic degradation of commercial textile dye Acid Blue 113 by Photo-Fenton reagent in aqueous medium. *J Ind Council Chem.* 2010; 27(2): 190-3.
11. Zhang G, Yang F, Liu L. Comparative study of Fe_2+/H_2O_2 and Fe_3+/H_2O_2 electro-oxidation systems in the degradation of amaranth using anthraquinone/polypyrrole composite film modified graphite cathode. *J Electroanal Chem.* 2009; 632(1): 154-61.
12. Martínez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl Catal B.* 2009; 87(3): 105-45.
13. Ghodbane H, Hamdaoui O. Decolorization of antraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe (II) processes. *Chem Eng J.* 2010; 160(1): 226-31.
14. Chen K, Wang G-H, Li W-B, Wan D, Hu Q, Lu L-L. Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chin Chem Lett.* 2014; 25(11): 1455-60.
15. Josephine GS, Nisha UM, Meenakshi G, Sivasamy A. Nanocrystalline semiconductor doped rare earth oxide for the photocatalytic degradation studies on Acid Blue 113: A di-azo compound under UV slurry photoreactor. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015; 121: 67-72.
16. Nayebi Gavgani R, Ayati B, Ganjidoust H. Efficiency of Immobilized Nano-TiO₂ on Concrete Surface in AB113 Removal. *J Water Wastewater.* 2013; 25(2): 99-107.
17. Azami M, Bahram M, Nouri S. Central composite design for the optimization of removal of the azo dye, Methyl Red, from waste water using Fenton reaction. *Curr Chem Lett.* 2013; 2(2): 57-68.
18. Berkani M, Bouhelassa M, Bouchareb MK. Implementation of a venturi photocatalytic reactor: Optimization of photodecolorization of an industrial azo dye. *J Arab Chem.* 2015; 1; 1-10.
19. Rahmani AR, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Investigation of operational parameters influencing in treatment of dye from water by electro-Fenton process. *Desalination Water Treat.* 2016; 57(51): 24387-94.
20. Kasiri M, Khataee A. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H₂O₂ process: Experimental design. *Desalination.* 2011; 270(1): 151-9.
21. Chen F, Ou T. Sales forecasting system based on Gray extreme learning machine with Taguchi method in retail industry. *Expert Syst Appl.* 2011; 38(3): 1336-45.
22. Behnajady M, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater.* 2006; 133(1): 226-32.
23. Sakkas VA, Islam MA, Stalikas C, Albanis TA. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J Hazard Mater.* 2010; 175(1): 33-44.

24. Sharifi TH, Hamzeh Y, Pourmousa Sh. Optimization process variables of deinked pulp bleaching-improvement of wet tensile strength of tissue paper. *J Iran Wood Paper Sci Res.* 2015; 30; 705-16.
25. Bali U, Catalkaya E, Sengul F. Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H_2O_2 and $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$: A comparative study. *J Hazard Mater.* 2004; 114(1): 159-66.
26. Peternel I, Koprivanac N, Kusic H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Res.* 2006; 40(3): 525-32.
27. Huang Z, Wu P, Gong B, Yang S, Li H, Zhu Z, et al. Preservation of glutamic acid-iron chelate into montmorillonite to efficiently degrade Reactive Blue 19 in a Fenton system under sunlight irradiation at neutral pH. *Appl Surf Sci.* 2016; 370: 209-17.
28. Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl Catal B.* 2010; 99(1): 1-26.
29. Simunovic M, Kusic H, Koprivanac N, Bozic AL. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model. *Chem Eng J.* 2011; 173(2): 280-9.
30. Chang MC, Shu HY, Yu HH. An integrated technique using zero-valent iron and UV/H_2O_2 sequential process for complete decolorization and mineralization of CI Acid Black 24 wastewater. *J Hazard Mater.* 2006; 138(3): 574-81.
31. Shu HY, Chang MC, Yu HH, Chen WH. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J Colloid Interface Sci.* 2007; 314(1): 89-97.
32. Gul S, Ozcan-Yıldırım O. Degradation of reactive red 194 and reactive yellow 145 azo dyes by O_3 and $H_2O_2/UV-C$ processes. *Chem Eng J.* 2009; 155(3): 684-90.
33. Zuorro A, Fidaleo M, Lavecchia R. Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H_2O_2 process. *J Environ Manage.* 2013; 127: 28-35.
34. Chen F, Xie S, Huang X, Qiu X. Ionothermal synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H_2O_2 . *J Hazard Mater.* 2017; 322: 152-62.
35. Zheng J, Gao Z, He H, Yang S, Sun C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. *Chemosphere.* 2016; 150: 40-8.
36. Kayan B, Gozmen B. Degradation of Acid Red 274 using H_2O_2 in subcritical water: Application of response surface methodology. *J Hazard Mater.* 2012; 201: 100-6.
37. Maleki A, Hadi M, Mehri SA. Optimization of direct blue 71 (DB71) removal in UV/H_2O_2 process, using response surface methodology. *J Med Sci Kordestan.* 2014; 6(2): 64-73.
38. Daraei H, Kamali H. Synthesis of iron nanoparticles and evaluation of their operation in phenol and 2-chlorophenol removal from aqueous solution. *J Health Field.* 2013; 1(3): 32-41.

Removal of acid bleu 113 by UV/H₂O₂/Fe₃O₄ process: Optimization of treatment conditions using experimental design

Arbabi M¹, Mayahi B^{1*}, Mohammadi Moghadam F¹, Sedehi M², Hemati S¹
¹Environmental Health Engineering Dept., Sharekord University of Medical Sciences, Sharekord, I.R. Iran; ²Statistical and Epidemiology Dept., Sharekord University of Medical Sciences, Sharekoerd, I.R. Iran.

Received: 31/Aug/2016

Accepted: 17/Jan/2017

Background and aims: Colored wastewaters are highly toxic for animals, human and habitat areas and cause several diseases in humans such as allergy, cancer and mutation. This study was aimed to remove of acid blue 113 color with application of UV/H₂O₂ with nano-catalyst of Fe₃O₄. Optimization of the process was investigated using experiment design methodology.

Methods: In this experimental study, in order to study the effective parameters such as initial concentration of acid blue 113 (AB 113), pH, contact time, amounts of hydrogen peroxide and nano-catalyst Fe₃O₄ in removal of acid blue 113 and finding optimal conditions was investigated using of response surface methodology. Data were analyzed using design experiment software.

Results: Optimum conditions of removal including initial concentration of AB113 dye 62.3 mg/L, pH 3.83, contact time 29.5 minutes, the amount of hydrogen peroxide 31.53 mmol/L and concentration of Fe₃O₄ 1.81 g/L were obtained for maximum removal efficiency of 95.51%. The removal efficiency by increasing H₂O₂, contact time and catalyst concentration increased and with increasing of initial dye concentration and pH was decreased.

Conclusion: The results showed that the removal amount of AB113 dye from synthetic wastewater using UV/H₂O₂/Fe₃O₄ process obtained 95.51% in optimal condition. Therefore, this method has an effective potential in AB113 removal and can be applied for removal of this dye from industrial wastewater.

Keywords: Acid blue 113, UV/H₂O₂/Fe₃O₄ process, Iron nano catalyst, Response surface methology.

Cite this article as: Arbabi M, Mayahi B, Mohammadi Moghadam F, Sedehi M, Hemati S. Removal of acid bleu 113 by UV/H₂O₂/Fe₃O₄ process: Optimization of treatment conditions using experimental design. J Shahrekord Univ Med Sci. 2017; 19(5): 13-25.

***Corresponding author:**

1Environmental Health Engineering Dept., Sharekord University of Medical Sciences, Sharekord, I.R. Iran. Tel: 00989135499048, E-mail: babakmayahi@gmail.com