

# مدلسازی و بهینه‌سازی فرایند حذف تولوئن از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن به روش RSM

نی‌الله غریب‌زاده<sup>۱</sup>، اسماعیل فاتحی‌فر<sup>۲\*</sup>، رضا علیزاده<sup>۲</sup>، امیر ناصر حق لسان<sup>۳</sup>، میرمحمد چاوش‌باشی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۳- مجتمع پتروشیمی تبریز

fatehifar@sut.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۱/۲۶]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۳/۸/۴]

**چکیده-** با رشد جوامع و تکنولوژی و صنایع مختلف، میزان فاضلاب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های سمی و خطرناک آلی از جمله تولوئن نیز افزایش یافته است که مشکلات زیادی را برای محیط زیست ایجاد کرده است. در این پژوهش، از فرایند شبه‌فتون برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm استفاده شد. نانوذرات اکسید آهن با قطر حدود ۱۸ nm، از کاتالیست‌های مستعمل پتروشیمی تبریز با استفاده از آسیاب گلوله‌ای تهیه شد. کاتالیست‌های مستعمل و نانوذرات تهیه شده، به وسیله‌ی آنالیزهای BET، XRF، XRD و FE-SEM تعیین مشخصات شدند. برای تعیین غلظت تولوئن، از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) استفاده شد. به منظور بررسی برهم کنش پارامترهای تاثیرگذار  $[H_2O_2]/[Catalyst]$ ،  $[غلظت\ آلاینده]/[H_2O_2]$  و زمان واکنش (دقیقه) بر درصد حذف تولوئن و یافتن شرایط بهینه، طراحی آزمایش به روش RSM صورت گرفت و مقادیر بهینه برای این پارامترها به ترتیب ۰/۴۶۰، ۴/۹۲۸ و ۱۰۵/۷ به دست آمد. معادله درجه دوم با ضریب همبستگی بسیار بالایی برای پیش‌بینی حذف تولوئن برآزش شد که مقادیر  $R^2$  و  $R^2(adj)$  مدل پیش‌بینی شده، به ترتیب برابر با ۹۹/۱۴٪ و ۹۸/۳۷٪ و وسیله‌ی نرم‌افزار minitab به دست آمد. بر اساس آزمایش‌های انجام شده، در شرایط بهینه پارامترهای تاثیرگذار، حذف کامل تولوئن از محلول‌های آبی حاصل شد. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد که روش RSM ابزار مناسبی برای مدلسازی و بهینه‌سازی فرایند شبه‌فتون برای حذف تولوئن است. همچنین نتایج نشان داد که نانوذرات اکسید آهن تهیه شده از کاتالیست‌های مستعمل پتروشیمی تبریز، قابلیت بسیار خوبی برای استفاده در فرایند شبه‌فتون برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی دارند.

**واژگان کلیدی:** تولوئن، شبه‌فتون، نانوذرات اکسید آهن، محلول‌های آبی، بهینه‌سازی.

## ۱- مقدمه

که به دلیل عوارضی مانند ایجاد سرطان، بیماری‌های چشم، حساسیت‌های پوستی، سردرد، خستگی، کاهش عملکرد ریه‌ها و تنگی نفس باید به طور کامل از محیط‌های آبی حذف شوند [۴]. از سوی دیگر، کاتالیست‌های مستعمل پتروشیمی تبریز که عمدتاً از اکسید آهن تشکیل شده‌اند و به عنوان پسماند محسوب می‌شوند، مشکلات زیست‌محیطی زیادی ایجاد کرده‌اند. بازیابی این کاتالیست‌های مستعمل و استفاده از آن‌ها در حذف آلاینده‌های موجود در محلول‌های آبی، هم از نظر زیست‌محیطی و هم از نظر

وجود آلاینده‌های مختلف آلی در محیط‌های آبی در سال‌های اخیر به یک مسئله مهم زیست‌محیطی تبدیل شده است [۱]. از این رو توسعه تکنولوژی‌های موثر برای کاهش و حذف ترکیبات سمی و خطرناک از آب و فاضلاب از جمله مسائل مهم در سطح جهان مطرح شده است [۲ و ۳]. ترکیبات آلی فرار (VOCs) از جمله تولوئن، به دلیل سمیت بالا از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های موجود در محیط‌های آبی می‌باشند

غلظت اولیه ۰/۱۷ mM استفاده کردند. این مطالعه در شرایط pH=۳ انجام شد و پس از ۱ ساعت از واکنش موفق به حذف کامل تولوئن شدند [۱۳]. لچین<sup>۶</sup> و جیانلونگ<sup>۷</sup> در سال ۲۰۱۲ با استفاده از نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به وسیله‌ی فرایند شبه‌فتون موفق به حذف کامل ۴ و ۲- دی کلروفنول با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L پس از ۱۸۰ دقیقه از واکنش شدند [۸]. همچنین هو<sup>۸</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۴ با استفاده از نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در فرایند فتون توانستند ۹۸ درصد از فنول موجود در محلول آبی و ۷۴٪ از TOC را حذف کنند [۱۴].

در این مقاله، برای بررسی تاثیر پارامترها و برهم کنش بین پارامترهای تاثیرگذار بر بازده حذف و همچنین بهینه‌سازی آنها، از طراحی آزمایش استفاده شد. از جمله اهداف طراحی آزمایش می‌توان به کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش زمان، کاهش هزینه، تعیین متغیرهای مهم و تعیین شرایط بهینه اشاره کرد [۱۵]. یکی از روش‌های طراحی آزمایش،

روش RSM<sup>۹</sup> است که یک ابزار موثر برای بهینه‌سازی فرایند است. این روش به طور معمول در ارزیابی نتایج و بازده فرایندهای مختلف صنعتی استفاده می‌شود [۱۶]. روش RSM موجب کاهش قابل توجه آزمایش‌ها شده و امکان مطالعه تعداد زیاد پارامترها و تاثیر متقابل پارامترها را فراهم می‌سازد [۱۷]. در روش RSM یک معادله ریاضی به منظور تخمین رابطه بین متغیرهای مستقل و پاسخ برازش می‌شود و شرایط بهینه متغیرها برای رسیدن به بیشینه پاسخ نیز تعیین می‌شود. مدل مرتبه دوم که بیشتر در RSM استفاده می‌شود در معادله (۴) نشان داده شده است [۱۸].

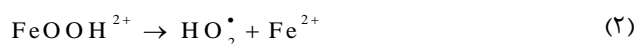
$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4)$$

در معادله (۴)،  $y$ ، متغیر پاسخ،  $\beta_0$  یک ثابت،  $\beta_i$  ضریب همبستگی عوامل خطی،  $\beta_{ii}$  ضریب همبستگی عوامل درجه دوم،  $\beta_{ij}$  ضریب همبستگی متقابل  $i$  و  $j$ ، و  $\varepsilon$  ترم باقیمانده (خطا) است.

در این پژوهش، کاتالیست‌های مستعمل واحد استایرن پتروشیمی تبریز که به عنوان پسماند محسوب می‌شوند به نانوذرات اکسید

اقتصادی بسیار حائز اهمیت است.

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) منجر به تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌شود که این رادیکال‌ها پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون بیشتر ترکیبات آلی دارند [۵-۷]. فرایند شبه‌فتون<sup>۱</sup> از جمله روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد که با استفاده از کاتالیست‌های اکسید آهن و در حضور هیدروژن پراکسید، با تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل، بدون نیاز به منبع اشعه UV و یا نور مرئی، منجر به تخریب ترکیبات آلی مقاوم و تبدیل آن‌ها به ترکیبات ساده مانند CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O می‌شود. این فرایند که از روش‌های بسیار موثر برای حذف ترکیبات آلی از محلول‌های آبی است، تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله pH، دما، غلظت اکسید آهن، هیدروژن پراکسید و زمان واکنش است [۸]. معادلات (۱) تا (۳) سازوکار فرایند شبه فتون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این فرایند رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در حضور هیدروژن پراکسید و یون‌های آهن تولید می‌شود [۹].



در زمینه حذف ترکیبات آلی از محیط آبی با روش‌های فتون و شبه‌فتون مطالعات زیادی انجام گرفته است. در سال ۲۰۰۴ کاویتا<sup>۲</sup> و پالانیولو<sup>۳</sup> از فرایند فتون برای حذف فنول استفاده کردند و پس از ۲ ساعت از انجام واکنش به بازده حذف ۸۲٪ دست یافتند [۱۰]. در سال ۲۰۰۵ مرتضوی و همکارانش موفق به حذف ۹۹ درصدی بنزن با استفاده از فرایند فتون در شرایط بهینه پارامترهای موثر شدند [۱۱]. در سال ۲۰۰۹ ژانگ<sup>۴</sup> و همکارانش از نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در فرایند شبه‌فتون برای اکسیداسیون کاتالیستی ترکیبات آلی فنولی و آنیلینی استفاده کردند و پس از ۶ ساعت از واکنش منجر به حذف کامل این آلاینده‌ها شدند [۱۲]. در سال ۲۰۱۱ هولینگ<sup>۵</sup> و همکارانش از فرایند شبه‌فتون برای حذف تولوئن با

- 1 Fenton-Like
- 2 Kavitha
- 3 Palanivelu
- 4 Zhang
- 5 Huling

6 Lejin

7 Jianlong

8 Hou

9 Response Surface Methodology

کاتالیست‌های مستعمل واحد استایرن از پتروشیمی تبریز تهیه شد و به منظور تولید نانوذرات اکسید آهن از کاتالیست‌های مستعمل از دستگاه آسیاب گلوله‌ای مدل FRITSCH PULVERISETTE 6 classic line ساخت شرکت آلمان استفاده شد. این دستگاه دارای ۱۵ عدد گلوله از جنس استیل با قطر ۲۰ میلی‌متر بود. فرایند آسیاب با شدت ۴۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۴ ساعت انجام شد. همچنین محفظه حاوی نمونه‌ها از هوا تخلیه و با گاز بی‌اثر آرگون پر شد. برای اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها از دستگاه ChemBET3000 ساخت شرکت Quantachrome آمریکا استفاده شد. برای تعیین درصد ترکیبات تشکیل‌دهنده کاتالیست‌ها از آنالیز XRF استفاده شد. از دستگاه MagiX PRO مدل PW 2540 ساخت شرکت Philips کشور هلند برای انجام این آنالیز استفاده شد.

برای تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. دستگاه FE-SEM مورد استفاده مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک بود. به دلیل وضوح بیشتر تصاویر، قبل از تصویربرداری، نمونه‌ها در حد چند نانومتر با طلا پوشش داده شدند. همچنین برای تعیین ساختار کریستالی و تعیین فازها از دستگاه XRD مدل D8 advance ساخت شرکت Bruker کشور آلمان در محدوده  $2\theta$  بین ۲۰ تا ۸۰ و با تشعشع Cu-ka استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار تولوئن موجود در نمونه‌ها از دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده شد. دستگاه مورد استفاده مدل 7890A و ستون آن از نوع HP-PLOT-Q ساخت شرکت Agilent آمریکا و آشکارساز<sup>۱</sup> دستگاه از نوع FID<sup>۲</sup> بود. طول ستون ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۵۳۰ میلی‌متر و ضخامت آن ۴۰ میکرومتر بود. از گاز هلیوم به عنوان گاز حامل استفاده شد. نمونه‌گیری به وسیله شیر خروجی سامانه آزمایشگاهی استفاده شده، در زمان‌های مورد نظر صورت گرفت. تعیین درصد حذف تولوئن نیز با اندازه‌گیری غلظت تولوئن موجود در نمونه‌ها

آهن تبدیل شده و از آن در فرایند شبه‌فتون برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی استفاده شد. همچنین برای بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر میزان حذف تولوئن و بهینه‌سازی آن، طراحی آزمایش به روش RSM انجام گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

تمام مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل تولوئن، نرمال هگزان، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید و هیدروژن پراکسید، ساخت شرکت مرک آلمان است. با استفاده از آب مقطر و تولوئن، یک محلول سنتزی با غلظت ۱۰۰ ppm تولوئن تهیه شد. حجم محلول سنتزی در هر آزمایش برابر با ۵۰۰ میلی‌لیتر بود. آزمایش‌ها در یک راکتور ناپیوسته مجهز به همزن مکانیکی و درپوش متحرک انجام شد. شکل (۱) سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده را نشان می‌دهد. درپوش متحرک مانع از وجود فضای خالی بالای محلول می‌گردد. عدم وجود فضای خالی در بالای محلول باعث می‌شد تا تولوئن موجود در محلول، امکان تبخیر و انتشار به محیط را نداشته باشد. شیر خروجی نیز امکان نمونه‌گیری در زمان‌های مختلف فرایند، بدون توقف فرایند را فراهم می‌ساخت.

شکل (۱) شمای کلی سامانه آزمایشگاهی استفاده شده

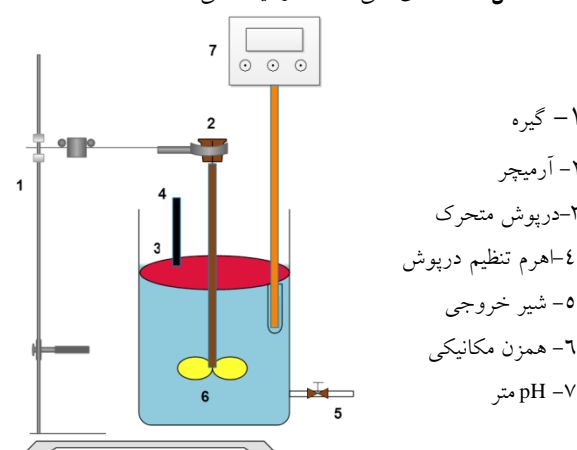


Fig 1: General shape of used laboratory system

برای تنظیم pH محلول از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۱ نرمال استفاده شد. همچنین دستگاه pH متر مورد استفاده، مدل PM12 ساخت شرکت فن آزما گستر ایران بود.

1 Detector

2 Flame Ionization Detector

### ۳-۱- آنالیز XRF

درصد ترکیبات تشکیل دهنده کاتالیست‌های مستعمل واحد استایرن پتروشیمی تبریز به وسیله آنالیز XRF تعیین شد. نتایج این آنالیز در جدول (۲) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود بیش از ۷۳٪ کاتالیست‌های مستعمل متشکل از اکسید آهن است.

جدول (۲) نتایج آنالیز XRF کاتالیست‌های مستعمل

Compound	%
K <sub>2</sub> O	9.11
CeO <sub>2</sub>	12.65
MoO <sub>3</sub>	1.73
CaO	1.49
MgO	1.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / FeO	73.21

Table 2: Results of XRF analysis of spent catalyst

### ۳-۲- آنالیز BET

جدول (۳) نتایج حاصل از آنالیز BET را نشان می‌دهد. با تبدیل کاتالیست مستعمل به نانوذرات اکسید آهن، سطح ویژه آن حدود ۹ برابر شده است.

جدول (۳) نتایج آنالیز BET کاتالیست‌های مستعمل و نانوذرات تهیه شده

Material	(m <sup>2</sup> /g) Specific
Spent Catalyst	2
Iron oxide nano	18.42

Table 3: Results of BET analysis of Spent catalyst and nano particles

### ۳-۳- آنالیز XRD

با استفاده از آنالیز فازی XRD، نوع ساختار بلوری مورد مطالعه قرار گرفته است. آنالیز XRD کاتالیست‌های مستعمل واحد استایرن پتروشیمی تبریز و نانوذرات اکسید آهن تهیه شده، در شکل (۲) مشاهده می‌شود.

ساختار فازی نمونه‌ها بر اساس پیک‌های شاخص، متشکل از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CeO<sub>2</sub> می‌باشد که کد مرجع آن‌ها به ترتیب ۰۴۴۹-۰۱-۰۷۵، ۰۳۰۷-۰۱-۰۸۴ و ۰۰۷۶-۰۱-۰۷۵ است. با آسیاب کردن کاتالیست‌های مستعمل، تقریباً تغییری در پهنای پیک‌ها مشاهده نمی‌شود، بنابراین ساختار کریستالی نانوذرات

به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) صورت گرفت. به دلیل این‌که ستون دستگاه با آب تماس پیدا نکند، نمونه‌ها را با نرمال هگزان مخلوط کرده تا استخراج مایع-مایع انجام گیرد و تولوئن از آب به نرمال هگزان منتقل شود و پس از دوفازی شدن محلول، فاز متشکل از نرمال هگزان و تولوئن به دستگاه تزریق می‌شود. حجم تزریق ۱ میکرولیتر بود که به وسیله یک سرنگ ساخت شرکت Agilent آمریکا به دستگاه تزریق شد. با اندازه‌گیری مقدار تولوئن موجود در نمونه‌ها به وسیله دستگاه GC و مقدار اولیه تولوئن موجود در محلول آبی که ۱۰۰ ppm بود، درصد حذف تولوئن محاسبه شد.

در این پژوهش، طراحی آزمایش به روش RSM انجام گرفت و تاثیر پارامترهای [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Catalyst]، [غلظت آلاینده]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] و زمان واکنش (دقیقه) بر درصد حذف تولوئن بررسی شد. آزمایش‌ها در pH=۳ و در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام پذیرفت. در ابتدا یک سری آزمایش‌های اولیه انجام گرفت، بدین صورت که در هر مرحله، یک پارامتر متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. با انجام آزمایش‌های اولیه، محدوده‌ای از هر پارامتر که در آن تاثیر بیشتری داشت و از بازده حذف بالاتری برخوردار بود به عنوان محدوده مد نظر برای آن پارامتر در نظر گرفته شد. جدول (۱) پارامترهای در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش به همراه سطوح این پارامترها را نشان می‌دهد.

جدول (۱) پارامترهای در نظر گرفته شده به همراه سطوح آن‌ها

Number	Parameter	Number of Level	Level
1	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Catalyst]	5	0.2, 0.35, 0.5, 0.65, 0.8
2	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Initial Concentration]	5	1.7, 3.4, 5.1, 6.8, 8.5
3	Time (min)	5	15, 30, 60, 90, 120

Table 1: Considered parameters with their levels

### ۳- بحث و نتایج

در این بخش به بررسی و ارزیابی نتایج حاصل از آنالیزهای کاتالیست و نتایج حاصل از آزمایش‌ها پرداخته می‌شود.

آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی می‌شود. این تبدیل با توجه به سرعت واکنش بالاتر  $Fe_2O_3$  نسبت به  $Fe_3O_4$  در فرایند شبه‌فتون مطلوب بوده و موجب افزایش سرعت واکنش‌های حذف تولوئن از محلول‌های آبی می‌شود. برای به دست آوردن اندازه کریستالی نمونه‌ها از عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع و معادله شرر استفاده شد. اندازه کریستال‌ها در فرایند آسیاب، از  $56/6$  nm به  $33/9$  کاهش یافت که موجب افزایش سطح ویژه می‌شود. این مطلب با نتایج آنالیز BET نیز هم‌هنگی دارد.

اکسید آهن مشابه با کاتالیست‌های مستعمل بوده و به حالت آمورف و بی‌شکل نزدیک نخواهد شد. همچنین مشاهده می‌شود که پیک شاخص  $Fe_3O_4$  در شکل الف، در شکل ب کوتاه‌تر شده و پیک شاخص  $Fe_2O_3$  در شکل الف، در شکل ب بلندتر شده است. این مطلب بیانگر تبدیل مقداری از  $Fe_3O_4$  موجود در کاتالیست‌های مستعمل به  $Fe_2O_3$  در حین فرایند آسیاب است. هنگام آسیاب آهن سه ظرفیتی در محیط خشک، با بالا رفتن دما و حضور اکسیژن در محفظه آسیاب، انتقال اکسیژن و اکسیداسیون صورت گرفته و موجب تبدیل بخشی از

شکل (۲) آنالیز XRD (الف) کاتالیست‌های مستعمل (ب) نانوذرات اکسید آهن تهیه شده

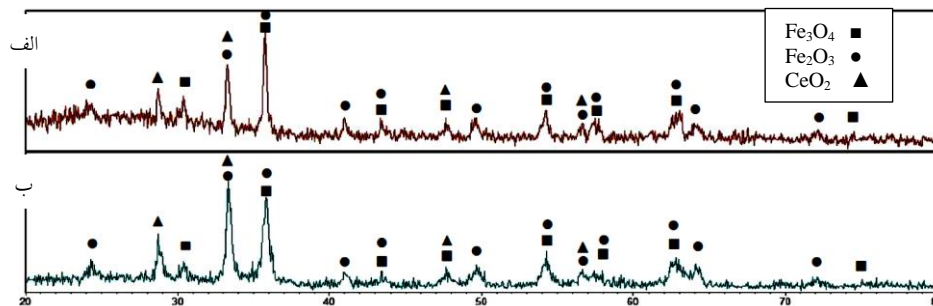
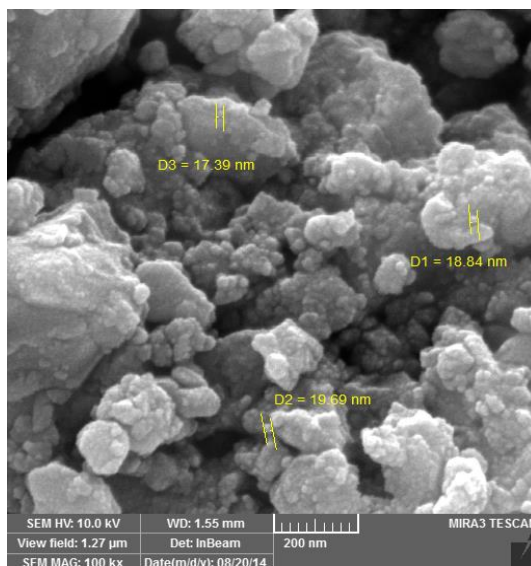
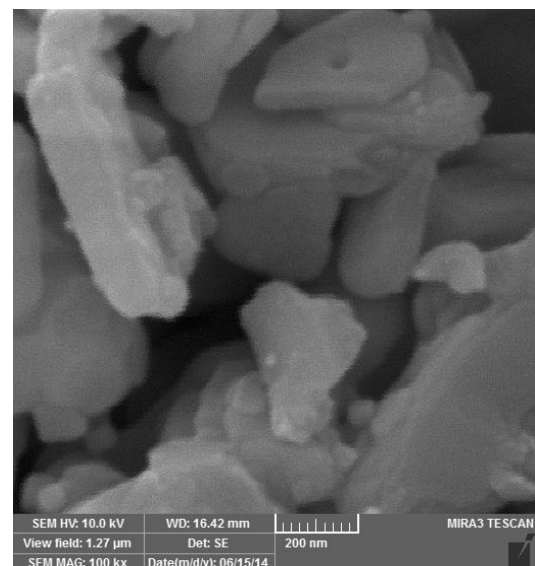


Fig 2: XRD pattern, a) Spent catalyst, b) Iron oxide nano particles

شکل (۳) تصاویر FE-SEM (الف) کاتالیست‌های مستعمل، (ب) نانوذرات اکسید آهن تهیه شده



(ب)



(الف)

Fig 3: FE-SEM pictures, a) Spent catalyst, b) Iron oxide nano particles

از محلول‌های آبی تحت فرایند شبه‌فتون در مقایسه با سایر پژوهش‌ها است. نانوذرات اکسید آهن مورد استفاده در سایر پژوهش‌ها که از طریق خرید مستقیم یا سنتز شیمیایی حاصل شده‌اند، اگرچه بعضاً دارای بازده کامل بوده، اما زمان واکنش بیشتری نسبت به این پژوهش داشته‌اند. به عنوان نمونه ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ با استفاده از نانوذرات اکسید آهن که از طریق سنتز شیمیایی حاصل شده بود، پس از ۶ ساعت از واکنش موفق به حذف کامل ترکیبات فنولی و آنیلینی از محلول آبی شده بودند [۱۲].

جدول (۴) نتایج آزمایش‌های انجام شده برای حذف تولوئن

Test	$\frac{[H_2O_2]}{[Tol]}$	$\frac{[H_2O_2]}{[Cat]}$	Time (min)	Catalyst (mg/L)	$H_2O_2$ (mg/L)	% Removal (experimental)	% Removal (model)
1	3.07	0.67	36.2	453.8	307.8	62	63.6
2	5.10	0.80	67.5	637.5	510	58	57
3	5.10	0.50	67.5	1020	510	94	92.3
4	7.12	0.67	98.7	1049.8	712.1	64	63
5	5.10	0.50	67.5	1020	510	93	92.3
6	1.70	0.50	67.5	340	170	63	60.3
7	7.12	0.32	36.2	2214.3	712.1	57	55.1
8	5.10	0.50	67.5	1020	510	94	92.3
9	3.07	0.32	36.2	957.1	307.8	59	59.5
10	7.12	0.32	98.7	2214.3	712.1	79	77
11	3.07	0.32	98.7	957.1	307.8	78	78.4
12	7.12	0.67	36.2	1049.8	712.1	48	47.1
13	5.10	0.50	67.5	1020	510	91	92.3
14	3.07	0.67	98.7	453.8	307.8	75	76.4
15	5.10	0.50	120	1020	510	100	100.4
16	5.10	0.50	15	1020	510	71	71.1
17	5.10	0.50	67.5	1020	510	90	92.3
18	5.10	0.20	67.5	2550	510	64	65.4
19	5.10	0.50	67.5	1020	510	92	92.3
20	8.5	0.50	67.5	1700	850	42	45.2

Table 4: Results of tests for removal of toluene

برای به دست آوردن اندازه کریستالی نمونه‌ها از عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع و معادله شرر<sup>۱</sup> استفاده شد. اندازه کریستال‌ها در فرایند آسیاب، از ۵۶/۶ nm به ۳۳/۹ کاهش یافت که موجب افزایش سطح ویژه می‌شود. این مطلب با نتایج آنالیز BET نیز هماهنگی دارد.

### ۳-۴- آنالیز FE-SEM

شکل (۳) (الف) و (ب) به ترتیب تصاویر FE-SEM کاتالیست‌های مستعمل و نانوذرات تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، اندازه قطر ذرات این کاتالیست‌ها بسیار بیشتر از ۱۰۰ نانومتر بوده و ذرات تشکیل‌دهنده آن‌ها نانوذره محسوب نمی‌شوند. اندازه قطر نانوذرات اکسید آهن در حدود ۱۸ نانومتر است. نانوذرات تهیه شده نسبت به کاتالیست‌های مستعمل علاوه بر داشتن سطح ویژه بالاتر، دارای خاصیت مغناطیسی فوق‌العاده قوی‌تری نیز است که امکان جداسازی بسیار آسان این نانوذرات از محلول‌های آبی پس از انجام فرایند را میسر می‌سازد.

### ۳-۵ نتایج حاصل از آزمایش‌ها

با توجه به طراحی آزمایش انجام گرفته، نتایج آزمایش‌های انجام شده برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی در جدول (۴) ارائه شده است. همچنین مدل پیش‌بینی شده به وسیله نرم افزار minitab نیز در این جدول قابل مشاهده است. ضرایب همبستگی  $R^2=99/14\%$  و  $R^2(adj)=98/37\%$  برای این مدل به دست آمد.

ضرایب همبستگی بالای مدل پیش‌بینی شده، نشان‌دهنده کارایی مناسب روش RSM برای مدلسازی فرایند شبه‌فتون است.

بر اساس آزمایش‌های تجربی، حذف کامل تولوئن از محلول‌های آبی پس از ۲ ساعت از واکنش حاصل شد.

این مطلب بیانگر قابلیت بسیار بالای نانوذرات تهیه شده از کاتالیست‌های مستعمل پتروشیمی تبریز، برای حذف تولوئن



۰/۰۵ باشد. بنابراین اگر مقدار P برای Lack of Fit بیشتر از ۰/۰۵ باشد به این معنا خواهد بود که خطای آزمایشگاهی یک پارامتر تاثیرگذار بر پاسخ خواهد بود. همان‌گونه که از جدول (۵) مشاهده می‌شود، مقدار P برای Lack of Fit بیشتر از ۰/۰۵ است، بنابراین خطای آزمایشگاهی یک پارامتر تاثیرگذار بر درصد حذف تولوئن نخواهد بود.

ضرایب معادله (۴) و یا همان معادله مرتبه دوم پیش‌بینی شده به وسیله نرم‌افزار minitab برای حذف تولوئن تحت فرایند شبه‌فتون در جدول (۶) ارائه شده است.

همچنین مقدار P برای کلیه پارامترها نیز در این جدول قابل مشاهده است. کلیه پارامترها به جز پارامتر  $\text{Time} * [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Catalyst}]$  و  $\text{Time} * [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}]$  مقدار P کمتر از ۰/۰۵ دارند و به عنوان پارامتر تاثیرگذار محسوب می‌شوند.

جدول (۶) ضرایب معادله مرتبه دوم پیش‌بینی شده به وسیله نرم‌افزار

minitab

Parameter	Coefficient	P
Constant	92.3174	0.000
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}]$	-4.4899	0.000
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Catalyst}]$	-2.4962	0.002
Time	8.6969	0.000
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}] * [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}]$	-13.9790	0.000
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Catalyst}] * [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Catalyst}]$	-10.9738	0.000
Time*Time	-2.3117	0.003
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Catalyst}] * [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}]$	-3.0000	0.003
$\text{Time} * [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}]$	0.7500	0.359
$\text{Time} * [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Catalyst}]$	-1.5000	0.084

Table 6: Stimated second order equation coefficients by minitab

### ۳-۶- تاثیر متقابل پارامترهای اثرگذار

#### $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}]$ و زمان واکنش

شکل (۵) تاثیر متقابل پارامترهای اثرگذار  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Toluene}]$  و زمان واکنش بر حذف تولوئن را نشان می‌دهد. با افزایش زمان واکنش میزان بازده حذف تولوئن از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش میزان هیدروژن پراکسید میزان بازده حذف تولوئن افزایش می‌یابد و به یک نقطه بهینه

منحنی توزیع نرمال و مقادیر باقیمانده از طریق مدل RSM برای فرایند شبه‌فتون در شکل (۴) آمده است.

با در نظر گرفتن درصد حذف تولوئن به عنوان پاسخ، جدول (۵) آنالیز واریانس و تاثیر پارامترهای اصلی بر درصد حذف را برای فرایند شبه‌فتون نشان می‌دهد. این نتایج به وسیله نرم‌افزار minitab به دست آمده است.

شکل (۴) منحنی توزیع نرمال و مقادیر باقیمانده از طریق مدل RSM

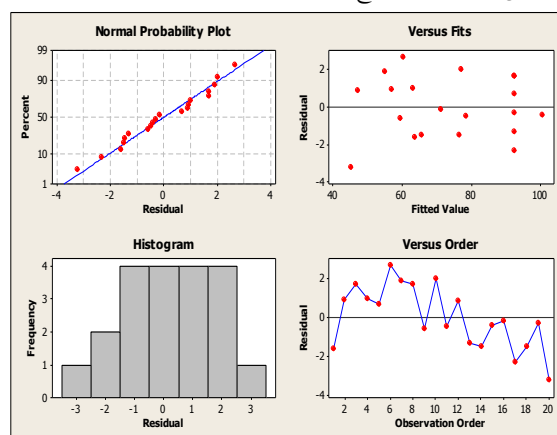


Fig 4: Normal distribution curve and residual values from RSM model

جدول (۵) آنالیز واریانس و تاثیر پارامترهای اصلی بر درصد حذف

		MS	SS	DF	F	P
	Linear	464.45	1393.35	3	95.25	0.000
Fit	Second order	1384.53	4153.59	3	283.95	0.000
	Interaction	31.50	94.50	3	6.46	0.010
Residual Error	Lack of fit	7.09	35.43	5	2.66	0.154
	Pure Error	2.67	13.33	5	-	-

Table 5: ANOVA and effect of main parameters on removal percent

هر چه مقدار P و F به ترتیب کوچکتر و بزرگتر باشند میزان اثرگذاری آن پارامتر بیشتر خواهد بود. بر اساس اصول طراحی آزمایش، شاخص P یک معیار برای تشخیص میزان اثرگذاری هر پارامتر بر پاسخ فرایند است. اگر این شاخص برای یک پارامتر مقداری بیش از ۰/۰۵ داشته باشد به این معنا خواهد بود که این پارامتر بر پاسخ فرایند، دارای تاثیر کم و یا تاثیری ندارد و پاسخ فرایند مستقل از این پارامتر است. برای اثرگذار بودن یک پارامتر باید مقدار P آن پارامتر کمتر از

هیدروژن پراکسید نقش مهمی بر میزان درصد حذف تولوئن دارد.

### ۳-۷- تاثیر متقابل پارامترهای زمان واکنش و

$$[H_2O_2]/[Catalyst]$$

شکل (۶) تاثیر متقابل پارامترهای زمان واکنش و  $[H_2O_2]/[Catalyst]$  بر حذف تولوئن از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار کاتالیست تا مقدار بهینه، به دلیل افزایش سایت‌های فعال کاتالیست، بازده حذف تولوئن نیز افزایش می‌یابد اما پس از مقدار بهینه، با افزایش کاتالیست، بازده حذف کاهش می‌یابد.

شکل (۶) تاثیر متقابل پارامترهای اثرگذار  $[H_2O_2]/[Catalyst]$  و زمان

واکنش بر حذف تولوئن

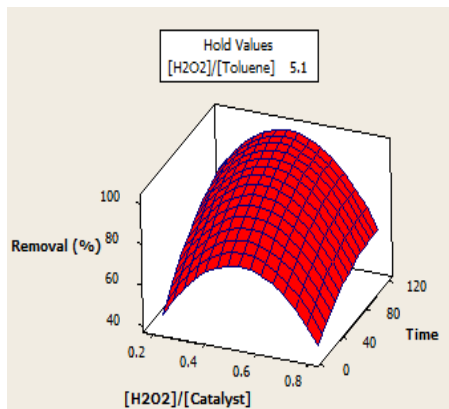


Fig 6: The effect of intraction between  $[H_2O_2]/[Catalyst]$  and reaction time on removal of toluene

تا قبل از مقدار بهینه هر چه مقدار کاتالیست افزایش یابد مطابق با معادلات (۱) و (۳) میزان تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل نیز افزایش می‌یابد اما مقدار اضافی کاتالیست موجب می‌شود که این رادیکال‌ها طبق معادله (۶) خود با یون‌های  $Fe^{2+}$  واکنش داده و مصرف می‌شوند که منجر به کاهش بازده حذف می‌شود [۱۹].



بنابراین، مقدار کاتالیست نیز دارای یک غلظت بهینه است. سایر پژوهشگران مانند وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰، کانگ و هوانگ در سال ۲۰۰۰ و حسن و حمید در سال ۲۰۱۱ نیز وجود مقدار بهینه برای کاتالیست را تایید می‌کند

[۱۹].

می‌رسد و پس از آن با افزایش مقدار هیدروژن پراکسید، میزان بازده روند کاهشی خواهد داشت. مقدار بهینه پارامتر  $[H_2O_2]/[Toluene]$  در حذف تولوئن در محدوده ۵/۵-۴ است.

شکل (۵) تاثیر متقابل پارامترهای اثرگذار  $[H_2O_2]/[Toluene]$  و زمان

واکنش بر حذف تولوئن

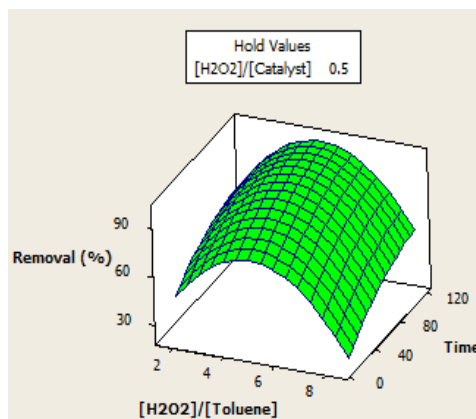
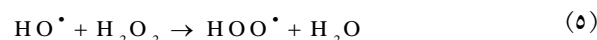


Fig 5: The effect of intraction between  $[H_2O_2]/[Toluene]$  and reaction time on removal of toluene

هنگامی که میزان هیدروژن پراکسید در محلول کم باشد طبق معادلات (۱) و (۳) میزان تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل که موجب اکسیداسیون ترکیبات آلی می‌شود، کم بوده و میزان بازده حذف نیز زیاد نخواهد بود. با افزایش هیدروژن پراکسید میزان تولید این رادیکال‌ها افزایش یافته و بازده حذف افزایش می‌یابد. هنگامی که میزان هیدروژن پراکسید در محلول زیاد باشد، طبق معادله (۵) هیدروژن پراکسید اضافی با رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل واکنش می‌دهد و موجب مصرف این رادیکال‌ها می‌شود. کاهش رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل موجب کاهش اکسیداسیون ترکیبات آلی و در پایان منجر به کاهش میزان بازده حذف می‌شود [۱۹].



بسیاری از پژوهش‌ها نیز این موضوع را تایید می‌کند. به عنوان نمونه دوکانسی<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰، پاندا<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۱ و آلاتون<sup>۳</sup> و تکسوی<sup>۴</sup> در سال ۲۰۰۷ نتیجه گرفتند که میزان هیدروژن پراکسید در این فرایند دارای یک مقدار بهینه است [۱۹]. بنابراین، غلظت اولیه

1 Dukkanci

2 Panda

3 Alaton

4 Teksoy



## ۳-۸- بهینه‌سازی

دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که مقدار بهینه پارامتر  $[H_2O_2]/[Toluene]$  در حذف تولوئن در محدوده ۵/۵-۴ و مقدار بهینه پارامتر  $[H_2O_2]/[Catalyst]$  در حذف تولوئن در محدوده ۰/۵-۰/۳۶ می‌باشد. بهینه‌سازی به وسیله نرم‌افزار minitab نیز نشان داد که مقادیر بهینه پارامترهای  $[H_2O_2]/[Catalyst]$ ، [غلظت آلاینده]/ $[H_2O_2]$  و زمان واکنش (دقیقه) به ترتیب برابر با ۰/۴۶، ۴/۹۲۸ و ۱۰۵/۷ می‌باشد. در شرایط بهینه پارامترهای موثر، حذف کامل تولوئن از محلول-های آبی انجام شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که روش RSM یک ابزار مناسب برای مدلسازی و بهینه‌سازی حذف تولوئن به وسیله فرایند شبه‌فتون است. همچنین کاتالیست‌های مستعمل پتروشیمی تبریز که به عنوان پسماند زیست‌محیطی محسوب می‌شوند، قابلیت بسیار خوبی برای استفاده در فرایند شبه‌فتون برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی دارد.

مقادیر بهینه پارامترهای در نظر گرفته شده برای حذف تولوئن با فرایند شبه‌فتون که به وسیله نرم‌افزار minitab به دست آمده‌اند در جدول (۷) ارائه شده است.

در این مقادیر بهینه پارامترها، آزمایش به صورت تجربی انجام گرفت و نتایج آن با درصد حذف پیش‌بینی شده به وسیله نرم‌افزار مقایسه شد. تحت شرایط بهینه، حذف کامل تولوئن به وسیله نرم‌افزار minitab پیش‌بینی شد که آزمایش تجربی در همین شرایط نیز این مسئله را تایید کرد.

جدول (۷) بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر حذف تولوئن به وسیله نرم-

افزار minitab

$[H_2O_2]$ [Tol]	$[H_2O_2]$ [Cat]	Time (min)	%Removal (model)	% Removal (experimental)
4.928	0.460	105.7	100	100

Table 7: Optimization of effective parameters on removing toluene by minitab

## ۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای حذف تولوئن از محلول‌های آبی از فرایند اکسیداسیون شبه‌فتون استفاده شد. نانوذرات اکسید آهن مورد استفاده در این فرایند با قطر حدود ۱۸ نانومتر، از آسیاب کاتالیست‌های مستعمل واحد استایرن پتروشیمی تبریز حاصل شد. برای تعیین مشخصات کاتالیست‌های مستعمل و نانوذرات اکسید آهن از آنالیزهای XRF، BET، XRD و FE-SEM استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز BET نشان داد که سطح ویژه نانوذرات اکسید آهن نسبت به کاتالیست‌های مستعمل بیش از ۹ برابر افزایش داشته است. برای انجام آزمایش‌ها و بررسی تاثیر متقابل پارامترهای اثرگذار بر میزان حذف تولوئن، طراحی آزمایش به روش RSM انجام شد. آزمایش‌ها در یک راکتور ناپیوسته انجام گرفت و برای اندازه‌گیری غلظت تولوئن از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) استفاده شد. معادله درجه دوم با ضریب همبستگی بسیار بالایی به وسیله نرم‌افزار مینی‌تب برای حذف تولوئن پیش‌بینی شد. مقادیر  $R^2$  و  $R^2(\text{adj})$  مدل پیش‌بینی شده برای حذف تولوئن در فرایند شبه‌فتون به ترتیب ۹۹/۱۴٪ و ۹۸/۳۷٪ به

## ۵- مراجع

## References

- [1] J. Xu, J. Tang, S. A. Baig, X. Lv, and X. Xu, "Enhanced dechlorination of 2, 4-dichlorophenol by Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites," *Journal of hazardous materials*, vol. 244, pp. 628-636, 2013.
- [2] D. LI and J. QU, "The progress of catalytic technologies in water purification: A review," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, pp. 713-719, 2009.
- [3] A. Pintar, "Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents," *Catalysis today*, vol. 77, pp. 451-465, 2003.
- [4] "An Introduction To Indoor Air Quality (IAQ) Volatile Organic Compounds (VOCS), 2012 Aug " *United State Environmental Protection Agency* available from <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>
- [5] K. Rusevova, F.-D. Kopinke, and A. Georgi, "Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe (II)/Fe (III) ratio on catalytic performance," *Journal of hazardous materials*, vol. 241, pp. 433-440, 2012.
- [6] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H.-M. Ang, M. O. Tade, and S. Wang, "A comparative study of spinel structured Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions," *Journal of colloid and interface science*, vol. 407, pp. 467-473, 2013.
- [7] S.-P. Sun, X. Zeng, and A. T. Lemley, "Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH," *Journal of*

- [14] L. Hou, Q. Zhang, F. Jérôme, D. Duprez, H. Zhang, and S. Royer, "Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 739-749, 2014.
- [15] D. C. Montgomery, "Design and Analysis of Experiments: Response Surface Method and Designs," John Wiley and Sons, Inc, New York, 2005.
- [16] M. Ahmadi, F. Vahabzadeh, B. Bonakdarpour, E. Mofarrah, and M. Mehranian, "Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 123, pp. 187-195, 2005.
- [17] A. Saldaña-Robles, R. Guerra-Sánchez, M. I. Maldonado-Rubio, and J. M. Peralta-Hernández, "Optimization of the operating parameters using RSM for the Fenton oxidation process and adsorption on vegetal carbon of MO solutions," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 848-857, 2014.
- [18] A. Khataee, M. Kasiri, and L. Alidokht, "Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts," *Environmental technology*, vol. 32, pp. 1669-1684, 2011.
- [19] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, and S. T. Ramesh, "Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, pp. 2099-2132, 2013.
- Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 371, pp. 94-103, 2013.
- [8] L. Xu and J. Wang, "Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 123, pp. 117-126, 2012.
- [9] A. O. Ifealebuegu and C. P. Ezenwa, "Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment by Fenton-like oxidation," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 217, pp. 213-220, 2011.
- [10] V. Kavitha and K. Palanivelu, "The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol," *Chemosphere*, vol. 55, pp. 1235-1243, 2004.
- [11] S. Mortazavi, A. Sabzali, and A. Rezaee, "Sequence-Fenton reaction for decreasing phenol formation during benzene chemical conversion in aqueous solutions," 2005.
- [12] S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, and G. Jiang, "Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds," *Journal of hazardous materials*, vol. 167, pp. 560-566, 2009.
- [13] S. G. Huling, S. Hwang, D. Fine, and S. Ko, "Fenton-like initiation of a toluene transformation mechanism," *Water research*, vol. 45, pp. 5334-5342, 2011.

## Modeling and optimization of removal of toluene from aqueous solutions using iron oxide nanoparticles by RSM method

N. Gharibzadeh<sup>1</sup>, E. Fatehifar<sup>2\*</sup>, R. Alizadeh<sup>2</sup>, A.N. Haghlesan<sup>1,3</sup>, M. Chavoshbashi<sup>3</sup>

1- M.Sc. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Eng., Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology

2- Associate Prof., Chemical Eng. Dept., Faculty of Chemical Eng., Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology

3- Tabriz Petrochemical Complex

\*fatehifar@sut.ac.ir

### Abstract:

In this paper iron oxide nanoparticles were employed for removing of toluene from aqueous solutions with initial concentration of 100 ppm by Fenton-Like process. Iron oxide nanoparticles synthesised from spent catalysts of Tabriz Petrochemical Styrene Unit using a ball mill. these nanoparticles were characterized by BET, XRD, XRF and FE-SEM analysis. The milling of spent catalysts was performed in dry ball mill. Dry ball milling of spent catalysts was carried out in presence of argon as an inert gas. Iron oxide nanoparticles with diameter about 18 nm were obtained after 4 hours by dry ball milling of spent catalysts using 15 balls with a diameter of 20 mm. The milling was performed at a rotation speed of 400 rpm. The results of BET analysis showed that specific surface of catalysts has increased more than 9 times with the milling of spent catalysts. XRD patterns showed that during dry milling, some of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  has converted to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Due to the higher rate of reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  compared to the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in Fenton process, this conversion causes higher rate of toluene elimination from aqueous solutions. The crystal size of spent catalysts and synthesized iron oxide nanoparticles was calculated by Scherrer equation. The crystal size of spent catalysts and synthesized iron oxide nanoparticles were obtained 56.6 nm and 33.9 nm respectively which confirmed the results of BET analysis. The concentration of toluene in aqueous solutions was measured by Gas Chromatography (GC-Agilent 7890A) equipped with FID detector and HP-Plot Q column ( $30\text{m} \times 0.530\text{ mm} \times 40.0\ \mu\text{m}$ ) using liquid-liquid extraction by hexane. Hexane and samples were mixed with volume ratio of 1/10. Samples were injected to GC in volume of 1 micro liter by a syringe (Agilent). Experiments were performed at pH=3 and room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) in a batch reactor in volume of 500 ml with a mechanical stirrer. Due to study of interaction between the parameters and determining the optimal conditions, experimental design was performed by RSM method.  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Catalyst}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{concentration of pollution}]$  and time (min) were considered as efficient parameters on removing of toluene. Quadratic equation with high correlation coefficient fitted using RSM method.  $R^2$  and  $R^2(\text{adj})$  values of predicted model for removing of toluene in Fenton-Like process were obtained 99.14% and 98.37% respectively. The results showed that  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Catalyst}]$  and  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{concentration of pollution}]$  have optimum ranges. The optimum ranges for  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Catalyst}]$  and  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{concentration of pollution}]$  were obtained 0.36-0.5 and 4-5.5 respectively. Optimal values for  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Catalyst}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{concentration of pollution}]$  and time (min) for removing of toluene in Fenton-Like process were obtained 0.460, 4.928 and 105.7 respectively. In optimum conditions for efficient parameters, complete removal of toluene by Minitab software was predicted. Experiments in the optimum conditions also confirmed the results of Minitab software. The results showed that spent catalysts of Tabriz Petrochemical which are considered as waste, have a good ability for activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and removing of toluene from aqueous solutions.

**Keywords:** Toluene, Aqueous solution, Fenton-Like, Iron oxide nanoparticles, Optimization.