

بررسی کارایی نانو ذرات $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ در حذف رنگ زای Cat Blue 41 در محیط آبی با استفاده از تابش نور خورشید به روش سطح-پاسخ (RSM)
یحیی زندسلیمی، بهزاد شاهرادی، افشین ملکی و کی. بایراپا

دوره ۲، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۵، صفحات ۱۷۷-۱۸۷

Vol. 2(2), Summer 2016, 177 -187

Assessing the Efficiency of $\text{Fe}:\text{TiO}_2$
Nanoparticles in Removal of Cat Blue
41 Using Sunlight Irradiation in
Aqueous Media using Response Surface
Method (RSM)

Zandsalimi Y., Shahmoradi B., Maleki
A. and Byrappa K.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

نحوه ارجاع به این مقاله: زندسلیمی ی، شاهرادی ب، ملکی ا، بایراپا ک. (۱۳۹۵). بررسی کارایی نانو ذرات $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ در حذف رنگ زای Cat Blue 41 در محیط آبی با استفاده از تابش نور خورشید به روش سطح-پاسخ (RSM)، محیط زیست و مهندسی آب، جلد ۲، شماره ۲، صفحات: ۱۷۷-۱۸۷

How to cite this paper: Zandsalimi Y., Shahmoradi B., Maleki A. and Byrappa K. (2016). Assessing the efficiency of $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ nanoparticles in removal of Cat Blue 41 using sunlight irradiation in aqueous media using response surface method (RSM). J. Environ. Water Eng., 2(2), 177-187.

بررسی کارایی نانو ذرات $Fe:TiO_2$ در حذف رنگزای Cat Blue 41 در محیط آبی با استفاده از تابش نور خورشید: طراحی آزمایش به روش سطح-پاسخ (RSM)

یحیی زندسلیمی^۱، بهزاد شاهمرادی^{۲*} افشین ملکی^۲ و کی. بایراپا^۳

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

^۲ مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

^۳ دپارتمان علوم زمین، دانشگاه میسور، میسور، هندوستان

*نویسنده مسئول: bshahmoradi@muk.ac.ir

تاریخ دریافت: [۱۳۹۵/۰۳/۲۹]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۵/۰۶/۰۷]

چکیده

حفظ محیط زیست بخصوص سلامت محیط آبی در جامعه مدرن امروز امری مهم می باشد. رنگ‌ها به دلیل ماهیت‌شان از آلاینده‌های ظاهری بوده و حتی در غلظت‌های به نسبت پایین شفافیت و کیفیت زیبایی‌شناختی آب‌های سطحی را از بین می‌برند. تاکنون از فرایندهای متعددی برای حذف رنگ از پساب استفاده شده‌است. در این مطالعه بررسی حذف رنگزای Cat Blue 41 از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید تیتانیم دوپ شده با اکسید آهن در حضور نور خورشید انجام شد. بر مبنای یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی با استفاده از طراحی آزمایش RSM، بررسی تاثیر متغیرهای مستقل شامل pH، غلظت نانو ذره، غلظت اولیه رنگزا، غلظت پراکسید هیدروژن و زمان تماس بر راندمان حذف رنگزا با تعداد ۳۰ تیمار انجام شد. تحلیل مدل پیشنهادی به روش آنالیز واریانس ANOVA انجام شد. مدل پیشنهادی برای میزان راندمان حذف رنگزا از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار بود. نتایج نشان داد افزایش غلظت نانو ذره، زمان تماس و غلظت پراکسید هیدروژن موجب افزایش کارایی می‌گردد. به‌گونه‌ای که افزایش غلظت نانو ذره از ۰/۵ به ۳ گرم در لیتر راندمان از ۴۸/۶ به ۸۸/۹ رسید. هم‌چنین افزایش pH و غلظت اولیه رنگزا موجب کاهش راندمان گردید به‌نحوی که با افزایش غلظت رنگزا از ۲۵ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان از ۶۹/۸ به ۳۵/۵ کاهش یافت. هم‌چنین طراحی آزمایش به نحو مطلوبی فرایند حذف را بهینه می‌سازد و کاهش تعداد آزمایش‌ها سبب افزایش بازده حذف آلاینده می‌گردد.

واژگان کلیدی: رنگزا، Cat Blue 41، نانو ذره، RSM، ANOVA

۱- مقدمه

رنگزاهای نساجی یکی از بزرگترین گروه ترکیبات آلی هستند که سالانه حدود ۷۰۰۰۰۰ تن تولید می‌شوند. حدود ۲۰-۱٪ از کل تولیدات جهانی رنگزاهای پلی‌فرایندهای رنگرزی وارد پساب‌های نساجی می‌شوند (Hossini et al. 2016). رهایی این پساب‌های رنگی به محیط، باعث به خطر افتادن محیط زیست و سلامت انسان‌ها خواهد شد (Afkhami et al. 2010). رنگزاهای جزء اولین آلاینده‌هایی هستند که در آب تشخیص داده می‌شوند (Mollah et al. 2010). رنگ‌ها به دلیل سمی بودنشان به‌عنوان یک گروه از آلاینده‌های چالش برانگیز در نظر گرفته می‌شوند. این آلاینده‌ها چون مریی هستند نه تنها به زیبایی محیط آسیب می‌زنند بلکه برای زندگی آبزیان سمی می‌باشند (Madrakian et al. 2011). رنگزاهای کاتیونی دارای ساختار آزو می‌باشند که در آن‌ها یک یا چند پیوند (-N=N-) به حلقه‌های آروماتیکی متصل هستند. همین حلقه‌های مسئول رنگ باعث انحلال‌پذیری آن‌ها در آب و مقاومت در برابر تجزیه شدن به‌وسیله روش‌های معمول تصفیه پساب می‌باشند (Bazrafshan et al. 2013). محققان دریافته‌اند که طی فرآیند تجزیه برخی رنگزاهای آزو، آمین‌های آروماتیک تولید می‌نمایند که به‌طور بالقوه سرطان‌زا و جهش‌زا هستند (Movahedian و Rezaei، 2006 و Lopes et al. 2004). یک روش تصفیه ایده‌آل برای آب و فاضلاب شامل تجزیه تمام مواد سمی موجود، بدون خروج مواد خطرناک از فرآیند تصفیه است (Maleki et al. 2016). جهت حذف رنگ‌ها از محلول‌های آبی می‌توان از روش‌ها و فرایندهای فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و یا روش‌های تلفیقی استفاده نمود (Mezohegyi et al. 2007). به‌دلیل پایداری رنگ‌ها در مقابل تجزیه بیولوژیکی اغلب از روش‌های فیزیکی و شیمیایی نظیر انعقاد-لخته‌سازی، جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته و فرایندهای غشایی جهت حذف آن‌ها استفاده می‌شود (Mezohegyi et al. 2007, Yu et al. 2010, Asgari و Ghanizadeh, 2009). در سال‌های اخیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته و به‌ویژه اکسیداسیون فتوشیمیایی پیشرفته برای حذف مواد آلی موجود در محیط آبی مورد توجه فراوان قرار گرفته است (Soltani et al. 2014, Hossini et al. 2016). در این فرآیند با فعالیت ترکیبی عامل اکسنده، کاتالیست و تابش، ماده آلی تبدیل به مواد کم‌خطر و عموماً معدنی می‌گردد. اساس کار این فرآیند تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر فعالیت یاد شده بالاست. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده دارای توان اکسیداسیون بسیار بالا و انتخاب‌پذیری بسیار پایینی هستند. بنابراین، با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در شرایط محیطی، دامنه گسترده‌ای از مواد آلی سمی حتی مواد آلی زیست‌تخریب‌ناپذیر تبدیل به مواد بی‌ضرر مانند کربن دی‌اکسید و آب می‌گردند و بدین ترتیب موادی دارای سمیت کم‌تر و قابلیت تخریب‌زیستی بالاتر تولید می‌شود (Soltani et al. 2014, Matilainen و Sillanpää, 2010). در فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی نوری ناهمگن، در نتیجه فعالیت ترکیبی سه مورد عامل اکسنده، منبع تابش پراکنده و کاتالیست نوری نیمه هادی، تخریب ماده زیستی اتفاق می‌افتد. ماده اکسنده مورد نظر عموماً کاتالیست نوری نیمه هادی اکسید فلزات به خصوص تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2)، روی اکسید (ZnO)، آهن اکسید سه ظرفیتی (Fe_2O_3) می‌باشند. همچنین فرآیند اکسیدکنندگی توسط تابش فرابنفش، که موجب فعال شدن کاتالیست و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد می‌گردد، بهتر اتفاق می‌افتد (Shahmoradi et al. 2010b). لازم به‌ذکر است که آرایش کردن نانو ذرات منجر به تغییر گاف انرژی شده و می‌توان با مهندسی دقیق و افزودن استوکیومتری اکسیدهای فلزی گاف انرژی را کاهش داد و شیفتهی در استفاده از انرژی مورد نیاز فعال‌سازی از محدوده فرابنفش به بخش نور مرئی ایجاد کرد (Dresselhaus et al. 2005). با آرایش کردن نانوذرات TiO_2 با یک آرایش‌گر مناسب می‌توان گاف انرژی را کاهش داد و آن را جهت تجزیه نوری آلاینده‌های آلی و سمی مناسب‌تر کرد. یکی از مفاهیم طراحی آزمایش‌ها روش سطح پاسخ (RSM) می‌باشد. روش سطح پاسخ تکنیکی مفید برای ارزیابی چند متغیر ورودی است که بر مقیاس‌های کارایی یا خصوصیات کیفی محصول یا فرآیند مورد بررسی اثر می‌گذارند. همچنین این روش ابزاری مفید در مطالعات بهینه‌سازی است (Bezerra et al. 2008). لذا، هدف از این

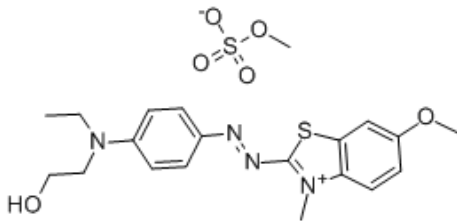
مطالعه تعیین کارایی تجزیه رنگزای Cat Blue 41 با استفاده نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید آلاینش شده با آهن در معرض نور مرئی خورشید با روش RSM می باشد.

۲- مواد و روش کار

۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

رنگزای مورد استفاده با نام تجاری Cat Blue 41 ساخت شرکت الوان ثابت همدان بود. روی اکسید (ZnO)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و آهن اکسید (Fe₂O₃) ساخت شرکت Merck (آلمان) بودند. جهت تنظیم pH نیز از سدیم هیدروکسید (NaOH) و سولفوریک اسید (H₂SO₄) (Merck) استفاده شد، همچنین مواد شیمیایی مورد نیاز با درجه آزمایشگاهی و درجه خلوص بالا مورد استفاده قرار گرفت. جدول (۱) مشخصات رنگزا را نشان می دهد.

جدول ۱- مشخصات رنگزای Cat Blue 41

رنگ	ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	λ_{max}	وزن مولکولی
Cat Blue 41		C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S ₂	۶۰۴	۴۸۲/۵۷۳۶۴

۲-۲- تهیه محلول استوک رنگزا

محلول استوک رنگزا (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) با حل کردن ۱ گرم رنگ در آب بدون یون تهیه شد که برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال نگهداری شد. λ_{max} رنگزای مورد نظر با استفاده از روش استاندارد متد به دست آمد (Lenore, 1998). در نهایت مناسب ترین طول موج که حداکثر جذب را برای رنگزای مورد نظر داشت، ۶۱۸ نانومتر تعیین گردید. همچنین منحنی استاندارد رنگزای مورد نظر با غلظت های مختلف رنگزا تهیه و برای محاسبه غلظت های مجهول بعد از فرایند از آن استفاده شد. در ادامه میزان درصد حذف رنگزا در این تحقیق از رابطه (۱) به دست آمد.

$$R\% = [C_0 - C_t / C_0] \times 100 \quad (1)$$

که، در معادله (۱)، R% درصد حذف رنگزا، C₀ غلظت رنگزا در زمان صفر (mg/l)، C_t غلظت رنگزا در زمان t (mg/l) می باشد.

۲-۳- مشخصات راکتور و منبع تابش اشعه UV

در این تحقیق نمونه های رنگزا داخل بشری به حجم ۲۵۰ میلی لیتر که به عنوان راکتور منقطع در نظر گرفته شده بود، ریخته و روی لیزاننده گذاشته شد. در ساعات ۱۲ الی ۱۴ که شدت نور آفتاب بالا بود، راکتور را در معرض نور قرار داده و در زمان های مختلف از آن نمونه برداری شد. همچنین در زمان آزمایش، شدت اشعه UV با دستگاه UVA Meter ساخت شرکت CHY تایوان و

شدت نور با دستگاه LUX Meter ساخت شرکت Lutron تایوان اندازه گیری شد. آزمایشها در فصل تابستان در ساعت ۱۲ الی ۱۴ که بیشترین شدت نور وجود داشت، انجام گردید، همچنین همزمان با انجام آزمایشها شدت نور UV و روشنایی نور خورشید اندازه گیری شد. به طور میانگین در روزهای انجام آنالیزها شدت نور خورشید و شدت پرتو فرابنفش برابر ۶۹۵ لوکس و ۱/۵۰ Mw/cm² بود.

۴-۲- سنتز نانو ذره

مقدار ۲ مول TiO₂ را در یک لایتر تفلونی ریخته به آن ۱ درصد وزنی حجمی از آهن اکسید افزوده شد. در ادامه ۱۰ میلی لیتر HCl یک نرمال و ۰/۵ میلی لیتر ان- بوتیل آمین به عنوان اصلاح کننده سطحی اضافه شد. سپس لایتر تفلونی در اتوکلاو مخصوص قرار داده شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. محلول فوق را چند بار با آب مقطر بدون یون شستشو داده و خشک گردید (Pirsaheb et al. 2016).

جدول ۲- جدول طراحی آزمایش با نتایج

شماره آزمایش	فاکتور A: pH	فاکتور B: دزائژ نانوذره (g/l)	فاکتور C: غلظت رنگزا (mg/l)	فاکتور D: غلظت H ₂ O ₂ (Mmol/l)	فاکتور E: زمان (دقیقه)	پاسخ ۱: حذف رنگزا (%)
۱	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۱۲۰/۰۰	۷۸/۱
۲	۱۰/۰۰	۳/۰۰	۲۰۰/۰۰	۵/۰۰	۳۰/۰۰	۲۱/۲
۳	۷/۰۰	۱/۷۵	۲۵/۰۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۹۲
۴	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۵۵/۹
۵	۴/۰۰	۰/۵۰	۲۵/۰۰	۵/۰۰	۳۰/۰۰	۷۸
۶	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۵۹
۷	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۶۳
۸	۷/۰۰	۱/۷۵	۲۰۰/۰۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۴۱
۹	۱۰/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۳۴/۸
۱۰	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۵/۰۰	۷۵/۰۰	۴۳
۱۱	۷/۰۰	۰/۵۰	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۵۱/۱
۱۲	۱۰/۰۰	۳/۰۰	۲۵/۰۰	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۷۲/۳
۱۳	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۳۰/۰۰	۳۹/۵
۱۴	۴/۰۰	۳/۰۰	۲۰۰/۰۰	۵/۰۰	۱۲۰/۰۰	۴۱/۹
۱۵	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۳۰/۰۰	۷۵/۰۰	۷۰/۹
۱۶	۱۰/۰۰	۰/۵۰	۲۰۰/۰۰	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۳۴/۹
۱۷	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۶۰/۴
۱۸	۷/۰۰	۳/۰۰	۱۱۲/۵۰	۱۷/۵۰	۷۵/۰۰	۷۶/۶
۱۹	۴/۰۰	۳/۰۰	۲۰۰/۰۰	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۵۹/۸
۲۰	۴/۰۰	۰/۵۰	۲۰۰/۰۰	۳۰/۰۰	۱۲۰/۰۰	۶۵
۲۱	۱۰/۰۰	۳/۰۰	۲۵/۰۰	۵/۰۰	۱۲۰/۰۰	۷۰/۵
۲۲	۴/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵	۱۷/۵	۷۵/۰۰	۷۴/۵
۲۳	۱۰/۰۰	۰/۵۰	۲۵/۰۰	۳۰/۰۰	۱۲۰/۰۰	۵۶
۲۴	۷/۰۰	۱/۷۵	۱۱۲/۵	۱۷/۵	۷۵/۰۰	۶۰
۲۵	۴/۰۰	۳/۰۰	۲۵/۰۰	۳۰/۰۰	۱۲۰/۰۰	۱۰۰
۲۶	۱۰/۰۰	۰/۵	۲۰۰/۰۰	۵/۰۰	۱۲۰/۰۰	۷۰/۵

۵-۲- طراحی آزمایش

به منظور بررسی اثر متغیرهای pH، غلظت نانو ذره، غلظت رنگزا و زمان تماس، تعداد ۳۰ بار آزمایش بر اساس روش RSM با استفاده از نرم افزار Design Expert نسخه ۷ طراحی شد. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی مفید برای مدل سازی و تحلیل مسایلی است که پاسخ مورد نظر تابعی از چندین متغیر است. هدف از به کارگیری این روش بهینه نمودن پاسخ است. جدول (۲) مقدار بیشترین و کمترین متغیرها را که در طراحی آمده است، نشان می‌دهد.

۳- یافته‌ها و بحث

آنالیز واریانس پرکاربردترین تکنیک به منظور تفسیر نتایج آماری می‌باشد. با انجام آنالیز رگرسیونی، مدل چند جمله‌ای درجه دوم برای پیش‌بینی راندمان به دست آمد. پردازش داده‌های به دست آمده برای مقدار راندمان بر اساس مدل چند جمله‌ای درجه دوم بود. مدل پیشنهادی مطابق رابطه (۲) می‌باشد.

$$(۲) \quad (\text{زمان } ۱۹/۳۰) + (H_2O_2 \text{ } ۱۳/۲۵) + (\text{غلظت رنگزا } ۲۵/۵۰) - (\text{دراژ نانو مواد } ۱۲/۷۵) + (pH \text{ } ۱۹/۸۵) - (۵۹/۶۳) = \text{حذف رنگزا } (\%)$$

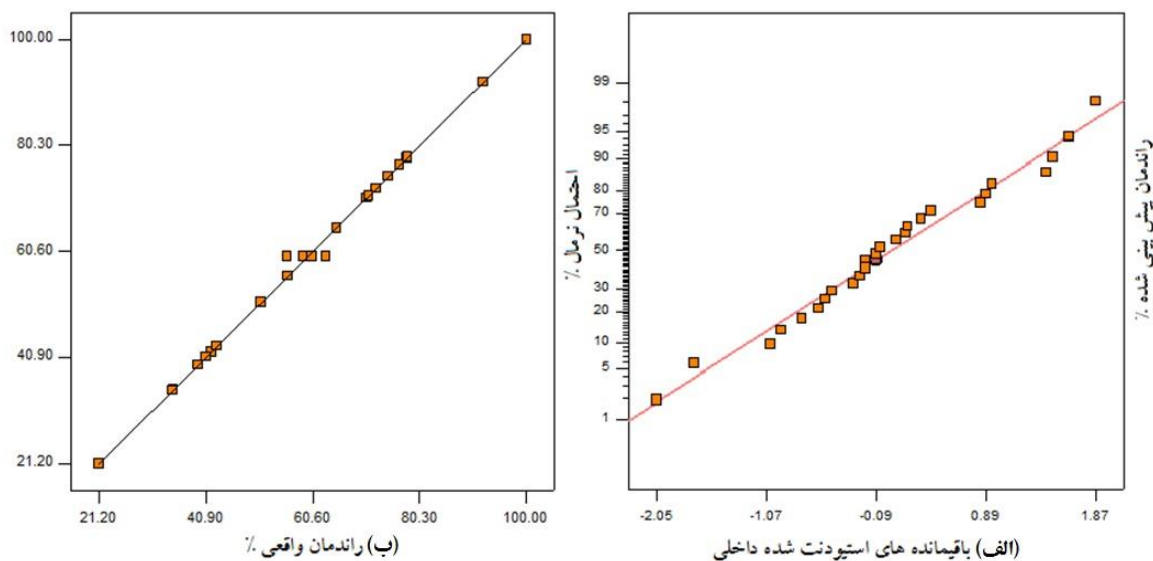
جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس و متغیرهای پیشگو در مدل پیش‌بینی کننده راندمان حذف رنگزا

منبع	مقدار F	احتمال	مجموع مربعات	درجه آزادی
مدل	۸۰/۸۴	<۰/۰۰۰۱	۸۵۳۷/۴۲	۲۰
A-pH	۱۴۹/۲۴	<۰/۰۰۰۱	۷۸۸/۰۵	۱
B - دراژ نانو مواد	۶۱/۵۷	۰/۰۰۰۵	۳۲۵/۱۳	۱
غلظت رنگزا-C	۲۴۶/۳۰	<۰/۰۰۰۱	۱۳۰۰/۵۰	۱
D-H ₂ O ₂	۷۳/۷۱	<۰/۰۰۰۴	۳۸۹/۲۰	۱
E- زمان	۱۴۱/۰۹	<۰/۰۰۰۱	۷۴۴/۹۸	۱
باقیمانده خطا	-	-	۲۶/۴۰	۵
ضعف بر برازش	۱/۴۰۳	۰/۹۷۱۹	۹/۲۵۸	۴

مطابق جدول (۳) از نظر آماری متغیرهای مستقل pH، غلظت اولیه رنگزا، غلظت H₂O₂ و زمان تماس به صورت خطی معنی‌دار بودند. در این مطالعه به منظور بررسی کفایت مدل پیشنهادی مطابق شکل ۳ از نمودارهای مختلف مانند توزیع نرمال و نمودار همبستگی استفاده شده است.

در شکل ۳ (الف) مقادیر باقیمانده‌های استیودنت شده داخلی بیانگر قابل قبول بودن مدل در تامین فرضیات آنالیز واریانس می‌باشد. در شکل ۳ (ب) مدل پیشنهادی برای راندمان حذف رنگزا به ترتیب با مقادیر R² و R² اصلاح شده برابر ۰/۹۹۶۹ و ۰/۹۸۴۶، به خوبی بر داده‌های آزمایشی منطبق است. شکل (۴) هم‌پوشانی متغیرهای مستقل بر کارایی حذف رنگزا را نشان می‌دهد و مشخص می‌نماید که کدام متغیر تاثیر بیش‌تری بر حذف رنگزا داشته است. جدول (۳) نشان می‌دهد که داده‌ها در تامین فرضیات آنالیز واریانس مدل قابل قبولی را دارا می‌باشد. براساس نتایج آنالیز واریانس در جدول (۳)، مدل رگرسیونی پیشنهادی برای میزان راندمان حذف رنگزا از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار می‌باشد. همچنین ضعف برازش برای مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵ درصد بی‌معنی بود. pH فاضلاب‌های رنگی معمولاً دامنه گسترده‌ای را داشته و نقش اساسی را در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ایفا می‌کنند (Mahmoodi et al. 2005). همچنین تحت شرایط اسیدی، رادیکال هیدروکسیل یک اکسیدان فعال

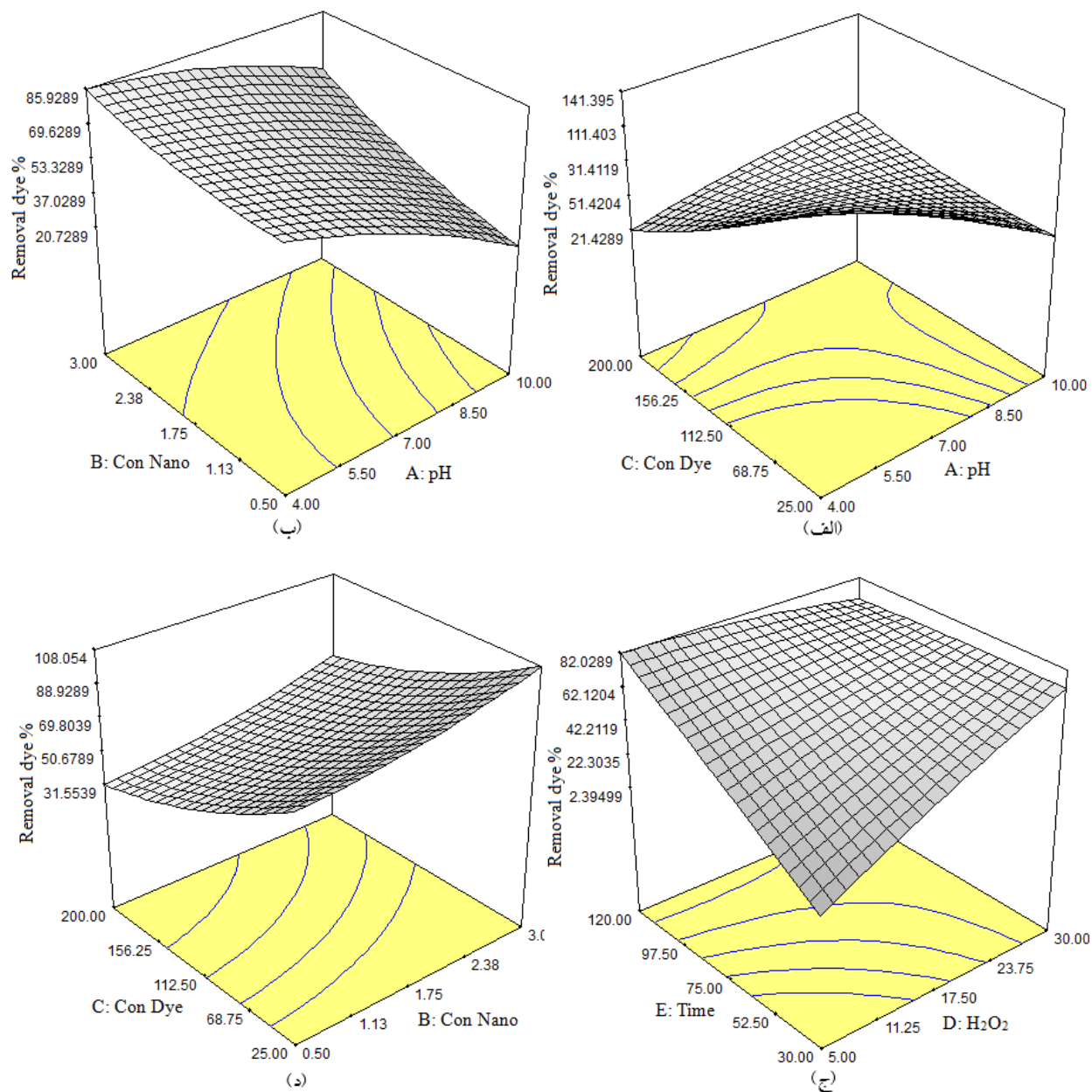
و غالب بوده و تحت شرایط قلیایی، رادیکال هیدروکسیل حداکثر توان اکسیدکنندگی خود را ندارد (Mahmoodi et al. 2005) و kirupavasam و (Raj 2012).



شکل ۳- بررسی کفایت مدل

در شکل (الف و ب) نمودار همپوشانی نشان داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهند که حذف در pH اسیدی کارایی بهتری داشته و با افزایش pH کارایی حذف رنگزا کاهش می‌یابد. در pH اسیدی، احیای مستقیم توسط الکترون‌ها در باند هدایت ممکن است نقش مهمی را در تجزیه رنگزا داشته باشد (Ghanbarian et al. 2008). هم‌چنین جذب کم رنگزا در سطح کاتالیست در pH قلیایی ناشی از حضور یون‌های اضافی OH^- است که با آنیون‌های رنگزا برای تصاحب کاتالیست رقابت می‌کنند. به‌هرحال توصیف اثر pH بر راندمان فرایند رنگبری فتوکاتالیستی کار مشکلی است، چون سازوکارهای زیادی از قبیل رادیکال هیدروکسیل، اثر اکسیداسیون مستقیم به وسیله حفره مثبت و احیا مستقیم به‌وسیله الکترون در باند هدایت می‌تواند به تجزیه رنگزا کمک کند (Kusvuran et al. 2004). ملکی و همکارانش نیز مطالعه‌ای را با عنوان حذف فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی رنگزاهای راکوی سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ انجام دادند و مشخص شد که در pH اسیدی بیش‌ترین راندمان حذف روی داده است (Maleki et al. 2010).

شکل (الف) تاثیر غلظت نانو ذره بر راندمان حذف رنگزا را نشان می‌دهد؛ با افزایش غلظت نانو ذره از ۰/۵ به ۳ گرم در لیتر کارایی افزایش داشت. این امر به‌دلیل افزایش میزان نانو ذرات سطح فعال کاتالیست افزایش یافته و موجب می‌شود مقدار رنگبری افزایش می‌یابد. در سال ۲۰۱۳، Eyasu et al. در مطالعه‌ای تحت عنوان تجزیه فتوکاتالیستی رنگزای متیل اورانژ با نانو ذرات اکسید روی آرایش‌شده با کروم نتیجه مشابهی به‌دست آوردند (Eyasu et al. 2013). غلظت اولیه رنگزای استفاده شده در بازه ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا کارایی حذف کاهش داشت. در مطالعات مشابه نیز همین نتایج گزارش شده‌است. در تحقیقی Dareini et al. که روی حذف رنگزای اسید بلاک ۱ از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر انجام دادند، در شرایط زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH خنثی، غلظت جاذب ۱/۶ گرم در ۲۰۰ میلی‌لیتر و غلظت اولیه رنگزا از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر درصد حذف با افزایش اولیه غلظت رنگزا کاهش یافت (Dareini et al. 2014). این امر نشان می‌دهد که جذب سطحی تا حد زیادی به غلظت اولیه رنگزا بستگی دارد، با این حال در غلظت‌های بالا، نقاط در دسترس جذب کم‌تر می‌شود و در نتیجه درصد جذب کم‌تر می‌شود و راندمان کاهش می‌یابد.



شکل ۴- نمودار هم‌پوشانی تاثیر متغیرهای مستقل بر کارایی حذف رنگ‌زا

در شکل ۴ (ج) تاثیر زمان تماس و غلظت هیدروژن پراکسید نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس کارایی حذف رنگ‌زا افزایش یافت زیرا تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد در باند رسانا با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد (Shahmoradi et al. 2010a). در این سیستم، افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید باعث افزایش کارایی فرآیند گردید. در کل، افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید باعث افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل خواهد شد. بنابراین کارایی فرآیند افزایش خواهد یافت (Aleboyeh et al. 2008). با استفاده از نرم‌افزار شرایط بهینه به دست آمده آزمایش‌ها عبارت بود از: $\text{pH} = 6.07$ ، غلظت نانوذره $1/18$ گرم در لیتر،

غلظت اولیه رنگزا ۱۱۱/۲۷ میلی گرم در لیتر، غلظت هیدروژن پراکسید ۲۲/۴۴ میلی مول در لیتر و زمان تماس ۶۱/۲۰ دقیقه که در این شرایط راندمان حذف برابر ۹۳/۴۱٪ و مطلوبیت برابر ۱ می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، پارامترهای موثر بر کارایی حذف رنگزای Cat Blue 41 با استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید آرایش شده با آهن اکسید که تحت شرایط هیدروترمال ملایم سنتز شده بود، مورد بررسی قرار گرفت. جهت کاهش تعداد دفعات انجام آزمایشها از روش سطح پاسخ با کمک نرم افزار Design of Experiment طراحی آزمایش صورت گرفت. به طور کلی pH محلول، مقدار نانوذره و غلظت اولیه رنگزا نقش مهمی را در راندمان فرآیند مورد مطالعه ایفا نمودند. هم چنین با افزایش غلظت رنگزا مقدار رنگبری کاهش یافت زیرا نقاط در دسترس کمتر می شود. در شرایط بهینه، راندمان حذف رنگزا ۹۳/۴۱٪ شد. با توجه به نتایج مطلوب فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی رنگزای Cat Blue 41 با نانوذرات سنتز شده تیتانیوم دی اکسید آرایش شده با آهن اکسید پیشنهاد می گردد که کارایی فرآیند مورد نظر در حذف سایر رنگزاهای آلایندهها نیز مورد بررسی قرار گیرد تا با تعیین دامنه عملکرد این فرآیند قابلیت استفاده از آن برای تصفیه فاضلابهای حاوی آلایندههای رنگی مختلف تعیین گردد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش توسط معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کردستان حمایت مالی شده است. لذا نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را ابراز می دارند.

References

- Afkhami A., Saber-Tehrani, M. and Bagheri, H. (2010). Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desal.*, 263, 240-248.
- Aleboye A., Kasiri M., Olya M. and Aleboye H. (2008). Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. *Dyes Pigments*, 77, 288-294.
- Bazrafshan E., Ahmadabadi M. and Mahvi A.H. (2013). Reactive Red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes. *Fresenius Environ. Bull.*, 22(2), 584-590
- Bezerra M.A., Santelli R.E., Oliveira E.P., Villar L.S. and Escaleira L.A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76, 965-977.
- Dareini F., Amini M.A., Zarei, S.H. and Saghi M.H. (2014). Removal of Acid Black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. *J. Sabzevar Univ. Med. Sci.* 20(5), 782-790.
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. and Jorio A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Report.*, 409, 47-99.
- Eyasu A., Yadav O. and Bachheti R. (2013). Photocatalytic degradation of methyl orange dye using Cr-doped ZnS nanoparticles under visible radiation. *Int. J. Chem. Tech. Res.*, 5(4), 1452-1461.
- Ghanbarian M., Mahvi A.H., Nabizadeh R. and Saeedniya S. (2008). A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process. *J. Water Wastewater*, 69, 45-51.

- Ghanizadeh G. and Asgari G. (2009). Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Iranian J. Health Environ.*, 2, 104-113.
- Hossini H., Safari M., Rezaee R., Soltani R.D.C. Giahi O. and Zandsalimi Y. (2016). Application of experimental design approach for optimization of the photocatalytic degradation of humic substances in aqueous solution using immobilized ZnO nanoparticles. *J. Adv. Environ. Health Res.*, 3(3), 154-163.
- Kirupavasam E. and Raj G.A.G. (2012). Photocatalytic degradation of amido black-10b catalyzed by carbon doped TiO₂ photocatalyst. *Int. J. Green Chem. Bioproc.*, 2(3), 20-25
- Kusvuran E., Gulnaz O., Irmak S., Atanur O.M., Yavuz H.I. and Erbatur O. (2004). Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 109, 85-93.
- Lenore S. A. E. and Andrew D. (1998). *Standard methods of water examination*. Washington., 531-546.
- Lopes A., Martins S., Morao A., Magrinho M. and Goncalves I. (2004). Degradation of a textile dye CI Direct Red 80 by electrochemical processes. *Portugaliae Electrochim. Acta*, 22, 279-294.
- Madrakian T., Afkhami A., Ahmadi M. and Bagheri H. (2011). Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.*, 196, 109-114.
- Mahmoodi N.M., Arami M., Limaee N.Y. and Tabrizi N.S. (2005). Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chem. Eng. J.*, 112, 191-196.
- Maleki A., Mahvi A.H., Ebrahimi R. and Zandsalimi Y. (2010). Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. *Korean J. Chem. Eng.*, 27, 1805-1810.
- Maleki A., Zandsalimi Y., Jafari M., Daraei H. and Sadeghi S. (2016). Photocatalytic Removal of Acid Red 18 Dye from Aqueous with ZnO Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. *J. Health*, 6, 498-506.
- Matilainen A. and Sillanpää M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80, 351-365.
- Mezohegyi G., Kolodkin A., Castro U.I., Bengoa C., Stuber F., Font J., Fabregat A. and Fortuny, A. (2007). Effective anaerobic decolorization of azo dye Acid Orange 7 in continuous upflow packed-bed reactor using biological activated carbon system. *Indus. Eng. Chem. Res.*, 46, 6788-6792.
- Mollah M.Y.A., Gomes J.A., Das K.K. and Cocke D.L. (2010). Electrochemical treatment of Orange II dye solution—use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *J. Hazard. Mater.*, 174, 851-858.
- Movahedian A.H. and Rezaei R. (2006). Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H₂O₂ process. *Water Wastewater*, 17(3), 75-83.
- Pirsaheb M., Shahmoradi B., Khosravi T., Karimi K. and Zandsalimi, Y. (2016). Solar degradation of malachite green using nickel-doped TiO₂ nanocatalysts. *Desal. Water Treat.*, 57(21), 9881-9888.
- Shahmoradi B., Ibrahim I., Namratha K., Sakamoto N., Ananda S., Somashekar R. and Byrappa K. (2010a). Surface modification of indium doped ZnO hybrid nanoparticles with *n*-butylamine. *Int. J. Chem. Eng. Res.*, 2(2), 107-117.

- Shahmoradi B., Soga K., Ananda S., Somashekar R. and Byrappa K. (2010b). Modification of neodymium-doped ZnO hybrid nanoparticles under mild hydrothermal conditions. *Nanoscale*, 2, 1160-1164.
- Soltani R.D.C., Rezaee A., Khataee A. and Safari M. (2014). Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology. *J. Indus. Eng. Chem.*, 20, 1861-1868.
- Yu S., Liu M., Ma M., Qi M., Lu Z. and Gao C. (2010). Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, 350, 83-91

Assessing the efficiency of Fe:TiO₂ nanoparticles in removal of Cat Blue 41 using sunlight irradiation in aqueous media using Response surface method (RSM)

Yahya Zandsalimi¹, Behzad Shahmoradi^{2*}, Afshin Maleki² and K. Byrappa³

¹ Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

² Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

³ Department of Earth Sciences, University of Mysore, Mysore, India

*Corresponding Author: bshahmoradi@muk.ac.ir

Received: August 28, 2016

Accepted: June 18, 2016

Abstract

Nowadays, protecting environment, especially aqueous medium is a crucial task in modern world. Because of their nature, dyes have not only negative impacts on the aesthetic aspects of the environment, but also result in serious biological and chemical side effects on the environment. Various processes have been applied for removal of dyes from effluent. The aim of this research was to assess the removal of Cat Blue 41 from aqueous media using Fe:TiO₂ in the presence of sunlight. Based on a descriptive-laboratory scale experiment using RSM design experiment, the effect of independent variables of pH, nanoparticles dosage, initial dye concentration, H₂O₂ concentration and contact time on the photodegradation of the dye was carried out through 26 experimental run. Analysis of the proposed model was performed using ANOVA. The proposed model for the removal of dye was statistically significant at the 95 percent confidence level. The removal efficiency was function of the independent variables of nanoparticles dosage, initial dye concentration, and contact time. The photodegradation of Cat Blue 41 showed high photodegradation efficiency of Fe:TiO₂ nanoparticles under sunlight irradiation. It was found that increasing the nanomaterials dosage, contact time, and H₂O₂ concentration results in increasing removal efficiency so that increasing nanomaterials dosage from 0.3 to 3 g/l resulted in increasing dye removal efficiency from 48.6 to 88.9% respectively. In addition, increasing pH and initial dye concentration led into reducing removal efficiency so that increasing dye concentration from 25 to 200 mg/l resulted in decreasing its removal efficiency from 69.8 to 35.5% respectively. Therefore, design of experiment suitably optimized the removal process and reducing the number of runs resulted in increasing efficiency of the pollutant removal.

Keywords: Dye, Cat Blue 41, Nanoparticle, RSM