



## بهینه‌سازی فرآیند اکسایش پیشرفته فنتون برای رنگ‌زدایی پساب حاوی ماده رنگزا با استفاده از نانوکاتالیزگر فریت مس

لیلا ارشادی افشار<sup>۱</sup>، ناز چائی‌بخش<sup>۲\*</sup>، زینب مرادی شوئیلی<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱

۲- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۴/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۶/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، تاثیر سه عامل زمان، غلظت هیدروژن پراکسید و مقدار نانوکاتالیزگر فریت مس ( $CuFe_2O_4$ ) سنتز شده بر روی حذف ماده رنگزای نارنجی متیل مورد مطالعه قرار گرفت. برای بهینه‌سازی بازده حذف ماده رنگزا از روش سطح پاسخ بر اساس طراحی *Box-Behnken* استفاده شد. شرایط بهینه برای حذف ماده رنگزای نارنجی متیل با غلظت  $50 \text{ mg/l}$  در زمان  $109.26$  دقیقه، با غلظت هیدروژن پراکسید  $24.42$  میلی‌مولار و مقدار کاتالیزگر  $49.88$  میلی‌گرم بدست آمد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه، حذف ماده رنگزا تا بیش از  $95\%$  می‌تواند حاصل شود. نانوذرات فنتونی حاصل، کاتالیزگرهای مؤثری در تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزای آزو مانند نارنجی متیل هستند. واژه‌های کلیدی: نارنجی متیل، اکسایش پیشرفته، نانوکاتالیزگر، فنتون، بهینه‌سازی، رنگبری.

## Optimization of Fenton Advanced Oxidation Process for Decolorization of Dye-Containing Wastewater by Copper Ferrite Nanocatalyst

L. Ershadi Afshar, N. Chaibakhsh\*, Z. Moradi-Shoaili

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O.Box: 41335-19141, Rasht, Iran

Received: 08-07-2016

Accepted: 06-12-2016

Available online: 11-09-2017

### Abstract

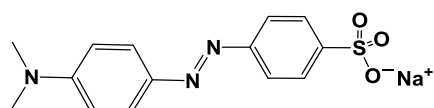
In this study, the effects of three parameters including reaction time,  $H_2O_2$  concentration, and catalyst loading on the decolorization of methyl orange by synthesized copper ferrite nanocatalyst have been studied. In order to optimize the decolorization efficiency, response surface methodology (RSM) based on Box-Behnken design (BBD) was employed. Optimum condition for decolorization of methyl orange solution with concentration of  $50 \text{ mg/l}$  was obtained at  $109.26 \text{ min}$ ,  $H_2O_2$  concentration of  $24.42 \text{ mmol/l}$ , and catalyst loading of  $49.88 \text{ mg/l}$ . The results showed that at the optimum conditions, a decolorization of more than  $95\%$  can be obtained. The synthesized Fenton nanoparticles are efficient catalysts for the treatment of industrial wastewaters containing azo dyes such as methyl orange. *J. Color Sci. Tech.* 11(2017), 91-98©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Methyl orange, Advanced oxidation, Nanocatalyst, Fenton, Optimization, Decolorization.

## ۱- مقدمه

آهن مورد توجه قرار گرفته است. این ذرات با فعالیت پراکسیداز مانند ذاتی باعث سرعت بخشیدن تجزیه  $H_2O_2$  می‌شوند. آهن موجود در مگنتیت که به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کمک می‌کند به صورت محلول نمی‌باشد. همچنین وجود سایر فلزات نظیر مس سبب تقویت تجزیه هیدروژن پراکسید می‌شود [۱۰].

نارنجی متیل (MO) از گروه مواد رنگزای آزو است که به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ و مواد شیمیایی صنعتی استفاده می‌شود. در شکل ۱ ساختار شیمیایی نارنجی متیل نمایش داده شده است [۱۱].

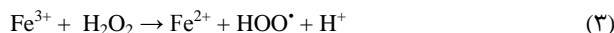
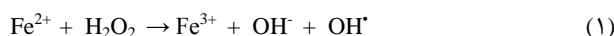


شکل ۱: ساختار شیمیایی نارنجی متیل.

نارنجی متیل و مواد رنگزای مشابه آن به دلیل سمیت و سرطان‌زا بودن، تهدیدی جدی برای سلامتی بشر و زندگی آبزیان به حساب می‌آیند و به علت کاربردهای گسترده و طبیعت مقاوم، به عنوان آلاینده مدل رنگزا در بسیاری از بررسی‌ها [۱۴-۱۲] و از جمله این مطالعه، انتخاب شده است. اگرچه نارنجی متیل با روش‌های فیزیکی مثل انعقاد و لخته‌سازی، و جذب سطحی قابل حذف است، اما در این روش‌ها این ماده فقط از فازی به فاز دیگر انتقال می‌یابد. بنابراین روش‌های مؤثرتری برای حذف آن مورد نیاز است.

در این مطالعه، نانو ذرات فریت مس،  $CuFe_2O_4$ ، با روش اکسایش رسوبی تهیه و با استفاده از روش‌های مختلف شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی FT-IR شناسایی شدند. خصوصیات کاتالیزگر ناهمگن  $CuFe_2O_4$  تهیه شده در رنگبری محلول حاوی ماده رنگزای نارنجی متیل در حضور هیدروژن پراکسید مطالعه شد. افزون بر این، در این مقاله، اثر عوامل عملیاتی موثر بر روی رنگ‌زدایی کارآمد نارنجی متیل، نظیر زمان تماس، غلظت هیدروژن پراکسید و مقدار کاتالیزگر با استفاده از روش بهینه‌سازی سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار می‌گیرد. روش RSM یک روش آماری کارآمد و مقرون به صرفه در بررسی اثر عوامل مختلف بر روی نتایج تصفیه می‌باشد [۱۵]. هدف از طراحی آزمایش با روش پاسخ سطح، بهینه‌سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متاثر از چندین متغیر مستقل می‌باشد. بهینه‌سازی به روش RSM دارای چندین مزیت عمده نسبت به روش بهینه‌سازی متعارف یک متغیر در یک زمان (OVAT) می‌باشد، که از آن جمله می‌توان نیاز به زمان و آزمایش‌های کمتر و در نتیجه کاهش هزینه روش‌های تحلیل گران‌قیمت، و امکان مطالعه اثر متقابل عوامل مستقل بر روی پاسخ را نام برد [۱۶].

بسیاری از صنایع مانند نساجی، لاستیک، چرم، کاغذ، پلاستیک، چاپ، لوازم آرایشی و فرآورده‌های معدنی از مقادیر زیاد ماده رنگزا و رنگدانه استفاده می‌کنند و تقریباً ۱۵٪ از کل ماده رنگزا مورد استفاده وارد پساب می‌شود [۲، ۱]. دفع مستقیم فاضلاب رنگی تولید شده به محیط زیست، بدون عملیات تصفیه مؤثر، آسیب‌های جدی به زندگی آبزیان تحمیل می‌نماید. مواد رنگزای آزو از جمله مواد شیمیایی تجاری هستند که به طور گسترده‌ای در صنعت استفاده می‌شوند. وجود این دسته از مواد رنگزا در پساب یکی از نگرانی‌های محیط زیستی می‌باشد، زیرا به علت واکنش پذیری کم پیوند آزو ( $-N=N-$ ) و ساختار مولکولی پیچیده، این دسته از ترکیبات در برابر تخریب زیستی، نور، گرما و عوامل اکسیدکننده مقاوم هستند [۳]. امروزه روش‌های بسیاری برای حذف ماده رنگزا از پساب‌های رنگی صنعتی توسعه یافته است که به عنوان مثال می‌توان به روش‌هایی مانند جذب سطحی، روش‌های فیزیکی - شیمیایی، بیولوژیکی، اکسایش پیشرفته و تخریب الکتروشیمیایی اشاره کرد [۴، ۵]. تصفیه پساب‌های رنگی با استفاده از فرآیندهای مبتنی بر واکنش فنتون از جمله فرآیندهای اکسایش پیشرفته است که دارای مزایای منحصر به فردی مانند بازده تخریب بالا، عملکرد ساده و استفاده از مواد شیمیایی ارزان قیمت می‌باشد. معرف فنتون ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) با تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) باعث تخریب و حذف مواد رنگزای سنتزی می‌شود. به وسیله این رادیکال‌ها، آلودگی‌های آلی تخریب و به مولکول‌های ساده‌تری مانند آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شوند. به همین دلیل این روش به عنوان یک روش مناسب با کارایی بالا برای تخریب آلودگی‌های آلی به کار می‌رود [۶]. طی واکنش اکسایش فنتون در یک محلول آبی، با واکنش بین یون‌های آهن و هیدروژن پراکسید، تعداد زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود [۷، ۸]. واکنش‌های انجام شده برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل عبارتند از:



با این حال، روش‌های فنتون همگن دارای معایبی از جمله وجود مقدار زیادی از لجن آهن در آب هستند که حذف آن از پساب نهایی دشوار و گران است. به همین دلیل، توسعه کاتالیزگرهای کارآمد و ارزان که روش تهیه ساده‌ای نیز دارند، از اهمیت زیادی برخوردار است [۹]. امروزه استفاده از روش فنتون ناهمگن با استفاده از فریت‌های مغناطیسی نظیر مگنتیت جایگزین شده با فلزاتی غیر از

## ۲-۵- اندازه‌گیری حذف ماده رنگزا

با استفاده از رابطه ۵ درصد حذف ماده رنگزا محاسبه شد:

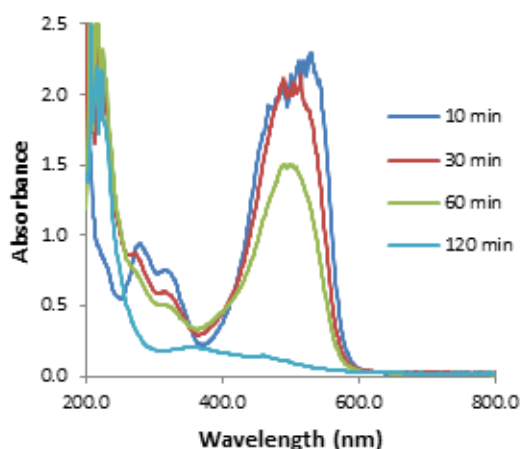
$$A_0 - A = \text{درصد حذف ماده رنگزا} \times \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (5)$$

$A_0$  جذب نمونه قبل از انجام آزمایش و  $A$  جذب نمونه بعد از انجام آزمایش می‌باشد. جذب هر نمونه در طول موج بیشینه نارنجی متیل (۴۶۴ nm) اندازه‌گیری شد. یک نمونه از طیف‌های اندازه‌گیری شده در شکل ۲ نشان داده شده است.

## ۲-۶- مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف ماده رنگزا

برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف ماده رنگزا از روش سطح پاسخ با طراحی Box-Behnken دارای سه متغیر و سه سطح استفاده شد. روش‌های طراحی Box-Behnken و مرکب مرکزی (CCD) دو طراحی متداول روش سطح پاسخ هستند. اما روش BBD دارای مزایایی از جمله تعداد کمتر آزمایشات، کارایی بیشتر و صحت بالاتر می‌باشد [۱۸]. متغیرهای مستقل در این مطالعه زمان، غلظت هیدروژن پراکسید و مقدار کاتالیزگر بودند که در سه سطح در محدوده ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه برای زمان، ۹،۷۹ تا ۹۷،۹ میلی‌مولار برای غلظت هیدروژن پراکسید و ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم برای کاتالیزگر مورد آنالیز قرار گرفتند. مجموع کل آزمایشات در روش طراحی Box-Behnken، ۱۷ آزمایش می‌باشد که در جدول ۱ نشان داده شده است. از داده‌های روش طراحی Box-Behnken جهت تعیین تناسب روابط رگرسیون چند جمله‌ای درجه دوم به صورت رابطه ۶ استفاده شد.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \left( \sum_{i=j}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \right)_{i < j} \quad (6)$$



شکل ۲: تغییرات طیف UV-vis برای حذف نارنجی متیل به وسیله  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (شرایط واکنش: غلظت محلول رنگی ۵۰ mg/l، مقدار کاتالیزگر ۲۷،۵۰ mg، pH=۳ و غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر ۵۳،۸۴ mM).

لازم به ذکر است تا کنون گزارشی درباره استفاده از کاتالیزگر فریت مس برای حذف ماده رنگزای نارنجی متیل توسط اکسایش فنتون و مطالعه اثر عوامل مختلف بر راندمان حذف این ماده رنگزا توسط روش پاسخ سطح در منابع علمی ارائه نشده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

ماده رنگزای نارنجی متیل، کلیه نمک‌ها، مواد اولیه و حلال‌های آلی از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- سنتز نانوکاتالیزگر

برای سنتز نانوکاتالیزگر  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ، ۲،۷۰ گرم نمک  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۱،۷۰ گرم نمک  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مدت یک ساعت بر روی گرم‌کن با دمای حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس به آن محلول ۳ مولار NaOH اضافه شد تا pH محلول به ۱۲ برسد. پس از آن ۳ قطره اولئیک اسید به عنوان ماده فعال سطح اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه بر روی گرم‌کن قرار داده شد. پس از آن با آب و سپس اتانل شستشو داده شد تا pH آن خنثی شود. رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت درون خشک‌کن با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. سپس به مدت ۴ ساعت در کوره با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد درجه قرار داده شد. رسوب به دست آمده، نانوکاتالیزگر  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  است [۱۷].

### ۲-۳- آماده‌سازی محلول رنگی نارنجی متیل

برای تهیه محلول ۵۰ mg/l نارنجی متیل، ابتدا ۲۵۰ میلی‌گرم پودر نارنجی متیل در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و محلول ۵۰۰ mg/l از نارنجی متیل آماده گردید. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰۰ mg/l را به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده و به این ترتیب محلول ۵۰ mg/l نارنجی متیل تهیه شد.

### ۲-۴- انجام فرآیند اکسایش فنتون

۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی ۵۰ mg/l نارنجی متیل در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس با محلول رقیق HCl، pH محلول بر روی ۳ تنظیم شد. پس از آن، طبق طراحی آزمایشات روش سطح پاسخ که در جدول ۱ آمده است، هر یک از شرایط مورد بررسی قرار گرفت. محلول بدست آمده پس از حذف ماده رنگزا سانتریفیوژ شد. سپس، میزان جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه نارنجی متیل (۴۶۴ nm) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

یون‌های فلزی و اکسیژن (Fe-O و Cu-O) مشاهده می‌شود. پیک مشاهده شده در فرکانس بالاتر  $v=606 \text{ cm}^{-1}$  (شکل ۳) مربوط به ارتعاش کششی فلز در موقعیت چهار وجهی ( $M_{\text{tet}}-O$ ) و نوار پایین‌تر که در  $v=432 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است مربوط به ارتعاش کششی فلز در موقعیت هشت وجهی ( $M_{\text{oct}}-O$ ) می‌باشد [۱۹]. پیک‌های قوی در ناحیه  $1624 \text{ cm}^{-1}$  و  $3411 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های مولکول‌های آب جذب شده ( $-OH$ ) بر روی سطح نسبت داده می‌شود [۲۰].

ساختار بلوری نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، پیک‌های معمول فریت‌های اسپینل در مقادارهای  $2\theta$  برابر  $18/1^\circ$ ،  $29/9^\circ$ ،  $35/6^\circ$ ،  $42/9^\circ$ ،  $57/1^\circ$  و  $61/6^\circ$  مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحات انعکاس ۱۱۱، ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۵۱۱ و ۴۴۰ می‌باشند.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  فاز اصلی بوده و داده‌ها تطابق خوبی با کد  $JCPDS^1 = 250283$  و مقالاتی که پیش از این گزارش شده است، نشان می‌دهند [۲۱، ۲۲، ۱۰].

ریخت‌شناسی سطح و اندازه نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مطالعه شد. شکل ۵ نشان می‌دهد که نانوذرات تهیه شده کروی شکل و با توزیع اندازه یکنواخت در حدود  $32 \text{ nm}$  می‌باشند.

1- Joint Committee on Powder Diffraction Standards

که در آن  $y$  پاسخ (رنگبری)،  $x$  متغیرهای مستقل، و  $\beta$  ضرایب مدل می‌باشند. طراحی آزمایشات، مدل‌سازی و آنالیز داده‌ها، و بهینه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمون (Design-Expert 6.0.6) انجام گرفت.

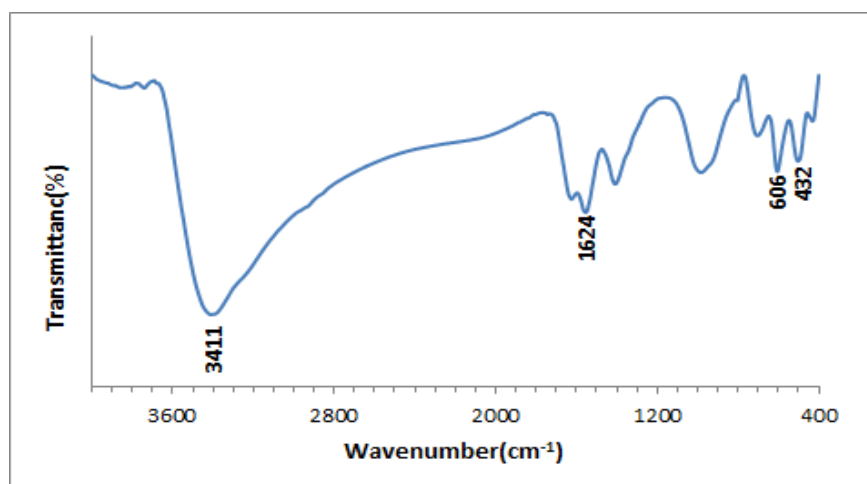
## ۷-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش Philips X'Pert MPD ( $\text{Cu-K}\alpha$  X-radiation,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) انجام شد. طیف‌های FT-IR نمونه‌ها به صورت قرص‌های KBr با دستگاه طیف‌سنج FT-IR مدل Alpha-Bruker به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه KYKY-EM3200 تهیه شد. مطالعات طیف‌سنجی UV-vis با استفاده از دستگاه طیف‌سنج SPEKOL 1300\_Analyticaljen انجام شد.

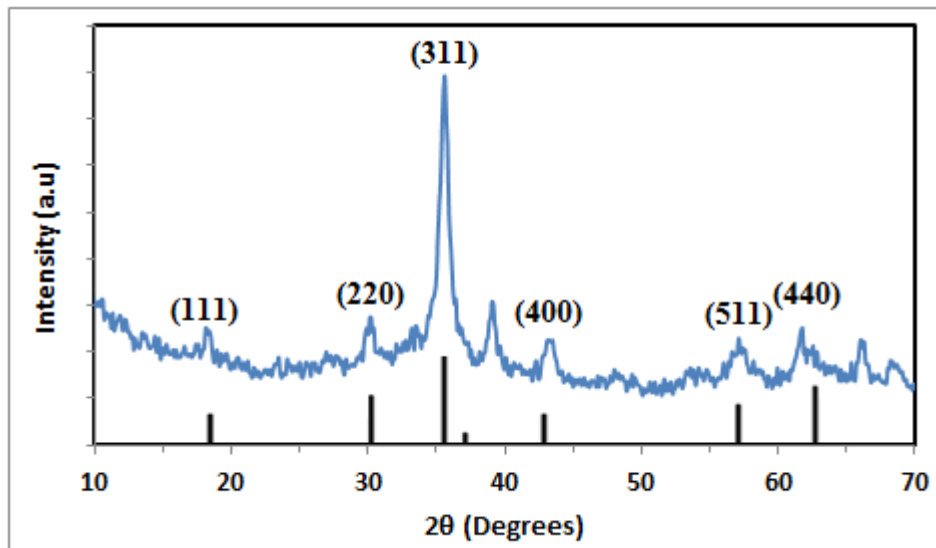
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- شناسایی کاتالیزگر

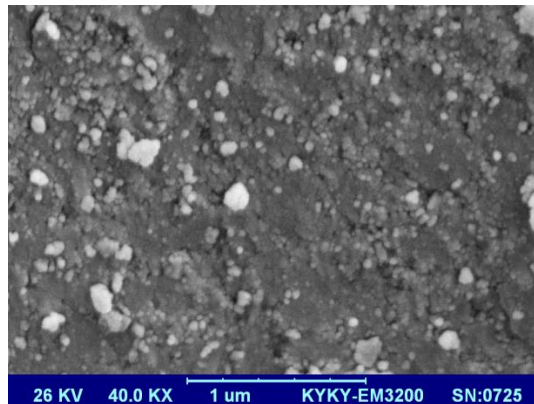
نانو کاتالیزگر  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  مورد استفاده در این مطالعه با روش ترسیب هم‌زمان تهیه شد. طیف FT-IR کاتالیزگر سنتز شده در شکل ۳ نمایش داده شده است. در اسپینل‌ها و به ویژه فریت‌ها، یون‌های فلزی با توجه به آرایش هندسی یون‌های اکسیژن، دو موقعیت متفاوت چهاروجهی و یا هشت وجهی را در شبکه بلور اشغال می‌کنند. بنابراین، اغلب دو پیک اصلی مربوط به ارتعاش کششی



شکل ۳: طیف FT-IR نانو کاتالیزگر  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .



شکل ۴: الگوی XRD نمونه سنتز شده  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .



شکل ۵: تصویر SEM نانوذرات  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

نتایج حاصل از آنالیز واریانس که در جدول ۲ ارائه شده است نشان می‌دهد که هر سه متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی‌دار بر حذف ماده رنگزا می‌باشند.

### ۳-۳- تاثیر عوامل واکنش بر حذف ماده رنگزا

مقدار pH محلول واکنش معمولاً یکی از عوامل مهم بر حذف اکسایشی آلودگی‌های آلی محسوب می‌شود. در این مطالعه، تمام آزمایشات در pH ثابت ۳ انجام شد. این مقدار بهینه قبلاً در آزمایشات اولیه قبل از طراحی بدست آمده بود [۲۳].

### ۳-۳-۱- اثر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر میزان حذف ماده رنگزا

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر میزان حذف ماده رنگزای نارنجی متیل در شکل ۶ به صورت نمودار سطح پاسخ اثر دو متغیر زمان و

### ۳-۲- مدل‌سازی و آنالیز آماری

تطبیق داده‌های تجربی بدست آمده که در جدول ۱ ارائه شده است براساس مدل‌های مختلف و آنالیز واریانس آنها، نشان می‌دهد که بهترین مدل برای توصیف حذف ماده رنگزا مدل درجه دوم با رابطه ۷ می‌باشد.

$$\text{درصد حذف رنگ} = 29.99 + 20.06 A + 15.63 B - 14.78 C + 7.65 A^2 + 3.31 B^2 - 14.81 C^2 + 5.97 AB - 19.81 AC - 7.75 BC \quad (7)$$

که در آن A، B و C به ترتیب مقدار کاتالیزگر، زمان و غلظت هیدروژن پراکسید در مقادیر کد شده بین -۱ و +۱ می‌باشند. ضریب تعیین ( $R^2$ ) مدل به دست آمده ۰٫۹۶۶۴ بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار می‌باشد (p-value= ۰٫۰۰۰۲).

نارنجی متیل مربوط به زمان ۱۲۰ دقیقه است که به دلیل داشتن فرصت کافی برای تولید بیشتر رادیکال های آزاد و تماس آنها با مولکول های ماده رنگزا قابل توصیف است [۲۴]. همان طور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش مقدار کاتالیزگر به دلیل افزایش مکان های فعال برای تولید رادیکال های آزاد و انجام واکنش تخریب مولکول های ماده رنگزا، میزان بازده رنگبری افزایش می یابد [۲۵].

مقدار کاتالیزگر نمایش داده شده است. اثر مقدار نانوکاتالیزگر بر میزان حذف ماده رنگزا، برای محلول رنگی با غلظت اولیه ثابت ۱ mg/l، pH=۳،۵۰، غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برابر ۵۳،۸۴ mM و دمای ۲۵ °C نیز در شکل ۶ آمده است. بیشترین مقدار حذف ماده رنگزا در بیشترین زمان و بیشترین مقدار کاتالیزگر قابل مشاهده است. زمان تماس یکی از مهم ترین فاکتورهای تاثیرگذار بر فرآیندهای اکسایش فنتون است. در شکل ۶ مشاهده می شود که بیشترین درصد حذف ماده رنگزای

جدول ۱: نتایج ماتریکس طراحی آزمایش های انجام شده برای حذف ماده رنگزای نارنجی متیل.

شماره آزمایش	غلظت هیدروژن پراکسید (میلی مولار)	زمان (دقیقه)	مقدار نانوکاتالیزگر (میلی گرم)	درصد رنگبری
۱	۹،۷۹	۶۵	۵،۰۰	۳،۰۰
۲	۹،۷۹	۱۰	۲۷،۵۰	۷،۹۰
۳	۹،۷۹	۱۲۰	۲۷،۵۰	۴۸،۶۰
۴	۹،۷۹	۶۵	۵۰،۰۰	۸۲،۳۰
۵	۵۳،۸۴	۱۰	۵،۰۰	۷،۹۰
۶	۵۳،۸۴	۱۲۰	۵،۰۰	۳۳،۴۰
۷	۵۳،۸۴	۶۵	۲۷،۵۰	۳۲،۲۰
۸	۵۳،۸۴	۶۵	۲۷،۵۰	۳۰،۶۰
۹	۵۳،۸۴	۶۵	۲۷،۵۰	۲۴،۴۰
۱۰	۵۳،۸۴	۶۵	۲۷،۵۰	۲۵،۳۰
۱۱	۵۳،۸۴	۶۵	۲۷،۵۰	۲۷،۵۰
۱۲	۵۳،۸۴	۱۰	۵۰،۰۰	۳۶،۶۰
۱۳	۵۳،۸۴	۱۲۰	۵۰،۰۰	۸۵،۹۰
۱۴	۹۷،۹۰	۶۵	۵،۰۰	۳،۰۰
۱۵	۹۷،۹۰	۱۰	۲۷،۵۰	۳،۹۰
۱۶	۹۷،۹۰	۱۲۰	۲۷،۵۰	۱۳،۶۰
۱۷	۹۷،۹۰	۶۵	۵۰،۰۰	۳،۰۰

جدول ۲: نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دوم حاصله.

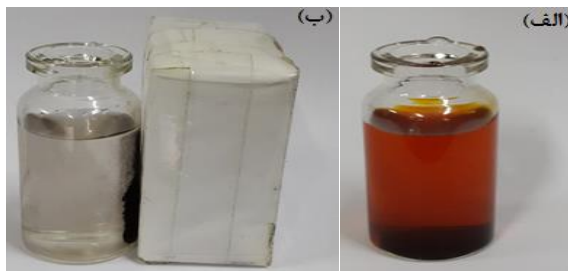
منبع	مجذور مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	F value	P value
مدل	۱۰۰۳۳،۰۲	۹	۱۰۰۳۳،۰۲	۲۲،۳۵	۰،۰۰۰۲
A، مقدار کاتالیزور	۳۲۱۹،۳۹	۱	۳۲۱۹،۳۹	۶۴،۵۵	۰،۰۰۰۱<
B، زمان	۱۹۵۳،۷۵	۱	۱۹۵۳،۷۵	۳۹،۱۷	۰،۰۰۰۴
C، غلظت هیدروژن پراکسید	۱۷۴۸،۳۰	۱	۱۷۴۸،۳۰	۳۵،۰۵	۰،۰۰۰۶
A <sup>2</sup>	۲۴۶،۲۳	۱	۲۴۶،۲۳	۴،۹۴	۰،۰۶۱۷
B <sup>2</sup>	۴۶،۰۰	۱	۴۶،۰۰	۰،۹۲	۰،۳۶۸۹
C <sup>2</sup>	۹۲۳،۲۴	۱	۹۲۳،۲۴	۱۸،۵۱	۰،۰۰۳۶
AB	۱۴۲،۶۸	۱	۱۴۲،۶۸	۲،۸۶	۰،۱۳۴۶
AC	۱۵۷۰،۳۰	۱	۱۵۷۰،۳۰	۳۱،۴۸	۰،۰۰۰۸
BC	۲۴۰،۴۱	۱	۲۴۰،۴۱	۴،۸۲	۰،۰۶۴۲
باقی مانده	۳۴۹،۱۲	۷	۴۹،۸۷		
عدم تطابق	۲۷۷،۸۴	۳	۹۲،۶۱	۵،۲۰	۰،۰۷۲۶
خطای خالص	۷۱،۲۸	۴	۱۷،۸۲		
تصحیح کل	۱۰۳۸۲،۱۴	۱۶			

۳-۴- بهینه‌سازی فرآیند رنگبری

با استفاده از روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین بازده رنگبری پیشگویی شد. این شرایط شامل زمان ۱۰۹٫۲۶ دقیقه، با غلظت هیدروژن پراکسید ۲۴٫۴۲ میلی‌مولار و مقدار کاتالیزگر ۴۹٫۸۸ میلی‌گرم می‌باشد و بازده رنگبری پیشگویی شده توسط مدل ۹۷٫۶ درصد است.

بازده واقعی رنگبری در این شرایط ۹۵٫۳ درصد می‌باشد که انحراف کمی از مقدار پیشگویی شده دارد. آزمایشات کنترلی نشان داد که در عدم حضور نانوکاتالیزگر  $CuFe_2O_4$  تنها ۱۴٫۳۶ درصد و در عدم حضور هیدروژن پراکسید ۹٫۹۹ درصد رنگبری حاصل می‌شود. این مشاهده تأیید می‌کند که رنگبری براساس جذب سطحی مستقیم بر روی  $CuFe_2O_4$  و اکسایش مستقیم به وسیله آب اکسیژنه نمی‌باشد.

به علاوه، در روش ذکر شده لجن حاوی نانوذرات تشکیل نمی‌شود. کاتالیزگر مورد استفاده به آسانی توسط یک آهن‌ربای خارجی قابل جمع‌آوری است. جداسازی مغناطیسی جایگزین بسیار مناسبی برای سایر روش‌های جداسازی کاتالیزگر است. این امر استفاده مجدد از کاتالیزگر جمع‌آوری شده را در فرآیند تصفیه امکان‌پذیر می‌سازد. شکل ۸ جداسازی نانوذرات فریت مس سنتز شده را با آهن ربای خارجی نشان می‌دهد.



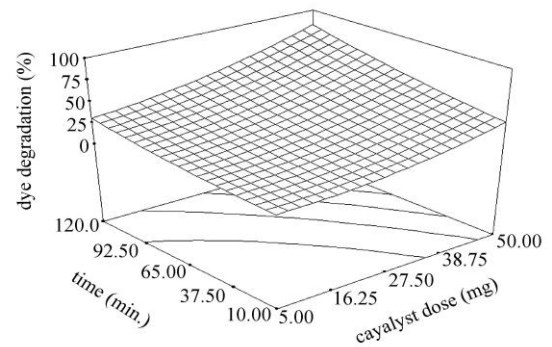
شکل ۸: (الف) محلول ماده رنگزا حاوی کاتالیزگر فریت مس قبل از شروع تصفیه و (ب) محلول مورد آزمایش پس از رنگبری و جمع‌آوری نانوکاتالیزگر با آهن‌ربای خارجی.

۴- نتیجه‌گیری

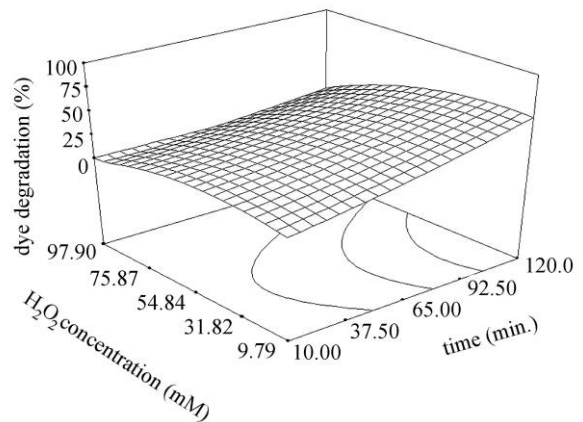
نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فرآیند اکسایش فنتون ناهمگن با نانوکاتالیزگر  $CuFe_2O_4$  یک روش مناسب برای حذف مواد رنگزای آزو در محلول‌های آبی است. بازده رنگبری به عواملی از جمله غلظت هیدروژن پراکسید، مقدار کاتالیزگر و مدت زمان انجام فرآیند بستگی دارد. در این مطالعه با استفاده از مدل درجه دوم حاصل از روش سطح پاسخ، بیشترین مقدار حذف ماده رنگزای نارنجی متیل در شرایط بهینه مقدار کاتالیزگر ۴۹٫۸۸ میلی‌گرم، زمان ۱۰۹٫۲۶ دقیقه و غلظت هیدروژن پراکسید ۲۴٫۴۲ میلی‌مولار حاصل شد. بازده رنگبری در این

۳-۲- اثر غلظت هیدروژن پراکسید بر حذف ماده رنگزا

نتایج حاصل از تأثیر افزایش هیدروژن پراکسید بر میزان حذف ماده رنگزای نارنجی متیل در شکل ۷ به صورت نمودار سطح پاسخ اثر دو متغیر زمان و هیدروژن پراکسید نمایش داده شده است. بیشترین میزان رنگبری در بیشترین زمان و غلظت هیدروژن پراکسید تا ۴۰ میلی‌مولار مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۷، با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید بیش از میزان بهینه بازده فرآیند کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه شده و رادیکال‌های هیدروکسیل نیز با یکدیگر ترکیب می‌شوند. بنابراین حضور بیش از حد هیدروژن پراکسید مانع تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود و به این ترتیب بازده حذف کاهش می‌یابد [۲۵].



شکل ۶: تاثیر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر کارایی رنگبری (در شرایط ثابت: مقدار کاتالیزگر ۲۷٫۵۰ mg و غلظت  $H_2O_2$  برابر ۵۳٫۸۴ mM).



شکل ۷: تاثیر غلظت هیدروژن پراکسید و زمان بر کارایی رنگبری (در شرایط ثابت: مقدار کاتالیزگر ۲۷٫۵۰ mg و زمان ۶۵ min).

## تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان و گروه شیمی برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز می‌دارند.

شرایط برابر ۹۵,۳ درصد به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل، این روش می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پساب‌های حاوی ماده رنگزا به کار رود.

## ۵- مراجع

1. P. Mokhtari, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. R. Rahimi, M. K. Purkait, Removal of methyl orange by copper sulfide nanoparticles loaded activated carbon: Kinetic and isotherm investigation. *J. Mol. Liq.* 219 (2016), 299–305.
۲. ف. فرزانه کندی، خ. بدیعی، م. معصومی، بررسی حذف رنگزاهای آلی از پساب‌های صنعتی توسط نانوجاذب‌ها، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، (۱۳۹۱)، ۲، ۴۲-۳۳.
3. D. Rawat, V. Mishra, R.S. Sharma, Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere.* 155 (2016), 591-605.
4. T. Jiang, Y. Liang, Y. He, Q. Wang, Activated carbon/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange. *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015), 1740–1751.
۵. م. ملکوتیان، خ. گل میرزایی، بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش پراکسون به منظور حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط‌های آبی، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۴)، ۹، ۱۹۹-۲۰۵.
6. L. Covinich, D. Bengoechea, R. Fenoglio, M. Area, Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: A review. *Am. J. Environ. Eng.* 4 (2014), 56-70.
7. S. Dehghani, A. Jonidi jafari, M. Farzadkia, M. Gholami, Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *Arak Med. Univ. J.* 15 (2012), 19-29.
8. M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* 284 (2016), 582–598.
9. N. Chaibakhsh, N. Ahmadi, M.A. Zanjanchi, Use of *Plantago major* L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater. *Ind. Crop. Prod.* 61 (2014) 169–175.
10. M. M. Rashad, R. M. Mohamed, M. A. Ibrahim, L. F. M. Ismail, E. A. Abdel-Aal, Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 315-323.
11. L.G. Devi, S.G. Kumar, K.M. Reddy, C. Munikrishnappa, Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced fenton process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 164 (2009), 459-467.
12. Y. Wang, Y. Gao, L. Chen, H. Zhang, Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catal. Today* 252 (2015), 107–112.
13. W. Li, D. Li, J. Wang, Y. Shao, J. You, F. Teng, Exploration of the active species in the photocatalytic degradation of methyl orange under UV light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 380 (2013), 10–17.
14. D. Robati, S. Bagheriyan, M. Rajabi, O. Moradi, A. Ahmadi Peyghan, Effect of electrostatic interaction on the methylene blue and methyl orange adsorption by the pristine and functionalized carbon nanotubes. *Phys. Low-dimens. Sys. Nanostr.* 83 (2016), 1–6.
15. A. Mehrizad, P. Gharbani, Removal of methylene blue from aqueous solution using Nano-TiO<sub>2</sub>/UV process: Optimization by response surface methodology. *Prog. Color Colorants Coat.* 9 (2016), 135-143.
16. T. A. Wani, A. Ahmad, S. Zargar, N. Y. Khalil, I. A. Darwish, Use of response surface methodology for development of new microwell-based spectrophotometric method for determination of atorvastatin calcium in tablets. *Chem. Cent. J.* 6 (2012), 134-143.
17. M. Blanco, A. Martinez, A. Marcaide, E. Aranzabe, A. Aranzabe, Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of azo dyes in water. *Am. J. Anal. Chem.* 5 (2014) 490-499.
18. S. Ferreira, R. Bruns, E. Silva, W. Santos, C. Quintella, J. David, J. Andrade, M. Breikreitz, I. Jardim, N. Neto, Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. *J. Chromatogr. A* 1158 (2007), 2–14.
19. A. A. Ati, Z. Othaman, A. Samavati, Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *J. Mol. Struct.* 1052 (2013), 177–182.
20. H. Zhang, S. Gao, N. Shang, C. Wang, Z. Wang, Copper ferrite-graphene hybrid: a highly efficient magnetic catalyst for chemoselective reduction of nitroarenes, *RSC Adv.* 4(2014), 31328–31332.
21. R. A. Bohara, N. D. Thorat, H. M. Yadav, S. H. Pawar, One-step synthesis of uniform and biocompatible amine functionalized cobalt ferrite nanoparticles: a potential carrier for biomedical applications. *New. J. Chem.* 38 (2014), 2979–2986.
22. Y. Li, J. Shen, Y. Hu, S. Qiu, G. Min, Z. Song, Z. Sun, C. Li, General flame approach to chainlike MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel (M = Cu, Ni, Co, Zn) nanoaggregates for reduction of nitroaromatic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015), 9750–9757.
23. Y. S. Zhao, C. Sun, J. Q. Sun, R. Zhou, Kinetic modeling and efficiency of sulfate radical-based oxidation to remove p-nitroaniline from wastewater by persulfate /Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles process. *Separ. Purif. Technol.* 142(2015), 182–188.
24. M. Zarrabi, A. R. Rahmani, M. R. Samarghandi, A. F. Barjasteh, Investigation the Zero-Valent Iron (ZVI) performance in the presence of UV light and hydrogen peroxide on removal of azo dyes Acid Orange 7 and Reactive Black 5 from aquatic solutions. *Iranian J. Health Env.* 5 (2013), 469-478.
25. A. Azari, M. Gholami, Z. Torkshavand, A. Yari, E. Ahmadi, B. Kakavandi, Evaluation of Basic Violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: Isotherm and kinetic studies. *J. Mazandaran Univ. Med. Sci.* 24 (2015), 333-347.