

تخریب ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۷ با استفاده از الکتروود تیتانیم پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید قلع و بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ

فریده نبی‌زاده چیانه^{۱*}، جلال بصیری پارسا^۲

۱- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، صندوق پستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱

۲- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران، صندوق پستی: ۶۵۱۷۸-۳۸۶۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۹/۱۶

چکیده

در این پژوهش، تخریب ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۷ در محلول‌های آبی بررسی شد. فرآیند الکترولیز با استفاده از روش سطح پاسخ و الکتروود تیتانیم پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید قلع (nano-SnO₂/Ti) به عنوان آند بهینه‌سازی شد. الکتروود nano-SnO₂/Ti با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک تهیه و با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی شناسایی شد. pH اولیه، چگالی جریان، زمان واکنش و غلظت الکتروولیت به عنوان متغیرهای مستقل و بازده حذف ماده رنگزا به عنوان تابع پاسخ، در روش طراحی مرکب مرکزی در نظر گرفته شدند. براساس آنالیز واریانس، مقدار بالای ضریب تعیین ($R^2 = 0.987$) نشان‌دهنده تطابق خوب مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر تجربی است. در شرایط بهینه بیشینه بازده حذف ماده رنگزا (۹۰.۱٪) بعد از ۲۵ دقیقه به دست آمد و کل کربن آلی بعد از ۶۰ دقیقه به میزان ۳۳.۲٪ کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: الکتروود nano-SnO₂/Ti، لایه نشانی الکتروفوریتیک، روش سطح پاسخ، راکتیو نارنجی ۷.

Degradation of C.I. Reactive Orange 7 Using Titanium Electrode Coated with Nano-SnO₂ Particles and Optimization by RSM

F. Nabizadeh Chianeh^{*1}, J. Basiri Parsa²

1- Faculty of Chemistry, Semnan University, P. O. Box: 35131- 19111, Semnan, Iran.

2- Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, P. O. Box: 65178- 38695, Hamedan, Iran.

Received: 22-11-2018

Accepted: 06-04-2019

Available online: 07-12-2019

Abstract

In this work, degradation of C.I. Reactive Orange 7 dye in aqueous solutions was investigated. The electrolysis process optimized based on titanium electrode coated with SnO₂ nanoparticles (nano-SnO₂/Ti) as anode using response surface methodology. The nano-SnO₂/Ti electrode was prepared using electrophoretic deposition (EPD) method and characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The initial pH, current density, reaction time and electrolyte concentration were selected as independent variables in central composite design while color removal efficiency was considered as the response function. Based on analysis of variance (ANOVA), the coefficient of determination value ($R^2=0.987$) was high showing that the experimental values fitted well with the predicted values. In optimum conditions, maximum color removal efficiency (90.1%) was obtained after 25 minute; and the total organic carbon (TOC) was reduced to 32.2% after 60 minute. J. Color Sci. Tech. 13(2019), 241-252©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nano-SnO₂/Ti electrode, Electrophoretic deposition, Response surface methodology, Reactive Orange 7.

۱- مقدمه

در این تحقیق، کارایی الکتروود پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید قلع بر پایه تیتانیوم (nano-SnO₂/Ti)، در حذف ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۷ مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای مدل‌سازی و بررسی اثر مشخصه‌های عملیاتی از روش سطح پاسخ^۳ (RSM) و طراحی مرکب مرکزی^۴ (CCD) استفاده شد، جهت مدل‌سازی فرآیند، مشخصه‌های عملیاتی مهم از قبیل چگالی جریان، pH اولیه محیط، غلظت الکتروولیت و زمان به عنوان متغیرهای مستقل، و درصد بازده رنگبری (CR%) به عنوان پاسخ مطلوب مربوطه در نظر گرفته شدند. آنالیز واریانس^۵، برازش آماری^۶ و آنالیز سطح پاسخ برای ایجاد تابع مابین متغیرها و پاسخ بکار گرفته شد و شرایط بهینه برای اجرای فرآیند تعیین و تأیید گردید. همچنین تحت شرایط بهینه، توانایی تخریب و معدنی‌سازی محتویات آروماتیک محیط مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی

برای شستشوی توری‌های تیتانیومی (Dexmet, USA)، از اسید اگزالیک ۹۸٪ ساخت شرکت سیگما-آلدریج، استفاده شد. کلرید سدیم، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک و کلرید نیکل (NiCl₂·6H₂O) ۹۸٪ از شرکت مرک تهیه شدند. نانو ذرات دی‌اکسید قلع (میانگین اندازه ذرات ۵۰-۲۰ nm، مساحت سطح ویژه ۱۰-۲۰ m²/g) از شرکت نوترینو تهیه شدند.

از ماده رنگزای راکتیو نارنجی-۷ (RO7) با فرمول بسته (C₂₀H₁₇N₃ Na₂O₁₁S₃)، شماره ایندکس^۸ ۱-۸۳-۱۲۲۵ و جرم مولکولی ۶۱۷،۵۳۷ g/mol ساخت شرکت الوان ثابت همدان با خلوص بیش از ۹۹٪ به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد، گروه عاملی ماده رنگزا در این ترکیب واحد آزو (-N=N-) متصل به سیستم آروماتیک است. طیف جذبی راکتیو نارنجی ۷ دارای باند اصلی در طول موج ۴۸۰ nm می‌باشد که مربوط به گروه آزو می‌باشد. پیک جذبی در طول موج‌های پایین‌تر از ۳۴۰ nm مربوط به انتقال الکترونی ($\pi \rightarrow \pi^*$) حلقه‌های بنزنی می‌باشد. تمام مواد مصرفی در این پژوهش بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین، از آب دوبار تقطیر برای تهیه محلول‌های حاوی ماده رنگزا استفاده شد.

اخیراً تحقیقات متعددی، به منظور ساخت آندهایی با فعالیت بالا برای تخریب آلاینده‌ها، پایداری و طول عمر بالا، هزینه تهیه پایین و مقاومت انتقال بار کم انجام شده است. مواد مختلفی از جمله پلاتین، طلا، گرافیت، آندهای با ابعاد پایدار (IrO₂, RuO₂, SnO₂, PbO₂, Nb-TiO₂, Bi-TiO₂) و الماس دوپ شده با بور (BDD)^۱ برای دستیابی به آند با خصوصیات ذکر شده مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. در بین این مواد ذرات دی اکسید قلع به دلیل هزینه پایین تولید، پتانسیل اضافی بالای آزاد شدن اکسیژن و فعالیت بالا، بیشتر مطالعه شده‌اند. اکسید قلع یک نیمه‌رسانای نوع n با پهنای باند ۳،۶ الکترون ولت می‌باشد، که یکی از نوید بخش‌ترین مواد برای کاربرد در حسگرهای گاز، حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها، وسایل فوتوالکتروشیمیایی، باتری لیتیومی، وسایل تبدیل انرژی و غیره می‌باشد [۳-۵]. در تصفیه فوتوکاتالیستی این اکسید بیشتر به صورت ترکیبی با دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی مورد استفاده قرار گرفته است. به عنوان مثال در تصفیه فوتوکاتالیستی کوپل کردن این نیمه‌رسانا با TiO₂ منجر به افزایش بازده فوتوکاتالیستی در ناحیه مرئی می‌گردد که به دلیل کاهش پهنای باند می‌باشد [۶، ۷]. کاربرد مواد در زمینه‌های مختلف، به مساحت سطح و ویژگی‌های سطح هر ماده وابسته است. بنابراین با توجه به مساحت سطح بالای نانو ذرات اکسید قلع و خواص سودمند آن، استفاده از آن برای اصلاح الکتروود تیتانیوم می‌تواند بسیار مفید باشد. استفاده از تیتانیوم پوشش داده شده با اکسید قلع به عنوان آند در مقایسه با پلاتین و آندهای با ابعاد پایدار منجر به تولید مقدار زیادی رادیکال هیدروکسید می‌گردد که به دلیل پتانسیل بالای آزاد شدن اکسیژن در سطح این اکسید می‌باشد. دلیل محدود بودن استفاده اکسید قلع در تصفیه آب و پساب هدایت پایین آن می‌باشد [۸-۱۰].

برای پوشش‌دهی تیتانیوم با نانو ذرات دی اکسید قلع از روش لایه‌نشانی الکتروفورتیک (EPD)^۲ استفاده شد، روش EPD یک فرآیند دو مرحله‌ای است که در مرحله اول ذرات از طریق نیروی الکتروفورز به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت می‌کنند و در مرحله دوم لایه‌نشانی ذرات روی سطح الکتروود اتفاق می‌افتد [۱۱، ۱۲]. در مقایسه با دیگر روش‌های پوشش‌دهی، EPD مزایایی از قبیل زمان پوشش‌دهی کوتاه، تجهیزات ساده، محدودیت کم نسبت به شکل زیرلایه، عدم نیاز به چسبنده، دستیابی به پوشش یکنواخت، کنترل آسان ترکیب پوشش‌دهی، هزینه نسبتاً پایین، تجهیزات ساده و قابلیت سازگاری با محیط زیست دارد. با توجه به این ویژگی‌ها EPD برای انواع پوشش‌ها و در زمینه‌های متنوع به کار گرفته شده است [۱۳، ۱۴].

3- Response surface methodology

4- Central composite design

5- Variance analysis

6- Statistical regression

7- Reactive Orange 7

8- Color index

1- Boron doped diamond

2- Electrophoretic deposition

برای حذف آلاینده استفاده گردید. شکل ۱ تصاویر دیجیتال الکترودهای تیتانیوم و تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات دی اکسید قلع را نشان می‌دهد.

۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

مشاهدات میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی (SEM - FE) از سطح الکترودها توسط دستگاه Hitachi S4160 Cold Field Emission انجام شده است.

برای اعمال ولتاژ از منبع تغذیه مدل ۲۰۵۰ شرکت به پژوه ایران، در هر دو سیستم الکترولیز و لایه نشانی الکتروفوریک استفاده شد. طیف جذبی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج^۱ (Jusco, Japan) بررسی شد.

آنالیز مقدار کل کربن آلی (TOC) برای بررسی معدنی شدن و تخریب آلاینده استفاده شد، توسط یک دستگاه TOC سنج (TOC-V CSH, SHIMADZU) اندازه‌گیری شد.

۲-۴- طراحی آزمایش‌ها

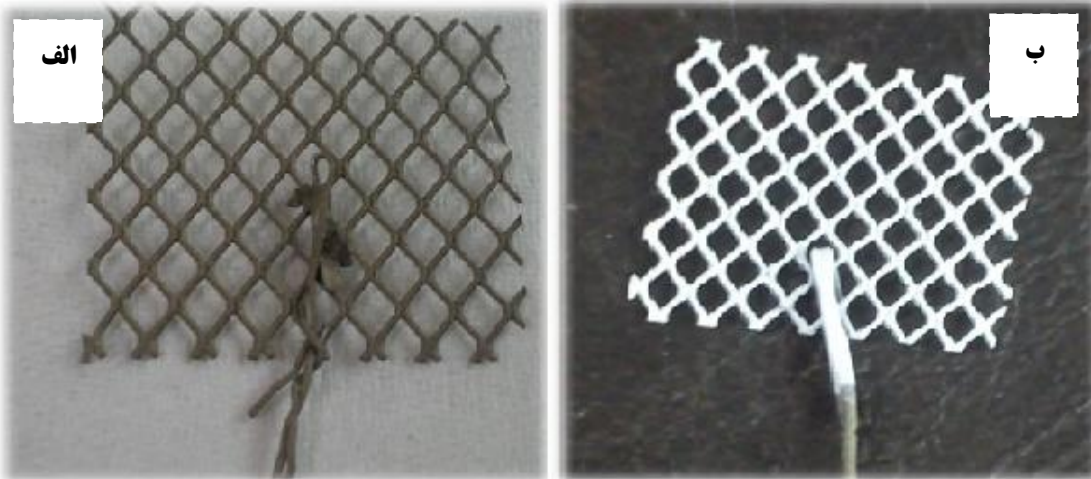
طراحی آزمایش‌ها با روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم افزار ۱۶ Minitab انجام شد. ورودی نرم‌افزار، مشخصه‌های مورد بررسی و خروجی آن میزان رنگبری می‌باشد. برای بهینه‌سازی فرآیند، چهار عامل pH، غلظت الکترولیت (g/l)، چگالی جریان (mA/cm²) و زمان (دقیقه) به عنوان متغیرهای مستقل و ورودی RSM استفاده شدند که مقادیر کد بندی شده و واقعی این متغیرها در جدول ۱ آورده شده است.

1-Spectrophotometer

۲-۲- روش تهیه الکترودها

تهیه الکتروکود nano-SnO₂/Ti شامل مراحل پیش آماده‌سازی سطح الکترودها، تهیه محلول پوشش‌دهی، لایه نشانی الکتروفوریک و حرارت‌دهی می‌باشد. برای تهیه الکتروکود مورد نظر، ابتدا توری‌های تیتانیومی به ابعاد ۲۰ mm × ۲۰ mm در محلول (W/V) ۱۰٪ اسید اگزالیک طی دو مرحله، جهت زدودن چربی‌ها و آلودگی‌های سطح، به مدت ۱ ساعت در دمای تقریبی ۱۰۰°C جوشانده می‌شوند. پس از آن، توری‌ها در یک حمام التراسونیک طی سه مرحله، هر مرحله ۱۵ دقیقه، تحت تأثیر امواج مافوق صوت قرار می‌گیرند. در بین مراحل فراصوت، توری‌ها توسط استن و آب یون‌زدایی‌شده، شستشو داده می‌شوند.

جهت تهیه محلول مورد نیاز برای ساخت الکتروکود nano-SnO₂/Ti نانو ذرات اکسید قلع در حلال اتانل - استون (نسبت ۱:۱) با غلظت ۱٫۵ mg/ml و مقدار کمی NiCl₂(II) مخلوط و سوسپانسیون حاصل در حمام التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. در هر مورد توری تیتانیومی کاملاً تمیز شده با استفاده از روش لایه‌نشانی الکتروفوریک در محلول تهیه شده پوشش داده می‌شوند. بدین صورت که از توری‌های تیتانیومی به عنوان کاتد و آند استفاده شد، ولتاژ ۷ V به مدت ۶ دقیقه به الکترودها اعمال شد، طی این زمان، الکتروکود کاتد به طور کامل توسط نانو ذرات اکسید قلع پوشش داده شد. پس از آن ابتدا الکترودها در هوا به مدت ۲۴ ساعت جهت تبخیر حلال و سپس در کوره با دمای ۵۰۰°C به مدت ۱ ساعت، جهت تشکیل لایه چسبنده، قرار داده می‌شوند. لازم به ذکر است، که کلرید نیکل به منظور افزایش سرعت لایه نشانی و بهبود چسبندگی ذرات پودر به زیرلایه اضافه شد. از الکترودهای حاصل به عنوان آند برای حذف ماده رنگزا استفاده شد. همچنین، الکتروکود استیل ضدزنگ به ابعاد ۶۰ mm × ۳۰ mm در تمامی آزمایش‌های این تحقیق به عنوان کاتد



شکل ۱: الف) الکتروکود تیتانیوم (ب) تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات دی اکسید قلع.

جدول ۱: مقادیر واقعی و کدبندی شده متغیرهای مستقل ورودی برای حذف ماده رنگزای RO7

سطح واقعی و کدگذاری شده					متغیر
+۲	+۱	۰	-۱	-۲	
۱۱	۹	۷	۵	۳	pH اولیه (X ₁)
۷	۶	۵	۴	۳	چگالی جریان (mA/cm ²) (X ₂)
۲,۵	۲	۱,۵	۱	۰,۵	غلظت کلرید سدیم (g/l) (X ₃)
۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	زمان (دقیقه) (X ₄)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریخت‌شناسی الکتروکودیتانیم پوشش داده شده با

نانوذرات دی‌اکسید قلع

در شکل ۲ تصاویر FE-SEM سطح زبر الکتروکودیتانیم و الکتروکودیتانیم پوشش داده شده با نانو ذرات دی‌اکسید قلع آورده شده است. از مقایسه تصاویر مشخص است که لایه‌نشانی به طور کامل صورت گرفته است و آند کاملاً جدید ساخته شده است. همچنین از تصاویر واضح و روشن است که نانو ذرات دی‌اکسید قلع به طور یکنواخت سطح تیتانیم را پوشش داده‌اند و یک سطح متخلخل و فعال برای واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد کرده‌اند [۱۵].

۳-۲- آنالیز مدل پیشنهادی برای حذف ماده رنگزای RO7

برای دستیابی به شرایط بهینه برای حذف ماده رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکتروکودیتانیم، طراحی آزمایش به عنوان تابعی از مشخصه‌های اصلی انجام شد. رفتار سیستم را می‌توان با استفاده از رابطه مرتبه دوم توضیح داد (رابطه ۳). در این رابطه x_i و x_j متغیرهای مستقل، b_0 ضریب ثابت، b_i ، b_{ij} و b_{ij} به ترتیب ضرایب خطی، مرتبه دوم و جملات برهم‌کنش^۴ هستند.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

نتایج آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای تصفیه پساب حاوی ماده رنگزای RO7 در جدول ۲ آورده شده است. براساس این نتایج، می‌توان یک مدل مرتبه دوم برای فرآیند، بر اساس مشخصه‌های کدبندی شده ارائه و به صورت رابطه چندجمله‌ای درجه دوم ۴ بیان کرد.

$$Y = 42,7571 - 13,0712x_1 + 5,5171x_2 + 2,8013x_3 + 9,6912x_4 - 0,5590x_1^2 - 2,4652x_2^2 - 2,6215x_3^2 - 0,8465x_4^2 + 1,5969x_1x_2 - 1,5056x_1x_3 - 4,5156x_1x_4 + 0,5331x_2x_3 + 0,2231x_2x_4 - 1,1344x_3x_4 \quad (4)$$

1- Response

2- Quadratic

3- Linear coefficient

4- Interaction terms

بازده حذف ماده رنگزا (CR%) به تغییرات عوامل مورد بررسی بستگی دارد، این کمیت‌ها را متغیر وابسته نیز می‌نامند که به عنوان پاسخ^۱ به نرم‌افزار ارائه شد. ۳۱ آزمایش توسط نرم‌افزار طراحی شد که شامل ۲^۴ آزمایش اصلی (k تعداد مشخصه‌ها) (۲^۴=۱۶)، ۲k (۲×۴=۸) آزمایش محوری و ۷ آزمایش تکراری (نقاط مرکزی) برای در نظر گرفتن خطای سیستم بودند. مقادیر کدبندی شده برای محاسبات آماری براساس رابطه ۱ به دست آمده‌اند.

$$x_j = \frac{x_j - x_0}{\delta x} \quad (1)$$

x_i مقدار کدبندی شده متغیر مستقل زام، X_j مقدار واقعی متغیر مستقل زام، X_0 مقدار X_j در نقطه مرکزی و δx مقدار تغییر هر مرحله می‌باشد.

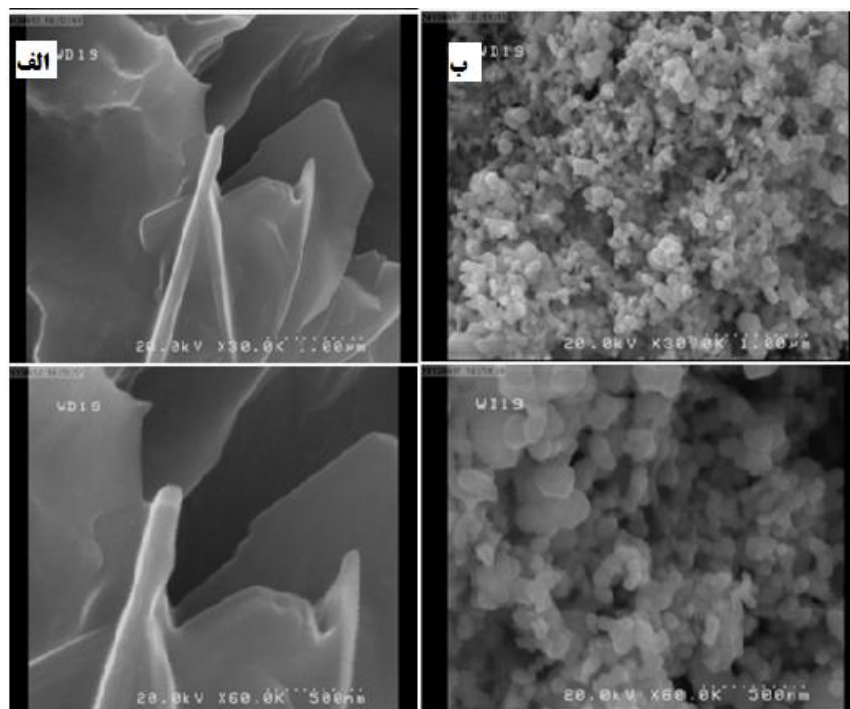
۲-۵- روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا، محلولی با غلظت مشخص از ماده رنگزا (۶۰ میلی‌گرم بر لیتر) که جذب آن در محدوده خطی قانون بیر لامبرت باشد، تهیه و به داخل واکنشگاه منتقل شد. بسته به نوع آزمایش از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم به منظور تنظیم pH و NaCl به عنوان الکترولیت استفاده شد. لازم به ذکر است که در مورد هر آزمایش، مقادیر pH، چگالی جریان و غلظت الکترولیت در هر آزمایش مطابق با مقادیر ارائه شده توسط RSM تنظیم شدند (جدول ۲). در زمان‌های الکتروکودیتانیم شده در جدول ۲ نمونه برداری انجام شد. سپس به منظور تعیین بازدهی فرآیند با اندازه‌گیری جذب اولیه (A_0) و در هر زمان محلول (A_i)، در طول موج بیشینه در ناحیه مرئی و تبدیل مقادیر جذب به غلظت با استفاده از نمودار کالیبراسیون، می‌توان بازده حذف ماده رنگزا (رابطه ۲) را به دست آورد. در رابطه ۲، X بیانگر بازده حذف است.

$$X\% = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

جدول ۲: ماتریس طراحی آزمایشات CCD و پاسخ‌های مربوطه برای حذف ماده رنگزای RO7 با فرآیند الکترولیز.

شماره آزمایش	pH اولیه	چگالی جریان (mA/cm ²)	غلظت کلرید سدیم (g/L)	زمان (دقیقه)	CR% مشاهده شده	پیش‌بینی شده
۱	-۱	-۱	-۱	۱	۵۸,۵۳	۵۶,۷۶
۲	-۱	۱	۱	۱	۷۰,۰۸	۷۱,۳۹
۳	-۱	۱	-۱	۱	۶۳,۷۱	۶۳,۹۸
۴	۰	۲	۰	۰	۴۴,۶۰	۴۳,۹۳
۵	۰	۰	-۲	۰	۲۳,۸۴	۲۶,۶۶
۶	۱	-۱	-۱	-۱	۱۰,۸۱	۹,۲۳
۷	-۲	۰	۰	۰	۶۴,۶۶	۶۶,۶۶
۸	-۱	۱	-۱	-۱	۳۴,۵۷	۳۲,۸۵
۹	۰	۰	۲	۰	۴۰,۲۲	۳۷,۸۷
۱۰	۱	-۱	-۱	۱	۱۹,۴۲	۲۱,۴۰
۱۱	۱	۱	۱	۱	۳۴,۰۰	۳۶,۴۰
۱۲	۱	۱	-۱	۱	۳۷,۵۰	۳۵,۰۱
۱۳	۰	-۲	۰	۰	۲۰,۷۱	۲۱,۸۶
۱۴	-۱	۱	۱	-۱	۴۷,۰۰	۴۷,۸۰
۱۵	۱	۱	-۱	-۱	۲۱,۱۷	۲۱,۹۴
۱۶	۱	۱	۱	-۱	۲۶,۳۷	۲۷,۸۷
۱۷	۰	۰	۰	۲	۶۰,۵۸	۵۸,۷۵
۱۸	۰	۰	۰	۰	۴۰,۲۰	۴۲,۷۵
۱۹	-۱	-۱	-۱	-۱	۲۹,۱۴	۲۶,۵۲
۲۰	۰	۰	۰	۰	۴۱,۰۰	۴۲,۷۵
۲۱	۰	۰	۰	۰	۴۴,۲۰	۴۲,۷۵
۲۲	-۱	-۱	۱	۱	۶۳,۰۳	۶۲,۰۳
۲۳	۰	۰	۰	۰	۴۳,۲۰	۴۲,۷۵
۲۴	-۱	-۱	۱	-۱	۳۴,۱۲	۳۶,۳۴
۲۵	۰	۰	۰	۰	۴۳,۲۰	۴۲,۷۵
۲۶	۱	-۱	۱	-۱	۱۴,۵۱	۱۳,۰۲
۲۷	۰	۰	۰	-۲	۱۷,۶۸	۱۹,۹۸
۲۸	۰	۰	۰	۰	۴۲,۵۰	۴۲,۷۵
۲۹	۰	۰	۰	۰	۴۵,۰۰	۴۲,۷۵
۳۰	۱	-۱	۱	۱	۱۹,۲۱	۲۰,۶۶
۳۱	۲	۰	۰	۰	۱۵,۹۰	۱۴,۳۷



شکل ۲: تصاویر FE-SEM الکترونی (الف) تیتانیوم (Ti) و (ب) nano-SnO₂/Ti.

۲,۳۵ یا P-value مربوطه بزرگ‌تر از ۰,۰۵ (در سطح معنی‌دار ۰,۹۵) باشد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول برای حذف ماده رنگزای RO7 آزمون عدم انطباق معنی‌دار می‌باشد، که نشان می‌دهد بعضی از تغییرات سیستماتیک برای این مدل در نظر گرفته نشده است. مقادیر R^2 و R^2_{Adj} مدل به ترتیب ۹۸,۷۷٪ و ۹۷,۷۰٪ می‌باشند.

برای بررسی درستی مدل، اهمیت و دقت آن، آنالیز واریانس^۱ (ANOVA) انجام شد و نتایج حاصل برای ماده رنگزای RO7 در جدول ۳ ارائه شد. اهمیت آماری مدل‌های برازش درجه دوم با استفاده از آزمون نسبت واریانس فیشر^۲ (F-test)، آزمون عدم انطباق^۳ (LOF)، ضرایب برازش^۴ و ضرایب همبستگی تعدیل یافته^۵ بین مقادیر آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده (R^2_{Adj} , R^2) تعیین می‌شود.

نتایج ارائه شده در جدول‌ها نشان می‌دهد، مقادیر F-value برای برازش مدل‌ها بزرگ‌تر از ۲,۳۵ و P-value کمتر از ۰,۰۵ می‌باشند که تایید می‌کنند مدل ارائه شده می‌تواند به خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی نمایند. عامل دیگری که برای ارزیابی مدل مورد استفاده قرار می‌گیرد، آزمون عدم انطباق (LOF) می‌باشد، این آزمون در صورتی معنی‌دار است که مقدار F-value میزان عدم انطباق کمتر از

جدول ۳: آنالیز واریانس مدل مرتبه دوم ماده رنگزای RO7.

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	مجموع مربعات تعدیل شده	میانگین مربعات تعدیل شده	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۴	۸۰۴۱,۳۱	۸۰۴۱,۳۱	۵۷۴,۳۸	۹۱,۸۶	۰,۰۰۰
باقیمانده	۱۶	۱۰۰,۰۴	۱۰۰,۰۴	۶,۲۵	-	-
عدم انطباق	۱۰	۸۲,۸۴	۸۲,۸۴	۸,۲۸	۲,۸۹	۰,۱۰۳
خطای خالص	۶	۱۷,۲۰	۱۷,۲۰	۲,۸۷	-	-
مقادیر کلی	۳۰	۸۱۴۱,۳۵	-	-	-	-

P-value کوچکتر برای هر جمله (ضریب) مدل بدین معنی است که پارامتر مربوطه یا برهمکنش مشخصه‌ای با معنی است. می‌توان بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۴ و حذف ضرایب با P-value بزرگتر از ۰,۰۵ رابطه ۴ را به صورت ۵ دوباره بازنویسی نمود.

$$Y = 42,7571 - 13,0712X_1 + 2,8013X_3 + 9,6912X_4 - 2,4652X_2^2 - 2,6215X_3^2 + 1,5969X_1X_2 - 1,5056X_1X_3 - 4,5156X_1X_4 \quad (5)$$

همچنین معنی‌دار بودن هر عامل را می‌توان از طریق محاسبه درصد اثر هر ضریب روی پاسخ محاسبه کرد که به عنوان نمودار پارتو^۱ شناخته شده است. درصد اثر هر عامل (Pi) را می‌توان با استفاده از رابطه ۶ محاسبه کرد.

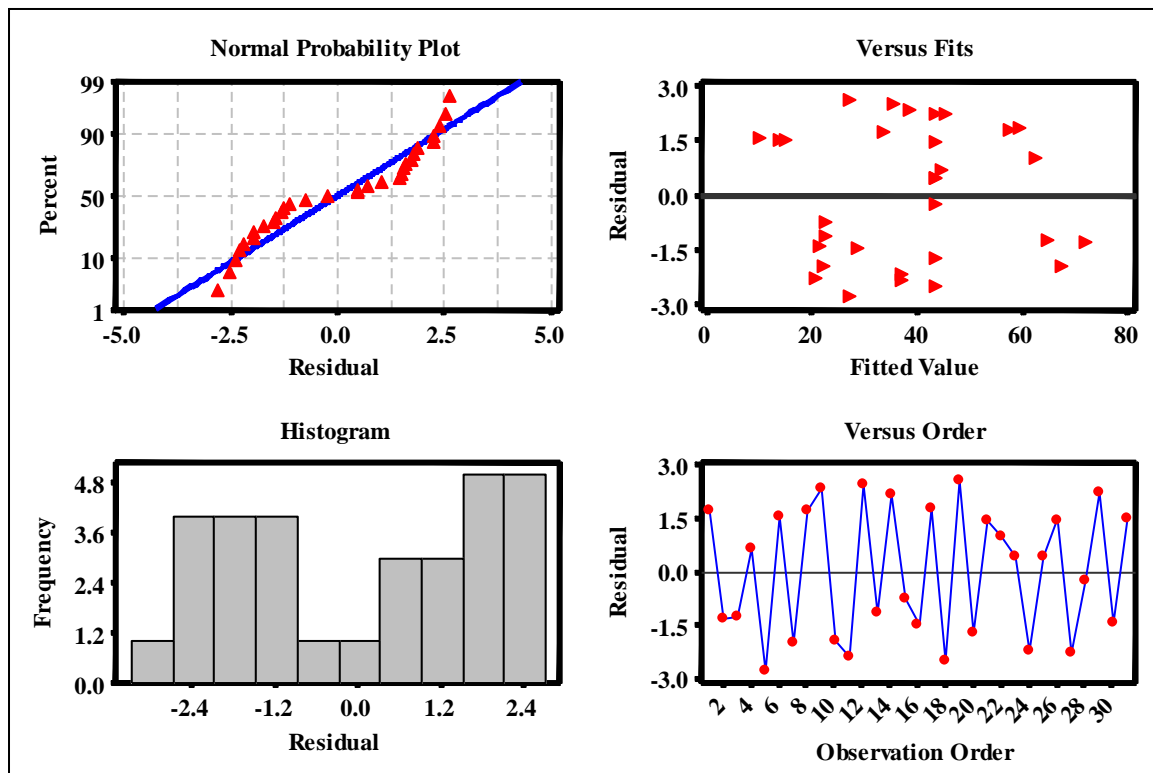
$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum_{i=1}^n b_i^2} \quad (6)$$

نمودار پارتو برای فرآیند الکتروکود در شکل ۴ آورده شده است.

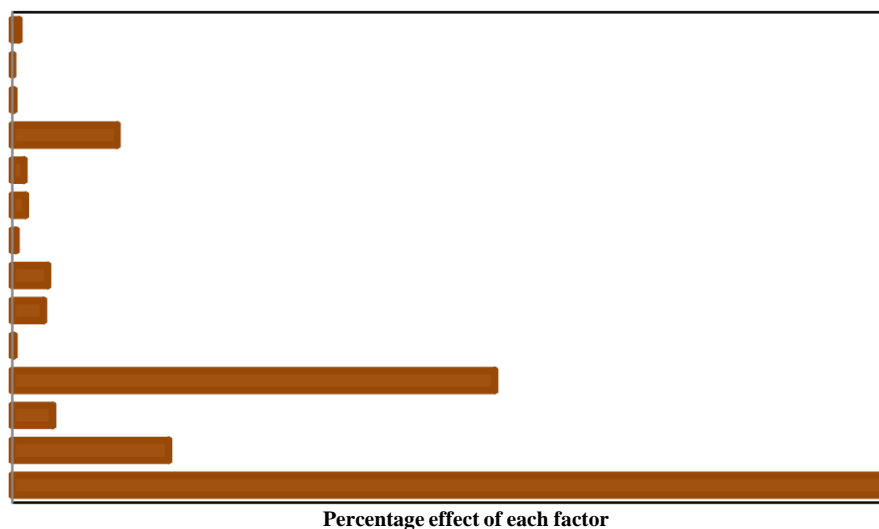
1- Pareto plot

مقادیر بالای ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل یافته نشان می‌دهند که مدل انطباق بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد و در فرآیند الکتروکود ۹۸,۷۷٪ تغییرات حذف ماده رنگزا با داده‌های آزمایشگاهی توضیح داده می‌شود. علاوه بر معیارهای ذکر شده برای ارزیابی دقت مدل‌ها، اختلاف بین پاسخ‌های پیش‌بینی شده و تجربی (باقی‌مانده‌ها) برای بررسی دقت مدل‌ها از لحاظ گرافیکی استفاده شده است. باقی‌مانده‌ها به عنوان تغییرات توضیح داده نشده توسط مدل در نظر گرفته می‌شوند [۱۶-۱۸]. نمودارهای باقی‌مانده برای ارزیابی توزیع نرمال باقی‌مانده‌ها در شکل ۳ آورده شده است. نقاط در نمودار نرمال باقی‌مانده‌ها خط راستی تشکیل داده‌اند و در نمودار باقی‌مانده‌ها نسبت به مقادیر منطبق شده الگوی تصادفی از باقی‌مانده‌ها در هر دو سمت خط صفر ایجاد کرده‌اند که تایید می‌کنند باقی‌مانده‌ها به صورت نرمال توزیع شده‌اند. همچنین، نمودار نشان می‌دهد باقی‌مانده‌ها در محدوده خط مرکزی به صورت الگوی تصادفی تغییر می‌کنند.

به منظور تعیین اهمیت و اثر ترم‌های موجود در مدل‌های ارائه شده از مقادیر توزیع آزمون t- Students و مقادیر P-value مربوط به آنها در جدول ۴ استفاده شده است. مقادیر t- value بزرگتر و یا



شکل ۳: نمودار باقی‌مانده‌ها برای حذف ماده رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکتروکود.



شکل ۴: نمودار پارتو برای حذف ماده رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکترولیز.

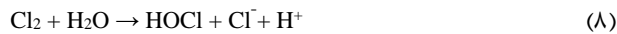
جدول ۴: ضرایب برازش تخمین زده شده و مقادیر t-value و P-value مربوطه برای حذف ماده رنگزای RO7.

Coefficient	Parameter estimate	Standard error	t-value	P-value
b_0	۴۲,۷۵۷۱	۰,۹۴۵۱	۴۵,۲۴۱	۰,۰۰۰
b_1	-۱۳,۰۷۱۲	۰,۵۱۰۴	-۲۵,۶۰۹	۰,۰۰۰
b_2 (I (mA/cm ²))	۵,۵۱۷۱	۰,۵۱۰۴	۱۰,۸۰۹	۰,۰۰۰
b_3 (C (g/L))	۲,۸۰۱۳	۰,۵۱۰۴	۵,۴۸۸	۰,۰۰۰
b_4 (T (min))	۹,۶۹۱۲	۰,۵۱۰۴	۱۸,۹۸۷	۰,۰۰۰
b_{11} (pH×pH)	-۰,۵۵۹	۰,۴۶۷۶	-۱,۱۹۵	۰,۲۴۹
b_{22} (I×I)	-۲,۴۶۵۲	۰,۴۶۷۶	-۵,۲۷۲	۰,۰۰۰
b_{33} (C×C)	-۲,۶۲۱۵	۰,۴۶۷۶	-۵,۶۰۶	۰,۰۰۰
b_{44} (T×T)	-۰,۸۴۶۵	۰,۴۶۷۶	-۱,۸۱۰	۰,۰۸۹
b_{12} (pH×I)	۱,۵۹۶۹	۰,۶۲۵۱	۲,۵۵۴	۰,۰۲۱
b_{13} (pH×C)	-۱,۵۰۵۶	۰,۶۲۵۱	-۲,۴۰۹	۰,۰۲۸
b_{14} (pH×T)	-۴,۵۱۵۶	۰,۶۲۵۱	-۷,۲۲۴	۰,۰۰۰
b_{23} (I×C)	۰,۵۳۳۱	۰,۶۲۵۱	۰,۸۵۳	۰,۴۰۶
b_{24} (I×T)	۰,۲۲۳۱	۰,۶۲۵۱	۰,۳۵۷	۰,۷۲۶
b_{34} (C×T)	-۱,۱۳۴۴	۰,۶۲۵۱	-۱,۸۱۵	۰,۰۸۸

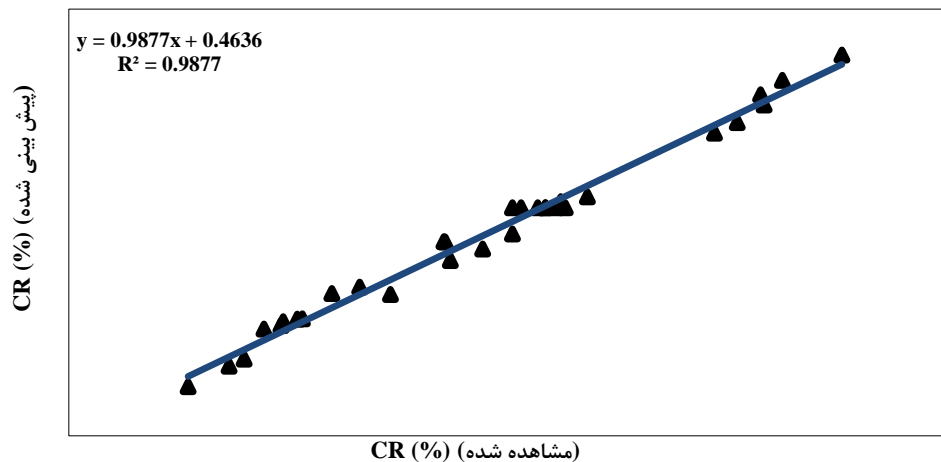
۳-۳- اثر مشخصه‌های عملیاتی روی حذف ماده رنگزای RO7
از نتایج ارائه شده در جدول ۴ در مدل پیشنهادی مربوط به حذف ماده رنگزای RO7 مشخص است، که تمام جملات خطی، ترم‌های توان دوم به جزء ترم pH^2 و pH (زمان)^۲ و برهم‌کنشی جمله‌های مربوط به برهم‌کنش pH - غلظت الکترولیت و pH - زمان و pH - چگالی جریان مقدار P-value کمتر از ۰,۰۵ دارند، یعنی در سطح ۰,۹۵ معنی‌دار می‌باشند.

همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است pH (۴۹,۶۸)، زمان (۲۷,۳۱)، چگالی جریان (۸,۸۵) و $pH \times$ زمان (۵,۹۲) تأثیرگذارترین مشخصه‌ها روی حذف ماده رنگزای RO7 می‌باشند. مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده از متغیر پاسخ (بازده حذف ماده رنگزا) برای فرآیند در شکل ۵ آورده شده است مقادیر بالای R^2 به این معنی است که نتایج آزمایشگاهی توافق خوبی با نتایج پیش‌بینی شده دارند [۱۹].

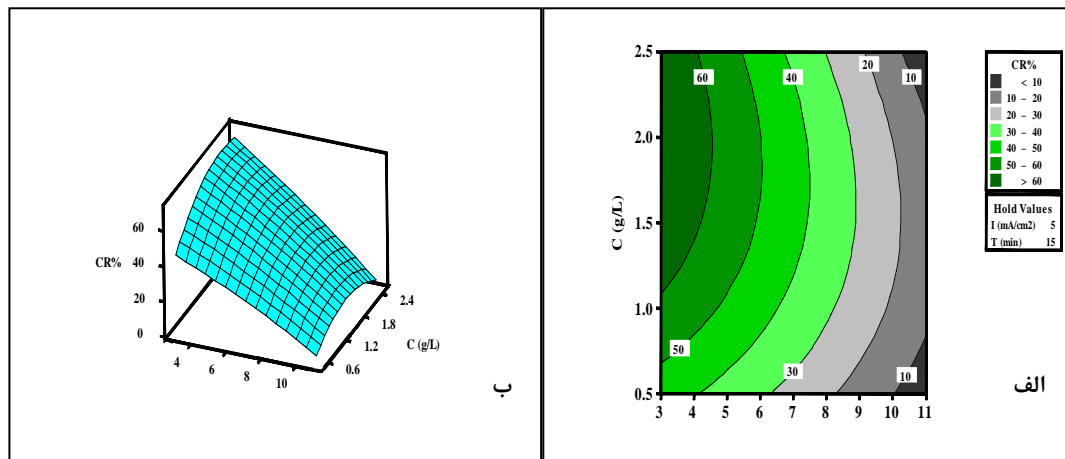
۷ تا ۱۰) [۲۰، ۲۱].



برهم کنش غلظت الکتروولیت و pH بر روی بازده حذف ماده رنگزا در شکل ۶ نشان داده شده است. در حالی که چگالی جریان در ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان واکنش در ۱۵ دقیقه ثابت نگه داشته شده اند. همان گونه که مشاهده می شود، با کاهش pH حذف ماده رنگزا با سرعت بیشتری انجام می شود. که به دلیل تبدیل هیپوکلریت به اسید هیپوکلریک می باشد که قدرت اکسیدکنندگی بیشتری دارد. همچنین افزایش غلظت الکتروولیت منجر به افزایش بازده حذف ماده رنگزا می گردد که به علت افزایش مقدار OCl^- و تولیدی در طی واکنش ها است. OCl^- گونه غالب در pH های طبیعی بوده و یک اکسنده قوی برای رنگبری می باشد (واکنش های



شکل ۵: مقادیر آزمایشگاهی متغیر پاسخ نسبت به مقادیر پیش بینی شده آن برای حذف ماده رنگزای RO7.



شکل ۶: نمودارهای سه بعدی (الف) پاسخ سطحی و (ب) دوبعدی درصد حذف ماده رنگزا برحسب غلظت الکتروولیت و pH اولیه محلول.

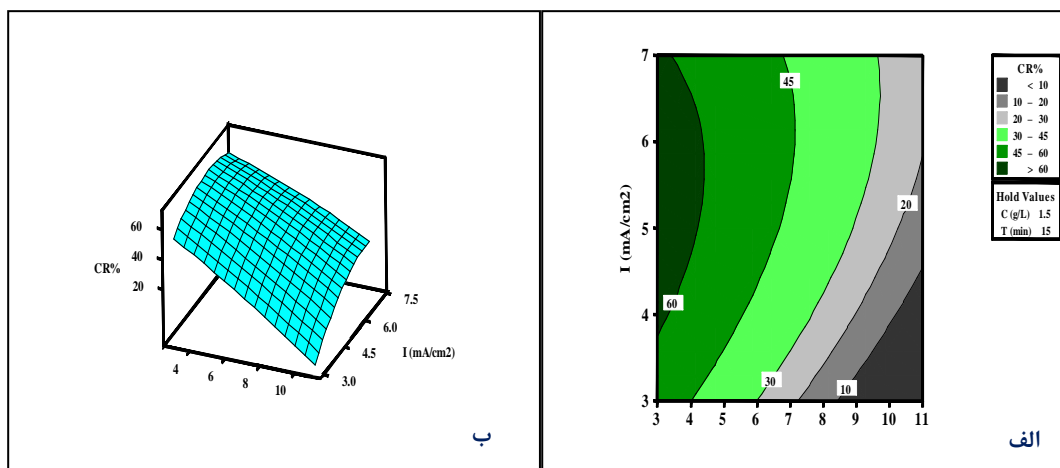
با سرعت بیشتری انجام می شود، که دلیل آن ناشی از تولید مقادیر بیشتری از اکسندها با افزایش چگالی جریان و تبدیل هیپوکلریت به اسید هیپوکلریک با کاهش pH می باشد. در واقع، حذف الکتروشیمیایی ماده رنگزا با استفاده از آنند $\text{nano-SnO}_2/\text{Ti}$ از طریق دو سازوکار

در شکل ۷ اثر برهم کنش دو مشخصه چگالی جریان و pH روی بازده حذف ماده رنگزا RO7 در غلظت الکتروولیت ۱،۵ گرم بر لیتر و زمان واکنش ۱۵ دقیقه نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، با افزایش چگالی جریان اعمالی و کاهش pH حذف ماده رنگزا

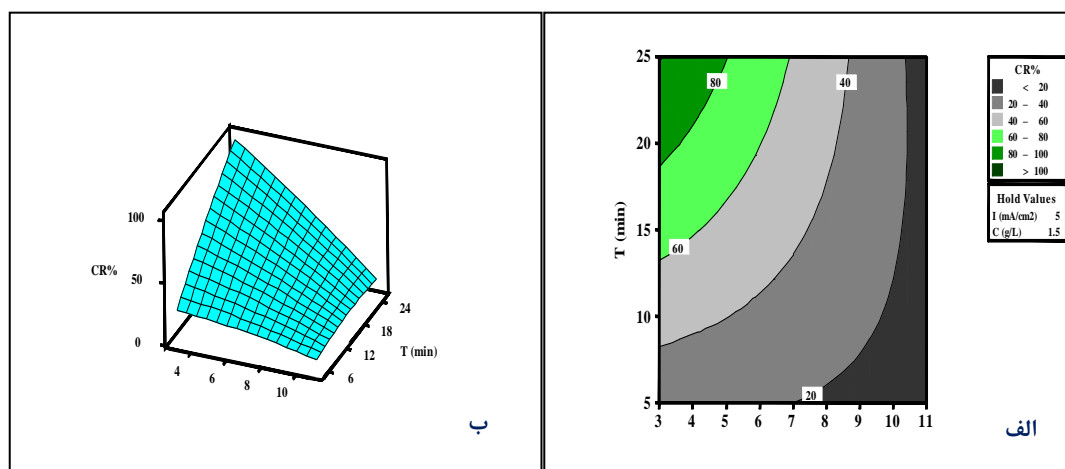
هیدروکسیل و ترکیبات اکسندها افزایش می‌یابد. همچنین از شکل مشخص است که کاهش pH منجر به افزایش رنگبری می‌شود. هدف اصلی از طراحی آزمایش و بهینه‌سازی دستیابی به مقادیر بهینه متغیرها برای رنگبری پساب می‌باشد. نتایج بهینه‌سازی در جدول ۵ آورده شده است. برای تایید نتیجه حاصل از پیش‌بینی مدل، آزمایشی در شرایط بهینه انجام شد. نتیجه آزمایش، تطابق خوبی با مقدار حذف ماده رنگزای پیش‌بینی شده توسط مدل در شرایط بهینه دارد.

مستقیم و غیرمستقیم صورت گیرد. در سازوکار مستقیم ماده رنگزا در تماس با سطح آند قرار می‌گیرد و در سازوکار غیر مستقیم ماده رنگزا از طریق اکسندهایی از قبیل رادیکال هیدروکسیل که در سطح آند تولید می‌شوند اکسید می‌گردد [۲۲-۲۴].

در شکل ۸ تأثیر برهم‌کنش pH و زمان واکنش در چگالی جریان ۵ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع و غلظت الکترولیت ۱٫۵ گرم بر لیتر آورده شده است. میزان حذف ماده رنگزا با افزایش زمان واکنش در تمامی pH ها به دلیل تولید مقادیر بیشتری از رادیکال‌های



شکل ۷: نمودارهای سه‌بعدی (الف) سطح پاسخ و (ب) دوبعدی درصد حذف ماده رنگزا برحسب چگالی جریان و pH اولیه محلول.



شکل ۸: نمودارهای سه‌بعدی (الف) سطح پاسخ و (ب) دوبعدی درصد حذف ماده رنگزا برحسب زمان واکنش و pH اولیه محلول.

جدول ۵: مقادیر بهینه مشخصه‌ها و متغیر پاسخ در شرایط بهینه حذف ماده رنگزای RO7.

pH اولیه	دانسیته جریان (mA/cm ²)	غلظت کلرید سدیم (g/L)	زمان (دقیقه)	پیش‌بینی شده CR%	مشاهده شده CR%
۴٫۴	۵٫۵۱	۱٫۵	۲۵	۸۷٫۳۸	۹۰٫۱۰

الکتروفور تیک منجر به تولید لایه‌های یکنواخت از نانو ذرات روی سطح تیتانیم و افزایش کارایی آن برای حذف ماده رنگزا شد.

- روش سطح پاسخ جهت شبیه‌سازی فرآیند یک روش کارآمد می‌باشد و معادله مرتبه دوم پیشنهادی به خوبی قادر به مدل کردن داده‌های تجربی می‌باشد.
- در مدل ریاضی پیشنهادی برای حذف ماده رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکتروکود تمام جملات خطی، توان دوم به جز (زمان) و برهم‌کنشی جمله‌های مربوط به برهم‌کنش pH - غلظت الکترولیت، pH - زمان و pH - چگالی جریان در عملکرد مدل نقش مهمی ایفا می‌کنند.
- شرایط بهینه پیشنهاد شده برای حذف محلول‌هایی شامل ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده رنگزای RO7 عبارت است از pH اولیه ۴٫۴، غلظت الکترولیت ۱٫۵ گرم بر لیتر، چگالی جریان ۵٫۵۱ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان واکنش ۲۵ دقیقه.
- در شرایط بهینه، میزان معدنی شدن ماده رنگزا بررسی شد، میزان حذف TOC ۳۳٫۲٪ به دست آمد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۴- میزان معدنی شدن ماده رنگزا با استفاده از فرآیند الکتروکود جهت بررسی میزان معدنی شدن ماده رنگزای RO7، میزان کل کربن آلی (TOC) نمونه قبل و بعد از تصفیه در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. میزان حذف TOC ۳۳٫۲٪ به دست آمد. علت بازدهی کمتر میزان معدنی شدن نسبت به رنگبری می‌تواند به دلیل مقاومت ترکیبات آلی در برابر شکسته شدن و همچنین تولید مولکول‌های آلی کوچک‌تری باشد که تحت شرایط اکسایش به طور کامل معدنی نمی‌شوند. به عبارت دیگر، فرآیند رنگبری مربوط به شکسته شدن پیوندهای آزو در ساختار مولکول‌های ماده رنگزا می‌باشد. در حالی که میزان معدنی شدن پساب مربوط به تخریب حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار ماده رنگزا می‌باشد [۲۵].

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این تحقیق، ساخت الکتروکود تیتانیم پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید قلع (nano-SnO₂/Ti) و استفاده از آن جهت رنگبری، تخریب حلقه‌های آروماتیک و معدنی‌سازی ماده رنگزای RO7 در قالب فرآیند الکتروکود می‌باشد. طراحی آزمایش‌ها، توسط یک روش آماری سطح پاسخ به نام طراحی مرکب مرکزی صورت پذیرفت و در همین راستا مدل‌سازی فرآیند و بهینه‌سازی مشخصه‌های عملیاتی به انجام رسید. به طور خلاصه می‌توان نتایج زیر را ارائه داد:

- استفاده از نانوذرات اکسید قلع برای اصلاح سطح تیتانیم با روش

۵- مراجع

1. X. Huang, G. Zhao, M. Liu, F. Li, J. Qiao, S. Zhao, Highly sensitive electrochemical determination of 1-naphthol based on high-index facet SnO₂ modified electrode. *Electrochim. Acta*, 83 (2012), 478-484.
2. L. Xu, M. Li, W. Xu, Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb electrode with copper nanorods for AR 73 removal. *Electrochim. Acta*. 166 (2015), 64-72.
3. J.-H. Lee, N.-G. Park, Y.-J. Shin, Nano-grain SnO₂ electrodes for high conversion efficiency SnO₂-DSSC. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 95 (2011), 179-183.
4. W. Chen, F. Sun, Z. Zhu, Z. Min, W. Li, Nanoporous SnO₂ prepared by a photochemical strategy: Controlling of specific surface area and photocatalytic activity in degradation of dye pollutants. *Micropor. Mesopor. Mat.* 186 (2014), 65-72.
5. L. Guangzhong, L. Gang, W. Hui, X. Changshu, Z. Jiandong, L. Qian, T. Huiping, Preparation of Sb doped nano SnO₂/Porous Ti electrode and its degradation of methylene orange. *Rare. Metal. Mat. Eng.* 44 (2015), 1326-1330.
6. G. Yang, Z. Yan, T. Xiao, Preparation and characterization of SnO₂/ZnO/TiO₂ composite semiconductor with enhanced photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012), 8704-8712.
7. ع. غلامی، آ. کردی، س. ه. بهرامی، م. آرامی، ا. پژوتن، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا توسط الکتروکود اصلاح شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم-اکسید گرافن و فنآوری رنگ. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶) ۱۱، ۹۰-۷۹.
8. J. Fan, G. Zhao, H. Zhao, S. Chai, T. Cao, Fabrication and application of mesoporous Sb-doped SnO₂ electrode with high specific surface in electrochemical degradation of ketoprofen. *Electrochim. Acta*. 94 (2013), 21-29.
9. P. Duverneuil, F. Maury, N. Pebere, F. Senocq, H. Vergnes, Chemical vapor deposition of SnO₂ coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes. *Surf. Coat. Tech.* 151-152 (2002), 9-13.
10. ف. نی‌زاده چپانه، ج. بصیری پارسا، حذف ماده رنگزای آزو با استفاده از آندهای TiO₂/Ti و MWCNTs-MWCNTs/Ti. نشریه علمی علوم و فنآوری رنگ. (۱۳۹۶) ۱۱، ۹۰-۷۹.
11. A. R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, E. Jane Minay, M.S.P. Shaffer, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon*. 44 (2006) 3149-3160.
12. T. Talebi, B. Raissi, M. Haji, A. Maghsoudipour, The role of electrical conductivity of substrate on the YSZ film formed by EPD for solid oxide fuel cell applications. *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 9405-9410.
13. B. Aksakal, A. R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of selenium. *Mater. Lett.* 76 (2012), 177-180.

14. K. Yamaji, H. Kishimoto, Y. Xiong, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, Performance of anode-supported SOFCs fabricated with EPD techniques. *Solid. State. Ion.* 175 (2004), 165-169.
15. K. Ui, S. Kawamura, N. Kumagai, Fabrication of binder-free SnO₂ nanoparticle electrode for lithium secondary batteries by electrophoretic deposition method. *Electrochim. Acta.* 76 (2012), 383-388.
16. S. M. Beck, H. Sabarez, V. Gaukel, K. Knoerzer, Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound – A response surface approach. *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014), 2144-2150.
17. W. Haddar, N. Baaka, N. Meksi, I. Elksibi, M. Farouk Mhenni, Optimization of an ecofriendly dyeing process using the wastewater of the olive oil industry as natural dyes for acrylic fibres. *J. Clean. Prod.* 66 (2014), 546-554.
18. A. R. Amani-Ghadim, S. Aber, A. Olad, H. Ashassi-Sorkhabi, Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions. *Chem. Eng. Process.* 64 (2013), 68-78.
19. A. R. Khataee, M. Zarei, L. Moradkhannejhad, Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode. *Desalination.* 258 (2010), 112-119.
20. J. Basiri Parsa, Z. Merati, M. Abbasi, Modeling and optimizing of electrochemical oxidation of C.I. Reactive Orange 7 on the Ti/Sb-SnO₂ as anode via response surface methodology. *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013), 1350-1355.
21. C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009), 105-145.
22. J. T. Kong, S. Y. Shi, X. P. Zhu, J. R. Ni, Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. *J. Environ. Sci.* 19 (2007), 1380-1386.
23. M. Quiroz, S. Reyna, J. Sánchez, Anodic oxidation of pentachlorophenol at Ti/SnO₂ electrodes. *J. Solid. State. Electrochem.* 7 (2003), 277-282.
24. H. Xu, A. Li, X. Cheng, Electrochemical performance of doped SnO₂ coating on ti base as electrooxidation anode, international. *J. Electrochem. Sci.* 6 (2011).
25. C. C. Su, M. Pukdee-Asa, C. Ratanatamskul, M. C. Lu, Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination.* 278 (2011), 211-218.