

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: تخریب ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۷ با استفاده از الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید قلع و بهینه سازی به روش سطح پاسخ

نویسندگان: فریده نبی زاده چیانه، جلال بصیری پارسا

شماره مقاله: JCST-1811-1014

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷-۹-۱

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۷-۱۲-۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸-۱-۱۷

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ف. نبی زاده چیانه، ج. بصیری پارسا. تخریب ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۷ با استفاده از الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید قلع و بهینه سازی به روش سطح پاسخ. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۸)، JCST-1811-1014.

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

Accepted Manuscript

Title: Degradation of C.I. Reactive orange 7 using titanium electrode coated with nano-SnO₂ particles and optimization by RSM

Authors: F. Nabizadeh Chianeh, J. Basiri Parsa

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 22-11-2018

Revises date: 17-03-2019

Accepted date: 18-03-2019

Please cite this article as:

F. Nabizadeh Chianeh, J. Basiri Parsa, Degradation of C.I. Reactive orange 7 using titanium electrode coated with nano-SnO₂ particles and optimization by RSM. *J. Color. Sci. Tech.* (2019), JCST-1811-1014.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



تخریب ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۷ با استفاده از الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید قلع و بهینه سازی به روش پاسخ

فریده نبی زاده 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

آدرس پست الکترونیکی مولف مسئول Nabizadeh @semnan.ac.ir

چکیده:

در این کار، تخریب ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۷ در محلول های آبی بررسی شد. فرآیند الکتروولیز با استفاده از روش پاسخ سطح و الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید قلع (nano-SnO₂/Ti) به عنوان آند بهینه سازی 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، دانسیته جریان، زمان واکنش و غلظت الکتروولیت به عنوان متغیرهای مسقل و راندمان حذف رنگ 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 ماکزیمم راندمان حذف رنگ (۹۰/۱٪) بعد از ۲۵ دقیقه و کل کربن آلی بعد از ۶۰ دقیقه به میزان ۳۳/۲٪ کاهش یافت. واژگان کلیدی: الکتروود nano-SnO₂/Ti، لایه نشانی الکتروفوریتیک، روش پاسخ سطح، راکتیو نارنجی ۷.

Degradation of C.I. Reactive orange 7 using titanium electrode coated with nano-SnO₂ particles and optimization by RSM

Farideh Nabizadeh Chianeh^{1*}, Jalal 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.

Corresponding Author Email: Nabizadeh @semnan.ac.ir

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.

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

۱- مقدمه

اخیراً تحقیقات متعددی، به منظور ساخت آندهایی با فعالیت بالا برای تخریب آلاینده ها، 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^۱ (BDD) برای دستیابی به آند با خصوصیات ذکر شده مورد بررسی قرار

¹. Boron doped diamond

مقاله پذیرفته شده

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 نیمه رسانای نوع n با پهنای باند ۳/۶ الکترون ولت می‌باشد، که یکی از نوید بخش ترین مواد برای کاربرد در سنسورهای گاز، حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌ها، وسایل فتوالکتروشیمیایی، باتری لیتیومی، وسایل تبدیل انرژی و غیره می‌باشد [۳-۵]. در تصفیه فتوکاتالیستی این اکسید بیشتر به صورت ترکیبی با دی اکسید تیتانیم و اکسید روی مورد استفاده قرار گرفته است. به عنوان مثال در تصفیه فتوکاتالیستی، کوپل کردن این نیمه رسانا با TiO_2 منجر به افزایش راندمان فتوکاتالیستی 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 الکتروکاتالیست می‌تواند بسیار مفید باشد. استفاده از تیتانیم 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 پوشش دهی تیتانیم با نانو ذرات دی اکسید قلع از روش لایه نشانی الکتروفوریک^۲ (EPD) استفاده شد، روش EPD یک فرآیند دو مرحله ای است که در مرحله اول ذرات از طریق نیروی الکتروفورز به سمت الکتروکاتالیست با بار مخالف حرکت می‌کنند و در مرحله دوم لایه نشانی ذرات روی سطح الکتروکاتالیست اتفاق می‌افتد [۱۱، ۱۲]. در مقایسه با دیگر تکنیک‌های پوشش دهی، EPD مزایایی از قبیل زمان پوشش دهی کوتاه، تجهیزات ساده، محدودیت کم نسبت به شکل زیرلایه، عدم نیاز به چسبنده، دستیابی به پوشش یکنواخت، کنترل آسان ترکیب پوشش دهی، 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].

در این تحقیق، کارایی الکتروکاتالیست پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید قلع بر پایه تیتانیم ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nano)، در حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۷ (RO7) مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای مدل‌سازی و بررسی اثر پارامترهای عملیاتی از روش پاسخ سطح^۳ (RSM) و طراحی مرکب مرکزی^۴ (CCD) استفاده شد، جهت مدل‌سازی فرآیند، پارامترهای عملیاتی مهم از قبیل دانسیته جریان، pH اولیه محیط، غلظت الکتروولت 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 معدنی سازی محتویات آروماتیک محیط مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی

برای شستشوی توری‌های تیتانیمی (Dexmet, USA)، از اسید اگزالیک ۹۸٪ ساخت شرکت سیگما-آلدریج، استفاده شد. سدیم کلراید، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک و کلرید نیکل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ۹۸٪ از شرکت مرک تهیه شدند. نانو ذرات دی اکسید قلع (میانگین اندازه ذرات ۵۰-۲۰ nm، مساحت سطح ویژه $20-100 \text{ m}^2/\text{g}$) از شرکت نوترینو تهیه شدند.

^۱. Electrophoretic deposition

^۲. Response surface methodology

^۴. Central composite design

^۵. Variance analysis

^۶. Statistical regression

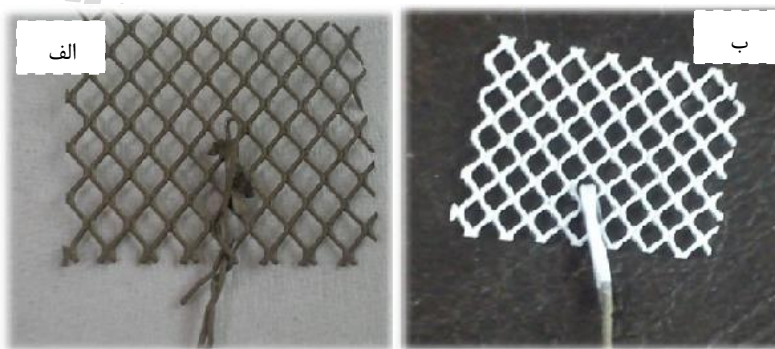
مقاله پذیرفته شده

از رنگزای راکتیو نارنجی-۷ (RO7) با فرمول بسته $(C_{20}H_{17}N_3 Na_2O_{11}S_3)$ ، شماره‌ی ایندکس رنگ^۸ ۱-۸۳-۱۲۲۵ و جرم مولکولی $617/537 \text{ g/mol}$ ساخت شرکت الوان ثابت همدان با خلوص بیش از ۹۹٪ به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد، عامل رنگزا در این ترکیب گروه آزو (-N=N-) متصل به سیستم آروماتیک است. طیف جذبی راکتیو نارنجی ۷ دارای باند اصلی در طول موج 480 nm می‌باشد که مربوط به گروه آزو می‌باشد. پیک جذبی در طول موج‌های پایین‌تر از 340 nm مربوط به انتقالات 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 رنگزا استفاده شد.

۲-۲- روش تهیه الکترودها

تهیه الکترودها $\text{Ti/SnO}_2/\text{Ti}$ nano- شامل مراحل پیش آماده سازی سطح الکترودها، تهیه محلول پوشش دهی، لایه نشانی الکتروفور تیک و حرارت دهی می‌باشد. برای تهیه الکترودها مورد نظر، ابتدا توری‌های تیتانیومی به ابعاد $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ در محلول 10 (W/V) \% اسید اگزالیک طی دو مرحله، جهت زدودن چربی‌ها و آلودگی‌های سطح، به مدت ۱ ساعت در دمای تقریبی 100°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 التراسونیک، توری‌ها توسط استون و آب یون‌زدایی‌شده، شستشو داده می‌شوند.

جهت تهیه محلول مورد نیاز برای ساخت الکترودها $\text{Ti/SnO}_2/\text{Ti}$ نانو ذرات اکسید قلع در حلال اتانول - استون (نسبت ۱:۱) با غلظت $1/5 \text{ mg/mL}$ ، و مقدار کمی $\text{NiCl}_2(\text{II})$ مخلوط و سوسپانسیون حاصل در حمام التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. در هر مورد توری‌های تیتانیومی کاملاً تمیز شده با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفور تیک در محلول تهیه شده پوشش داده می‌شوند. بدین صورت که از توری‌های تیتانیومی به عنوان کاتد آند استفاده شد، ولتاژ 7 V به مدت ۶ دقیقه به الکترودها اعمال شد، طی این زمان، الکترودها 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 500°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 رنگزا استفاده شد. همچنین، الکترودها استیل ضد زنگ به ابعاد $30 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ در تمامی آزمایش‌های این تحقیق به عنوان کاتد برای حذف آلاینده‌ها استفاده گردید. شکل (۱) الکترودهای تیتانیوم و تیتانیم پوشش داده شده با نانو ذرات دی اکسید قلع را نشان می‌دهد.



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

۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

مشاهدات میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی (FE - SEM) از سطح الکترودها به ترتیب توسط دستگاه Hitachi S4160 Cold Field

۷. Reactive Orange 7

۸. Color index

مقاله پذیرفته شده

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 اسپکتروفوتومتر^۱ (Jusco, Japan) بررسی شد. آنالیز مقدار کل کربن آلی (TOC) (Total organic carbon) 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 نرم افزار پارامترهای مورد بررسی و خروجی آن میزان رنگبری می‌باشد. برای بهینه سازی فرآیند، چهار فاکتور pH، غلظت الکترولیت (g/L)، دانسیته 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.

جدول ۱: مقادیر واقعی و کد بندی شده متغیرهای مستقل ورودی برای حذف رنگزای RO7

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

بازده حذف رنگ (CR%) به تغییرات پارامترهای مورد بررسی بستگی دارد، این کمیت‌ها را متغیر وابسته نیز می‌نامند که به عنوان پاسخ^{۱۰} به نرم افزار ارائه شدند. ۳۱ آزمایش توسط نرم افزار طراحی شد که شامل ۲^k آزمایش اصلی (k تعداد پارامترها) (۲^۴=۱۶)، ۲k (۲×۴=۸) آزمایش محوری و ۷ آزمایش تکراری (نقاط مرکزی) برای در نظر گرفتن خطای سیستم بودند. مقادیر کد بندی شده برای محاسبات آماری بر اساس رابطه (۱) بدست آمده‌اند.

$$x_j = \frac{X_j - X_0}{\partial X} \quad (1)$$

x_j مقدار کد بندی شده متغیر مستقل زام، X_j مقدار واقعی متغیر مستقل زام، X₀ مقدار X_j در نقطه مرکزی و δx مقدار تغییر هر مرحله می‌باشد.

۲-۵- روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا، محلولی با غلظت مشخص از رنگزا (۶۰ میلی گرم 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 سدیم هیدروکسید به منظور تنظیم pH و NaCl به عنوان الکترولیت استفاده شد. لازم به ذکر است که در مورد هر آزمایش، مقادیر pH، دانسیته جریان و غلظت الکترولیت در هر آزمایش مطابق با مقادیر ارائه شده توسط RSM تنظیم شدند (جدول (۲)). در زمان‌های الکترولیز ذکر شده در جدول (۲) نمونه برداری انجام شد. سپس به منظور تعیین بازدهی فرآیند با اندازه‌گیری جذب اولیه (A₀) و در هر زمان محلول (A_i)، در طول موج

^۱.Spectrophotometer

^{۱۰}. Response

مقاله پذیرفته شده

بیشینه در ناحیه مرئی و تبدیل مقادیر جذب به غلظت با استفاده از نمودار کالیبراسیون، می توان بازده حذف رنگ (رابطه (۲)) را بدست آورد. در رابطه (۲)، X بیانگر بازده حذف است.

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

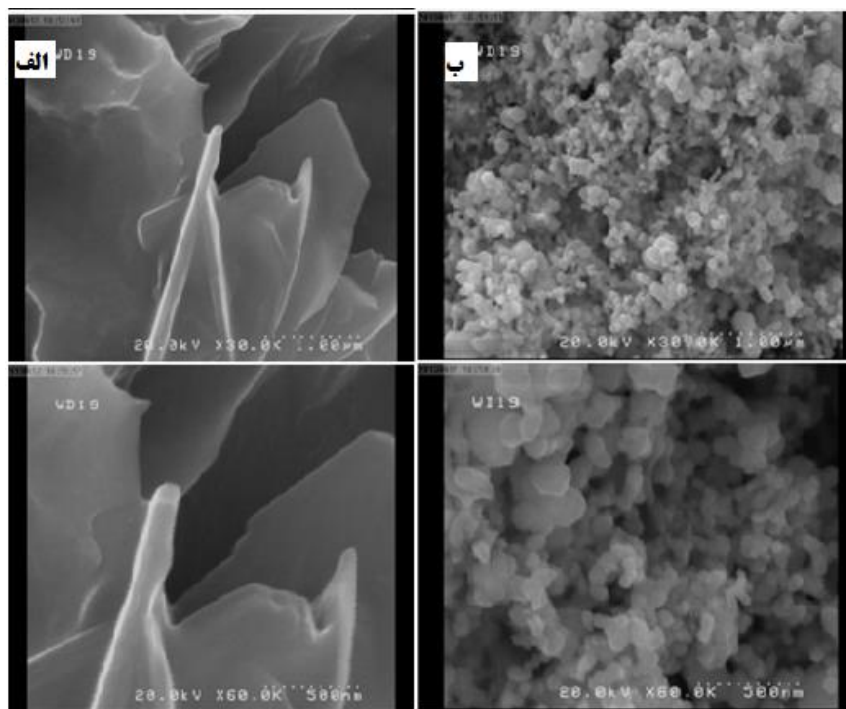
جدول ۲: ماتریس طراحی آزمایشات CCD و پاسخهای مربوطه برای حذف رنگزای RO7 با فرآیند الکترولیز

شماره آزمایش	pH اولیه	دانسیته جریان (mA/cm ²)	غلظت کلرید سدیم (g/L)	زمان (دقیقه)	CR% مشاهده شده	پیش بینی شده
۱	-۱	-۱	-۱	۱	۵۸/۵۳	۵۶/۷۶
۲	-۱	۱	۱	۱	۷۰/۰۸	۷۱/۳۹
۳	-۱	۱	-۱	۱	۶۲/۷۱	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

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - مورفولوژی الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات دی اکسید قلع

در شکل (۲) تصاویر FE-SEM سطح زیر الکتروود تیتانیوم و الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات دی اکسید قلع آورده شده است. از مقایسه تصاویر مشخص است که لایه نشانی به طور کامل صورت گرفته است و آند کاملاً جدید ساخته شده است. همچنین از تصاویر واضح و روشن است که نانو ذرات دی اکسید قلع به طور یکنواخت سطح تیتانیوم را پوشش داده‌اند و یک سطح متخلخل و فعال برای واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد کرده‌اند [۱۵].



شکل (۲): تصاویر FE-SEM الکتروود الف) تیتانیوم (Ti)، ب) nano- SnO₂/Ti

۳-۲- آنالیز مدل پیشنهادی برای حذف رنگزای RO7

برای دستیابی به شرایط بهینه برای حذف رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکترولیز، طراحی آزمایش به عنوان تابعی از پارامترهای اصلی انجام شد.

رفتار سیستم را می‌توان با استفاده از معادله مرتبه دوم^{۱۱} توضیح داد (معادله (۳)). در این رابطه x_i و x_j متغیرهای مستقل، b_0

^{۱۱}. Quadratic

مقاله پذیرفته شده

ضریب ثابت، b_i ، b_{ij} و b_{ijk} به ترتیب ضرایب خطی^{۱۲}، مرتبه دوم و جملات بر هم کنش^{۱۳} هستند.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i^2 + \sum b_{ijk} x_i x_j$$
 (۳)

نتایج آزمایشگاهی و پیش بینی شده برای تصفیه پساب حاوی رنگزای RO7 در جدول (۲) آورده شده است. بر اساس این نتایج، می توان یک مدل مرتبه دوم برای فرآیند، بر اساس فاکتورهای کد بندی شده ارائه و به صورت معادله چند جمله ای درجه دوم (۴) بیان کرد.

$$x_3^2 - 2/6215x_2^2 - 2/4652x_1^2 - 0/5590x_4 - 9/6912x_3 + 2/8013x_2 + 5/5171x_1 + 13/0712 - 42/7571Y =$$

$$x_2x_4 - 0/2231x_2x_3 + 0/53316x_1x_4 + 4/5156x_1x_3 - 1/5056x_1x_2 - 1/5969x_4^2 + 0/8465$$

$$x_3x_4 \quad 1/1344$$

برای بررسی درستی مدل، اهمیت و دقت آن، آنالیز واریانس^{۱۴} (ANOVA) انجام شد و نتایج حاصل برای رنگزای RO7 در جدول (۳) ارائه شد. اهمیت آماری مدل های برازش درجه دوم با استفاده از تست نسبت واریانس فیشر^{۱۵} (F-test)، آزمون عدم انطباق^{۱۶} (LOF)، ضرایب برازش^{۱۷} و ضرایب همبستگی تعدیل یافته^{۱۸} بین مقادیر آزمایشگاهی و پیش بینی شده (R^2_{Adj} , R^2) تعیین می شود.

جدول ۳: آنالیز واریانس مدل مرتبه دوم 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				

نتایج ارائه شده در جدول ها نشان می دهد، مقادیر F-value برای برازش مدل ها بزرگ تر از ۲/۳۵ و P-value کمتر از ۰/۰۵ می باشند که تایید می کنند مدل ارائه شده می تواند به خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش بینی نمایند. پارامتر دیگری که برای ارزیابی مدل مورد استفاده قرار می گیرد، تست عدم انطباق (LOF) می باشد، این تست در صورتی معنی دار است که مقدار F-value تست عدم انطباق کمتر از ۲/۳۵ یا P-value مربوطه بزرگ تر از ۰/۰۵ (در سطح معنی دار ۰/۰۵) باشد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول برای حذف رنگزای RO7 تست عدم انطباق معنی دار نمی باشد، که نشان می دهد 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٪ می باشند. مقادیر بالای ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل یافته نشان می دهند که مدل انطباق بسیار خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد و در فرآیند الکترولیز ۹۸/۷۷٪ تغییرات حذف رنگ با داده های آزمایشگاهی توضیح داده می شود. علاوه بر معیارهای ذکر شده برای ارزیابی دقت مدل ها، اختلاف بین پاسخ های پیش

^{۱۲}. Linear coefficient

^{۱۳}. Interaction terms

^{۱۴}. Analysis of variance

^{۱۵}. Fisher's variance ratio test

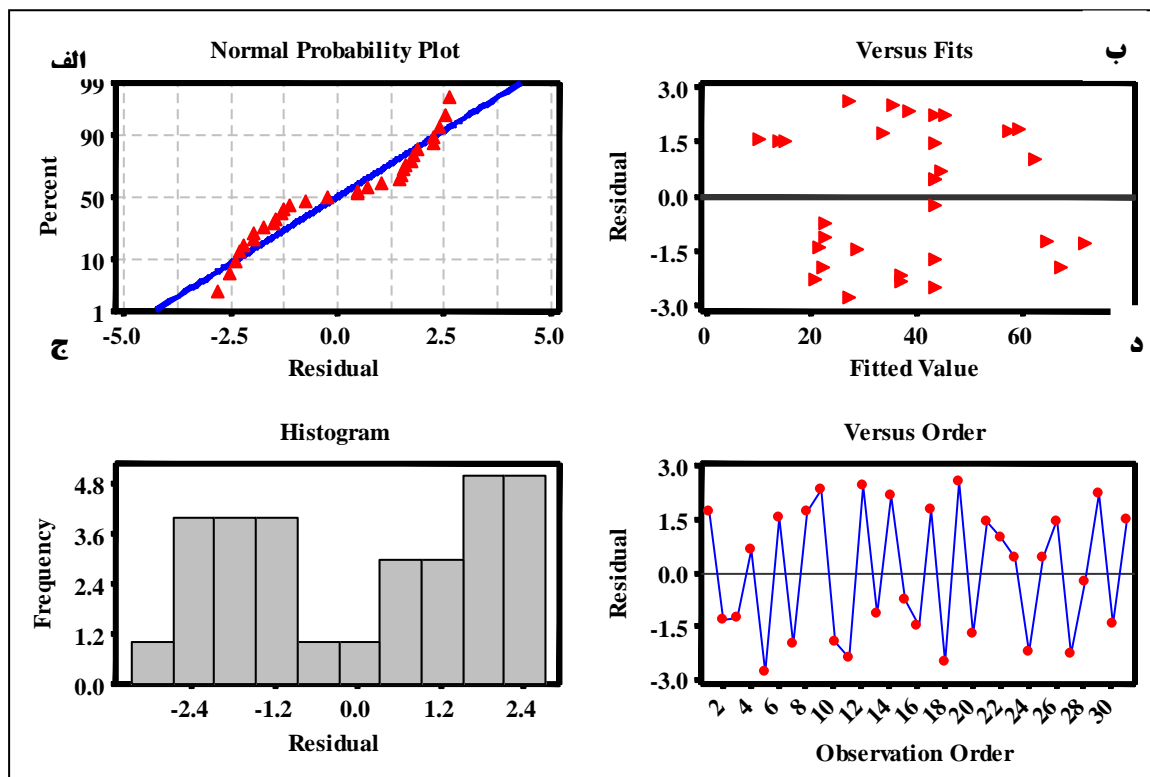
^{۱۶}. Lack of fit

^{۱۷}. Coefficient of determination

^{۱۸}. Adjusted coefficient of determination

مقاله پذیرفته شده

بینی شده و تجربی (باقیمانده ها) برای بررسی دقت مدل‌ها از لحاظ گرافیکی استفاده شده است. باقیمانده ها به عنوان تغییرات توضیح داده نشده توسط مدل در نظر گرفته می‌شوند [۱۶-۱۸]. نمودارهای باقیمانده برای ارزیابی توزیع نرمال باقیمانده ها در شکل (۳) آورده شده است. نقاط در نمودار نرمال باقیمانده ها خط راستی تشکیل داده‌اند و در نمودار باقیمانده ها نسبت به مقادیر منطبق شده الگوی تصادفی از باقیمانده ها در هر دو سمت خط صفر ایجاد کرده‌اند که تایید می‌کنند باقیمانده ها به صورت نرمال توزیع شده‌اند. همچنین، نمودار نشان می‌دهد باقیمانده ها در محدوده خط مرکزی به صورت الگوی تصادفی تغییر می‌کنند.



شکل (۳): نمودار باقیمانده ها برای حذف رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکترولیز

به منظور تعیین اهمیت و اثر ترم‌های موجود در مدل‌های ارائه شده از مقادیر توزیع تست t-Students و مقادیر P-value مربوط به آنها در جدول (۴) استفاده شده است. مقادیر t-value بزرگ‌تر و یا P-value کوچک‌تر برای هر جمله (ضریب) مدل بدین معنی است که پارامتر مربوطه یا برهمکنش پارامترها 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.

$$X_3^2 \ 2/6215X_2^2 - 2/4652X_4 - 9/6912X_3 + 2/8013X_1 + 13/0712 - 42/7571Y = \quad (5)$$

$$X_1X_4 \ 4/5156X_1X_3 - 1/5056X_1X_2 - 1/5969 +$$

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

Coefficient	Parameter estimate	Standard error	t - value	P-value
b ₀	۴۲/۷۵۷۱	۰/۹۴۵۱	۴۵/۲۴۱	۰/۰۰۰
b _۱	-۱۳/۰۷۱۲	۰/۵۱۰۴	-۲۵/۶۰۹	۰/۰۰۰
b _۲ (I (mA/cm ²))	۵/۵۱۷۱	۰/۵۱۰۴	۱۰/۸۰۹	۰/۰۰۰

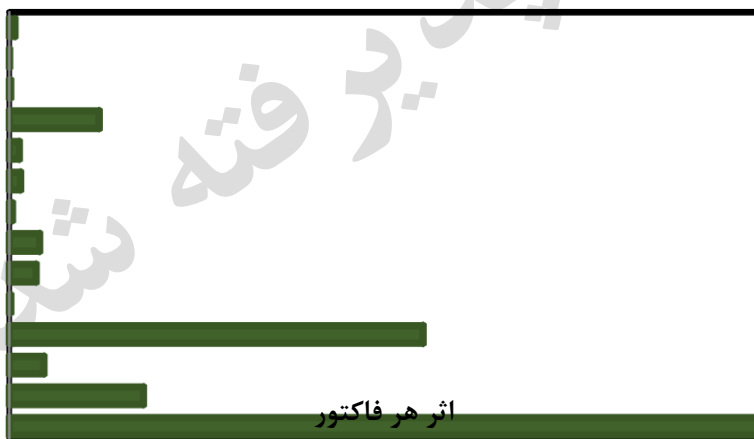
مقاله پذیرفته شده

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

همچنین معنی دار بودن هر فاکتور را می توان از طریق محاسبه درصد اثر هر ضریب روی پاسخ محاسبه کرد که به عنوان نمودار پارتو^{۱۹} شناخته شده است. درصد اثر هر فاکتور (Pi) را می توان با استفاده از فرمول (۶) محاسبه کرد.

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

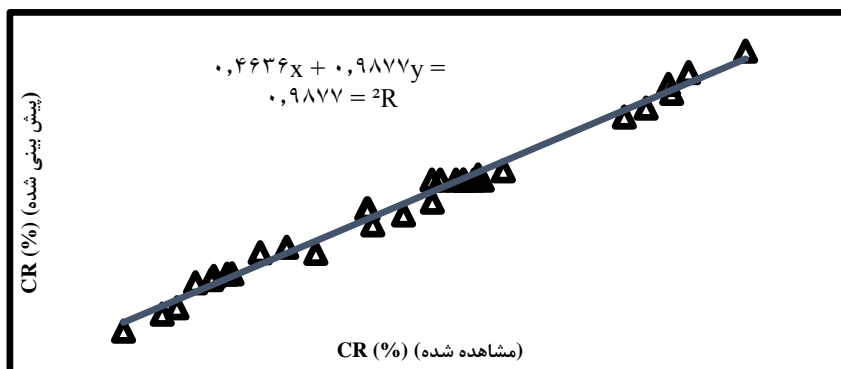
نمودار پارتو برای فرآیند الکترولیز در شکل (۴) آورده شده است.



شکل (۴): نمودار پارتو برای حذف رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکترولیز

همانطور که از شکل (۴) مشخص است فاکتورهای pH (۴۹/۶۸)، زمان (۲۷/۳۱)، دانسیته جریان (۸/۸۵) و pH × زمان (۵/۹۲) تأثیر گذارترین پارامترها روی حذف رنگزای RO7 می باشند. مقادیر واقعی و پیش بینی شده از متغیر پاسخ (بازده حذف رنگ) برای فرآیند در شکل (۴) آورده شده است مقادیر بالای R² به این معنی است که نتایج آزمایشگاهی توافق خوبی با نتایج پیش بینی شده دارند [۱۹].

^{۱۹}. Pareto plot

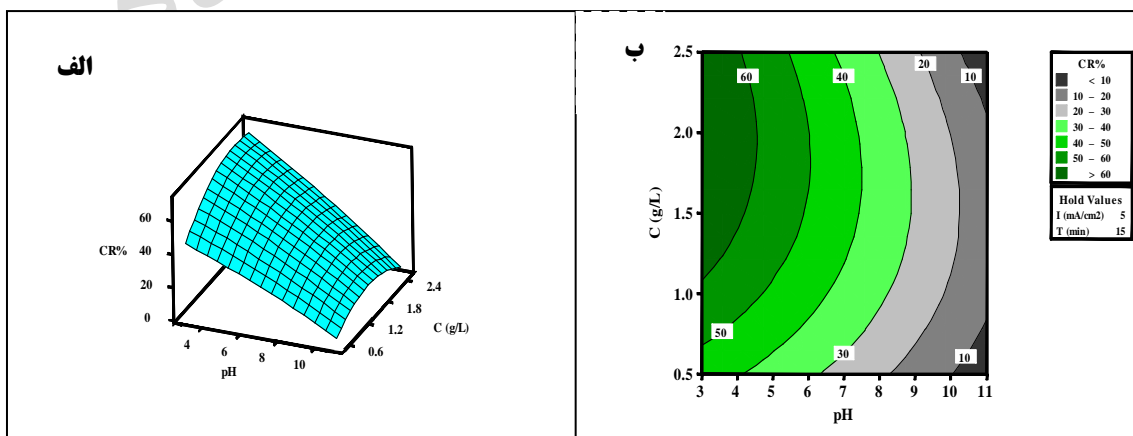


شکل (۵): مقادیر آزمایشگاهی متغیر پاسخ نسبت به مقادیر پیش بینی شده آن برای حذف رنگزای RO7

۳-۳- اثر پارامترهای عملیاتی روی حذف رنگزای RO7

از نتایج ارائه شده در جدول (۴) در مدل پیشنهادی مربوط به حذف رنگزای RO7 مشخص است، که تمام جملات خطی، ترم‌های توان دوم به جزء ترم x^2 و y^2 و برهم کنشی جمله‌ی های مربوط به برهم کنش pH - غلظت الکترولیت و pH - زمان و pH - دانسیته جریان مقدار P-value کمتر از ۰/۰۵ دارند، یعنی در سطح ۰/۹۵ معنی دار می‌باشند.

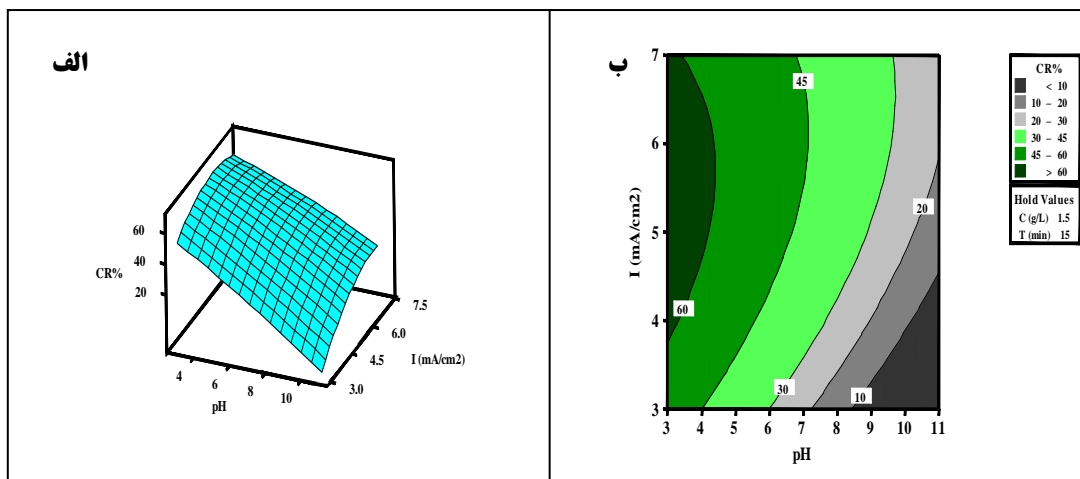
بر هم کنش غلظت الکترولیت و pH بر روی بازده حذف رنگزا در شکل (۶) نشان داده شده است. در حالی که دانسیته جریان در ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان واکنش در ۱۵ دقیقه ثابت نگه داشته شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با کاهش pH حذف رنگ با سرعت بیشتری انجام می‌شود. که به دلیل تبدیل هیپوکلریت به اسید هیپوکلریک می‌باشد که قدرت اکسیدکنندگی بیشتری دارد. همچنین افزایش غلظت الکترولیت منجر به افزایش راندمان حذف رنگزا می‌گردد که به علت افزایش مقدار OCI^- و $HOCI$ تولیدی در طی واکنش‌ها است. OCI^- گونه غالب در pH های طبیعی بوده و یک اکسنده قوی برای رنگبری می‌باشد (واکنش‌های (۷) تا (۱۰)) [۲۰، ۲۱].



شکل (۶): نمودارهای سه بعدی (الف) پاسخ سطحی و (ب) دو بعدی درصد حذف رنگ برحسب غلظت الکترولیت و pH اولیه محلول

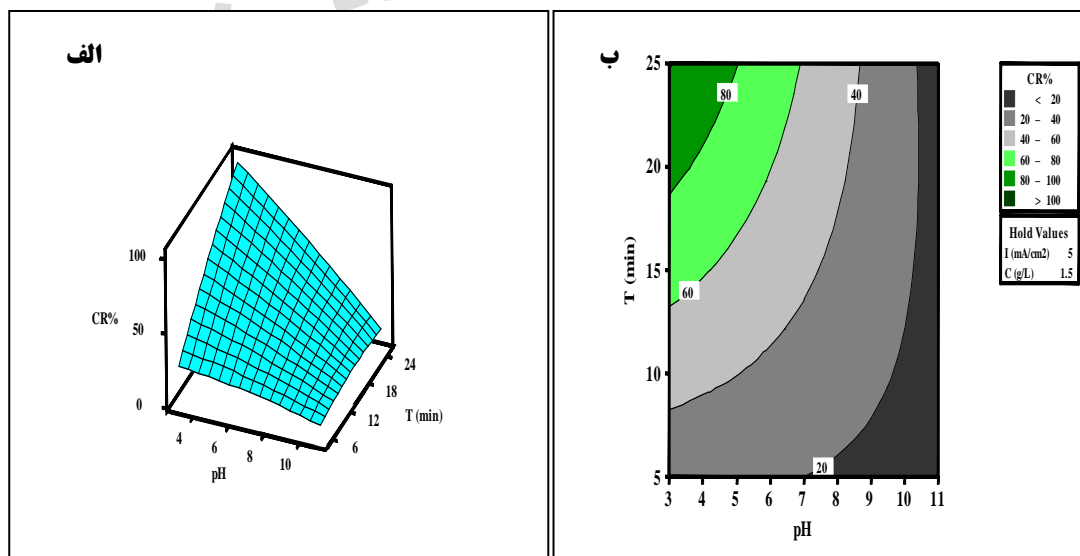
مقاله پذیرفته شده

در شکل (۷) اثر برهمکنش دو فاکتور دانسیته جریان و pH روی بازده حذف رنگزا RO7 در غلظت الکترولیت ۱/۵ گرم بر لیتر و زمان واکنش ۱۵ دقیقه نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان اعمالی و کاهش pH حذف رنگ با سرعت بیشتری انجام می‌شود، که دلیل آن ناشی از تولید مقادیر بیشتری از اکسندها با افزایش دانسیته جریان و تبدیل هیپوکلریت به اسید هیپوکلریک با کاهش pH می‌باشد. در واقع، حذف الکتروشیمیایی رنگزا با استفاده از آند nano-SnO₂/Ti از طریق دو مکانیسم مستقیم و غیر مستقیم صورت گیرد. در مکانیسم مستقیم رنگزا در تماس با سطح آند قرار می‌گیرد و در مکانیسم غیر مستقیم رنگزا از طریق اکسندهایی از قبیل رادیکال هیدروکسیل که در سطح آند تولید می‌شوند اکسید می‌گردد [۲۲-۲۴].



شکل (۷): نمودارهای سه بعدی (الف) پاسخ سطحی و (ب) دو بعدی درصد حذف رنگ برحسب دانسیته جریان و pH اولیه محلول

در شکل (۸) تأثیر برهمکنش pH و زمان واکنش در دانسیته جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و غلظت الکترولیت ۱/۵ گرم بر لیتر آورده شده است. میزان حذف رنگزا با افزایش زمان واکنش در تمامی pH ها به دلیل تولید مقادیر بیشتری از رادیکال‌های هیدروکسیل و ترکیبات اکسندها افزایش می‌یابد. همچنین از شکل مشخص است که کاهش pH منجر به افزایش رنگبری می‌شود.



شکل (۸): نمودارهای سه بعدی (الف) پاسخ سطحی و (ب) دو بعدی درصد حذف رنگ برحسب زمان واکنش و pH اولیه محلول

۳-۴- تعیین شرایط بهینه برای حذف رنگزای RO7

هدف اصلی از طراحی آزمایش و بهینه سازی دستیابی به مقادیر بهینه متغیرها برای رنگبری پساب می باشد. نتایج بهینه سازی در جدول (۵) آورده شده است. برای تایید نتیجه حاصل از پیش بینی مدل، آزمایشی در شرایط بهینه انجام شد. نتیجه آزمایش ، تطابق خوبی با مقدار حذف رنگزای پیش بینی شده توسط مدل در شرایط بهینه دارد.

جدول (۵) مقادیر بهینه پارامترها و متغیر پاسخ در شرایط بهینه حذف رنگزای RO7

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

۳-۵- میزان معدنی شدن رنگزا با استفاده از فرآیند الکترولیز

جهت بررسی میزان معدنی شدن رنگزای RO7 ، میزان کل کربن آلی (TOC) نمونه قبل و بعد از تصفیه در شرایط بهینه اندازه گیری شد. میزان حذف TOC ۳۳/۲٪ بدست آمد. علت بازدهی کمتر میزان معدنی شدن نسبت به رنگبری می تواند به دلیل مقاومت ترکیبات آلی در برابر شکسته شدن و همچنین تولید مولکول های آلی کوچک تری باشد که تحت شرایط اکسیداسیون به طور کامل معدنی نمی شوند. بعبارت دیگر، فرآیند رنگبری مربوط به شکسته شدن پیوندهای آزو در ساختار مولکول های رنگزا می باشد. در حالی که میزان معدنی شدن پساب مربوط به تخریب حلقه های آروماتیک موجود در ساختار رنگزا می باشد [۲۵].

۴- نتیجه گیری

هدف از این تحقیق، ساخت الکتروود تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید قلع (nano-SnO₂/Ti) و استفاده از آن جهت رنگبری، تخریب حلقه های آروماتیک و معدنی سازی رنگزای RO7 در قالب فرآیند الکترولیز می باشد. طراحی آزمایش ها، توسط یک روش آماری پاسخ سطح به نام طراحی مرکب مرکزی صورت پذیرفت و در همین راستا مدل سازی فرآیند و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی به انجام رسید. به طور خلاصه می توان نتایج زیر را ارائه داد:

- استفاده از نانو ذرات اکسید قلع برای اصلاح سطح تیتانیوم با روش الکتروفورتیک منجر به تولید لایه های یکنواخت از نانو ذرات روی سطح تیتانیوم و افزایش کارایی آن برای حذف رنگزا شد.
- روش پاسخ سطح جهت شبیه سازی فرآیند یک روش کارآمد می باشد و معادله ی مرتبه ی دوم پیشنهادی به خوبی قادر به مدل کردن داده های تجربی می باشد.
- در مدل ریاضی پیشنهادی برای حذف رنگزای RO7 با استفاده از فرآیند الکترولیز تمام جملات خطی، توان دوم به جزء ^۲(زمان) و برهم کنشی جمله ی های مربوط به برهم کنش pH - غلظت الکترولیت، pH - زمان و pH - دانسیته جریان در عملکرد مدل نقش مهمی ایفا می کنند.
- شرایط بهینه پیشنهاد شده برای حذف محلول هایی شامل ۶۰ میلی گرم بر لیتر از رنگزای RO7 عبارت است از pH اولیه ۴/۴، غلظت الکترولیت ۱/۵ گرم بر لیتر، دانسیته جریان ۵/۵۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان واکنش ۲۵ دقیقه.

• در شرایط بهینه، میزان معدنی شدن رنگزا بررسی شد، میزان حذف TOC ۳۳/۲٪ بدست آمد.

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.
- [۷] ع. غلامی، آکرادی، س، ه، بهرامی، م، آرامی، ا، پژوتن، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا توسط الکتروود اصلاح شده با نانوذرات دیاکسیدتیتانیوم-اکسیدگرافن و بهینه سازی به روش رویه پاسخ، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۶) ۱۱، ۱۸۷ - ۲۰۲.
- [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.
- [۱۰] ف، نبی زاده چپانه، ج، بصیری پارسا، حذف ماده رنگزای آزو با استفاده از آندهای MWCNTs/Ti و MWCNTs/Ti₂O₃، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری 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.