

Effective Removal of Acid Blue 113 Dye from Industrial Effluents Using Natural Coagulant and Fe_3O_4/MnO_2 in Coagulation/Ozonation Combined Treatment System

Seyed Mehdi Pourmoheb Hosseini, Naz Chaibakhsh*

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, P.O.Box: 41996-13776, Rasht, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 13-09-2021

Accepted: 18-12-2021

Available online: 11-12-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.4.0

Keywords:

Mucilage

Acid Blue 113

Wastewater treatment

Coagulation

Catalytic ozonation

ABSTRACT

*In this study, the combined treatment method of coagulation with natural coagulant and catalytic ozonation was used to remove Acid Blue 113 dye from the dye solution. In the first stage, the mucilage extracted from the Balangu (*Lallemantia royleana*) plant seeds was used to pre-treat the dye-containing solution. In the second stage, catalytic ozonation with Fe_3O_4/MnO_2 nanocatalyst was used to completely remove the dye. Response surface methodology with Box-Benken design was used to analyze and optimize the parameters of both processes. Maximum dye removal by the coagulation-flocculation process was 56%, which was obtained in the optimal conditions of pH 5.2, 20 min, and a coagulant amount of 100 ppm. In the catalytic ozonation process at pH 3.5, 18 mg of the nanocomposite, 0.2 $g.L^{-1}.h^{-1}$ of ozone, and 12 min, almost complete removal of dye was achieved. The results indicate that the combined treatment method performs excellent dye removal and can also be used to remove other organic pollutants from industrial effluents.*

*Corresponding author: nchaibakhsh@guilan.ac.ir





حذف موثر رنگ اسید آبی ۱۱۳ از پساب‌های صنعتی با استفاده از منعقدکننده طبیعی و Fe_3O_4/MnO_2 در سیستم تصفیه ترکیبی انعقاد / ازن زنی کاتالیزوری

سید مهدی پورمحب حسینی^۱، ناز چائی بخش لنگرودی^{۲*}

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

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

چکیده

در این مطالعه، از روش تصفیه ترکیبی انعقاد با منعقدکننده طبیعی و ازن زنی کاتالیزوری برای حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ از محلول رنگی استفاده شد. در مرحله اول، موسیلاژ حاصل از بذر گیاه بالنگو برای پیش تصفیه محلول حاوی رنگ مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله دوم برای حذف کامل رنگ از روش ازن زنی کاتالیزوری با نانوکاتالیزور Fe_3O_4/MnO_2 استفاده شد. برای آنالیز و بهینه سازی پارامترهای هر دو فرآیند از روش سطح پاسخ با طراحی آزمایش باکس-بنکن استفاده شد. بیشینه حذف رنگ با روش انعقاد-لخته سازی ۵۶ درصد بود که در شرایط بهینه pH برابر با ۵٫۲، زمان ۲۰ دقیقه و مقدار 100 ppm منعقدکننده به دست آمد. در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در pH ۵٫۳، ۱۸ میلی گرم نانوکامپوزیت، $0.2 \text{ g.L}^{-1}.h^{-1}$ ازن و ۱۲ دقیقه حذف تقریباً کامل رنگ به دست آمد. نتایج نشان می دهد که روش تصفیه ترکیبی عملکرد بسیار خوبی را در حذف رنگ نشان می دهد و می تواند جهت حذف سایر آلاینده های آلی از پساب های صنعتی نیز مورد استفاده قرار گیرد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۶/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۹/۲۷

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۹/۲۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.4.0

واژه های کلیدی:

موسیلاژ

اسید آبی ۱۱۳

تصفیه پساب

انعقاد

ازن زنی کاتالیزوری



۱- مقدمه

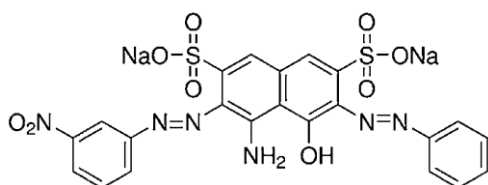
افزایش جمعیت در کنار گسترش فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی سبب افزایش تقاضا برای منابع آب شده است. برای اطمینان از تأمین آب کافی، از طریق تصفیه و احیای مجدد فاضلاب تلاش زیادی لازم است. همچنین پساب صنایع تولید کننده رنگ مانند پارچه، لاستیک، چرم، کاغذ، پلاستیک، چاپ، مواد آرایشی و معدنی از مهم‌ترین دغدغه‌های زیست‌محیطی به شمار می‌رود [۱]. رنگ‌های مصنوعی با ساختارهای آروماتیکی پیچیده در برابر تصفیه زیستی مقاوم هستند [۲، ۳]. افزون بر این، پساب‌های رنگی تصفیه نشده علاوه بر اثرات جهش‌زا، سرطان‌زا و سمی، به دلیل کاهش نفوذ نور، برای زندگی آبیان نیز تهدید به شمار می‌روند [۴].

روش‌های زیادی جهت حذف رنگ از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است ولی انتخاب بهترین روش تصفیه پساب بستگی به اهداف نهایی و نوع پساب دارد. با توجه به این نکته، روش‌های کم هزینه، قوی و کارآمدتر برای تصفیه پساب بدون ایجاد خطر برای سلامتی انسان یا طلمه به محیط‌زیست مورد نیاز است. روش انعقاد با منعقد کننده طبیعی یکی از روش‌های ارزان و کارآمد در زمینه حذف رنگ به شمار می‌رود [۵]. در این تحقیق از سیستم ترکیبی انعقاد با منعقد کننده طبیعی و ازن‌زنی کاتالیزوری استفاده شده است. در مرحله انعقاد، از موسیلاژ بذر بالنگو (*Lallemantia royleana*) به عنوان یک منعقد کننده طبیعی استفاده شده است. تحقیقات بسیار کمی در مورد استفاده از بذر این گیاه که بومی ایران نیز هست به عنوان منعقد کننده وجود دارد [۶]. از برجسته‌ترین خصوصیات منعقد کننده‌ها می‌توان به داشتن زنجیره‌های بلند آنان اشاره کرد. این زنجیره‌ها پیرامون ترکیبات منعقد شده را فراگرفته و سبب ته‌نشینی بهتر آنان می‌شوند. موسیلاژ بذر بالنگو به دلیل اینکه دارای زنجیره طولانی و همچنین وزن مولکولی بسیار بالا در حدود $(3,65 \times 10^6)$ است می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب در فرآیند انعقاد استفاده شود [۷، ۸]. استفاده از منعقد کننده گیاهی به دلیل مزیت‌هایی همچون ارزان بودن و عدم تولید محصولات میانی و سمی می‌تواند در زمره روش‌های مناسب برای تصفیه پساب‌های صنعتی محسوب شود [۹]. در مرحله دوم تصفیه برای حذف کامل رنگ، از روش ازن‌زنی فتوکاتالیزوری استفاده شده است. این روش، یک روش اکسید شدن پیشرفته است. ترکیب ازن و کاتالیزور ناهمگن باعث ایجاد اثر هم افزایی و تولید انواع مختلف گونه‌های اکسیژن واکنش دهنده نظیر رادیکال‌های یون ازونید، رادیکال اکسیژن تک، رادیکال‌های یون سوپراکسید، هیدروژن پراکسید و حفره‌های اکسید کننده در نوار هدایت کاتالیزور می‌شود [۱۰]. کاتالیزورهای معمول برای فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری شامل اکسیدهای فلزی یا کامپوزیتی از این اکسیدها هستند. استفاده از یک کاتالیزور مناسب

کارآیی فرآیند ازن‌زنی را افزایش می‌دهد [۱۱]. در این تحقیق، از منگنز اکسید به عنوان کاتالیزور ازن‌زنی استفاده شده است. این ماده هم به طور فراوانی در طبیعت وجود دارد و هم سنتز آن ساده است [۱۲]. به علاوه، کاتالیزور موثری برای فرآیند ازن‌زنی است. با این حال، در کاربردهای صنعتی جداسازی آن از محیط واکنش مشکل است. برای جداسازی بهتر این کاتالیزور و کاربرد صنعتی آن و همچنین افزایش کارآیی آن از کامپوزیت این ماده با مگنتیت استفاده شده است [۱۳]. نانوکامپوزیت حاوی مگنتیت به آسانی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جدا می‌شود [۱۴].

هدف از این تحقیق، حذف رنگ سخت تجزیه‌پذیر اسید آبی ۱۱۳ به عنوان رنگ مدل با استفاده از سیستم ترکیبی دو مرحله‌ای انعقاد با موسیلاژ بذر بالنگو و ازن‌زنی کاتالیزوری با نانوکامپوزیت Fe_3O_4/MnO_2 به عنوان کاتالیزور است. اسید آبی ۱۱۳ (AB113) از نوع رنگ‌های آنیونی دی آزو و دارای خاصیت اسیدی است. این رنگ در صنایع نساجی برای رنگ کردن انواع پارچه و همچنین در صنایع چرم و چوب استفاده می‌شود [۱۵، ۱۶]. ساختار رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این مقاله، برای اولین بار حذف رنگ سخت تجزیه‌پذیر اسید آبی ۱۱۳ از محلول آبی با استفاده از سیستم ترکیبی انعقاد با منعقد کننده طبیعی و ازن‌زنی کاتالیزوری گزارش شده است. همچنین اثر عوامل موثر بر هر مرحله از تصفیه به طور مجزا توسط روش بهینه‌سازی سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار می‌گیرد. این روش، یک روش آماری کارآمد و مقرون به صرفه برای بررسی عوامل مختلف بر روی فرآیند تصفیه است. از مزایای این روش می‌توان نیاز به زمان کمتر برای انجام آزمایشات، تعداد آزمایشات کمتر و در نتیجه کاهش هزینه و همچنین امکان مطالعه اثرات متقابل عوامل مختلف بر بازده واکنش را نام برد [۱۷، ۱۸].



شکل ۱: ساختار اسید آبی ۱۱۳.

Figure 1: Structure of Acid Blue 113.

۲- بخش تجربی

۱-۲ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

بذر گیاه بالنگو از بازار محلی خریداری شد. سولفات آهن هفت آبه $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ، کلرید سدیم، پرمنگنات پتاسیم، سود و اسید هیدروکلریک که از نمایندگی شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری شدند. دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق شامل طیف‌سنج آلفا-بروکر برای طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، دستگاه TESCAN MIRA-3 FEG برای تهیه تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FESEM) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDX)، پراش‌سنج فیلیپس ۱۸۳۰ برای آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه ازن ژنراتور (آریا پاک، ایران) بودند.

۲-۲ تهیه موسیلاژ

ابتدا بذرهای گیاه بالنگو مورد شستشو قرار گرفته و سپس خشک شدند. بذرهای آسیاب شده و در محلول NaCl ۲ درصد خیسانده شده و در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۱۵ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شدند تا موسیلاژ با گرانی زیاد و چسبناک به دست آید. نمک ظرفیت نگهداری آب موسیلاژ را کاهش می‌دهد و باعث استخراج آسان‌تر موسیلاژ از بذر می‌شود [۱۹].

۳-۲ سنتز نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$

ابتدا ۰.۵۵۶ گرم سولفات آهن هفت آبه $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و ۱ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شدند [۲۰]. در سنتز نانوذرات، PVP به عنوان پایدارکننده سطح، بهبوددهنده رشد و پخش‌کننده نانوذرات عمل می‌کند [۲۱]. پس از آن، این محلول به ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر شامل ۰.۱۶ گرم سود اضافه شد و تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. پس از ظاهر شدن سوسپانسیون سبز رنگ، ۱۰ میلی‌لیتر پرمنگنات پتاسیم ۰.۲ مولار به مخلوط مایع اضافه شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد [۲۲]. پس از این مراحل، رسوب با یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شده و با آب دیونیزه و اتانل شسته شد. در نهایت، رسوب در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد.

۴-۲ فرآیند انعقاد - لخته‌سازی با منعقدکننده طبیعی

یک محلول حاوی ۲۵ میلی‌گرم در لیتر از رنگ اسید آبی ۱۱۳ با حل کردن آن در آب مقطر به دست آمد. pH محلول مطابق با طراحی آزمایش با استفاده از pH متر و با افزودن محلول‌های ۰.۵ مولار HCl یا NaOH تنظیم شد. ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ آماده شده در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری دستگاه جار تست ریخته شد. غلظت‌های مختلف موسیلاژ مطابق طراحی آزمایشات به مخلوط اضافه شد. محلول به

آرامی با دور هم‌زن ۳۰ دور در دقیقه و زمان‌های مختلف مطابق طراحی آزمایشات هم‌زده شد. سپس مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه بدون هم‌زدن جهت ته‌نشینی ثابت نگهداری شد. محلول رویی پس از ته‌نشینی با سانتریفوژ با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شد و سپس با استفاده از دستگاه طیف‌سنج میزان حذف رنگ اندازه‌گیری شد.

۵-۲ فرآیند اکسید شدن با ازن‌زی کاتالیزوری

پس از مرحله انعقاد-لخته‌سازی، محلول پیش تصفیه شده در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. مقادیر مختلف نانوکاتالیزور مطابق طراحی آزمایشات به محلول اضافه شد و محلول در زمان‌های مختلف تحت ازن‌زی با دستگاه ازن ژنراتور با جریان ازن ۰.۲ گرم بر لیتر بر ساعت قرار گرفت. پس از اتمام ازن‌زی، ذرات نانوکاتالیزور توسط سانتریفوژ جدا سازی شدند. میزان حذف رنگ محلول رویی با طیف‌سنج بررسی شد.

۶-۲ اندازه‌گیری حذف رنگ

جذب رنگ قبل و بعد از تصفیه در طول موج بیشینه رنگ (۶۵۸ نانومتر) توسط دستگاه طیف‌سنج مدل (Shimadzu UV/Vis spectrophotometer, UV-3600) اندازه‌گیری شد.

$$(1) \quad \text{حذف رنگ (\%)} = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100$$

Abs₀ جذب نمونه قبل از انجام تصفیه و Abs جذب نمونه بعد از انجام تصفیه است.

۷-۲ مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف رنگ

برای مدل‌سازی و حذف بهینه رنگ از روش سطح پاسخ با طراحی باکس-بنکن (BBD) استفاده گردید. برای فرآیند انعقاد-لخته‌سازی، سه متغیر مستقل شامل مقدار منعقد کننده، pH و زمان تماس در سه سطح در محدوده ۱۰۰ تا ۶۰۰ ppm مقدار منعقد کننده، زمان تماس ۱۰ تا ۴۵ دقیقه و pH ۶.۵-۲.۵ مورد بررسی قرار گرفتند. برای فرآیند اکسیداسیون با ازن‌زی کاتالیزوری، سه متغیر مستقل شامل مقدار کاتالیزور، pH و زمان تماس در سه سطح در محدوده ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم مقدار کاتالیزور، زمان تماس ۲ تا ۱۲ دقیقه و pH ۹-۲ مورد بررسی قرار گرفتند. محدوده پارامترها براساس آزمایشات اولیه انتخاب شدند. داده‌های تجربی به مدل‌های مختلف مانند خطی، درجه اول و درجه دوم منطبق شد. برای مدل‌سازی و آنالیز داده‌ها از آنالیز واریانس با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۱۳ استفاده شد. بهینه‌سازی فرآیند با استفاده از تابع مطلوبیت و با همین نرم‌افزار انجام گرفت.

اسید کربوکسیلیک اشاره دارد. پیک‌های جذبی در محدوده $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاشات کششی C-H است که می‌تواند شامل CH_3 ، CH_2 و CH باشد [۲۳]. پیک مشاهده شده در محدوده 1731 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O است که به دلیل وجود گروه استیل در ساختار اسید اورونیک است. پیک در 1279 cm^{-1} متعلق به ارتعاش C-O گروه‌های استیل در موسیلاژ است [۲۴]. پیک جذبی در 1070 cm^{-1} به ارتعاش C-O گروه الکوکی در ساختار پلی‌ساکارید مربوط است. محدوده بین ۸۰۰ تا 1200 cm^{-1} به عنوان محدوده اثر انگشت کربوهیدرات شناخته می‌شود [۲۵].

همچنین تصاویر ۳ و ۴ مربوط به آنالیز FE-SEM موسیلاژ بالنگو قبل و بعد از آزمایش است. در این تصاویر به وضوح تغییر شکل در ساختار منعقدکننده قابل مشاهده است. در ابتدا، موسیلاژ ساختارهای ماکرو مولکولی دارد و بعد از فرآیند انعقاد دچار تغییر ساختار شده و شبیه به شبکه‌ای از نخ‌ها می‌شود. این شبکه از نخ‌ها می‌تواند تاییدی بر این نکته باشد که در این فرآیند سازوکار جذب و پل زدن بین ذرات منعقدکننده و آلاینده اتفاق افتاده است.

۸-۲- مطالعه سینتیکی فرآیند انعقاد-ازن زنی کاتالیزوری

مدل‌های سینتیکی می‌توانند به عنوان ابزاری برای کمک به طراحی راکتورها در مقیاس نیمه‌صنعتی یا صنعتی برای تصفیه پساب‌ها مورد استفاده قرار گیرند. در این مطالعه، برای تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده از مرحله انعقاد و همچنین از ن زنی کاتالیزوری، از دو مدل سینتیکی مرتبه اول (رابطه ۲) و مرتبه دوم (رابطه ۳) استفاده شد.

$$\ln[C] = \ln[C_0] - kt \quad (2)$$

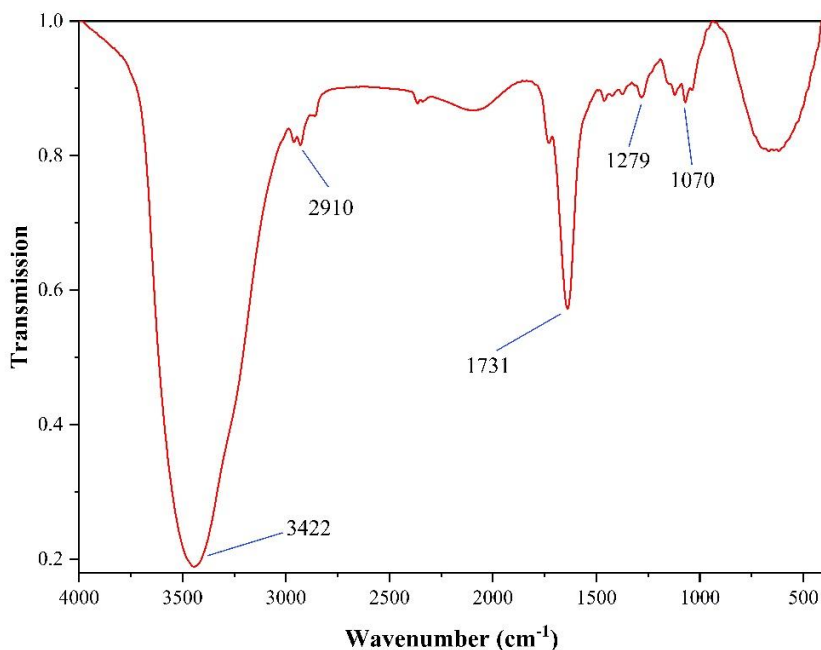
$$\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C_0]} + kt \quad (3)$$

که در آن k ثابت سرعت واکنش، t زمان واکنش، C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در زمان t است [۲۲].

۳- نتایج و بحث

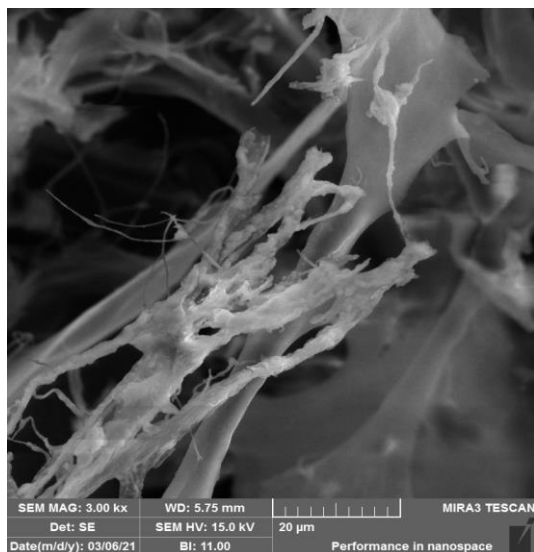
۱-۱- شناسایی موسیلاژ بالنگو

موسیلاژ استخراج شده از بذر گیاه بالنگو توسط روش‌های FTIR و FSEM مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج آنالیز FTIR در شکل ۲ آمده است. پیک ظاهر شده در 3422 cm^{-1} به ارتعاش کششی O-H



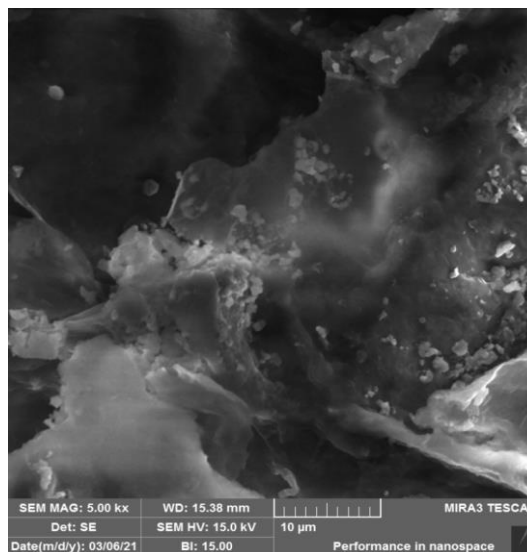
شکل ۲: طیف FT-IR موسیلاژ بالنگو.

Figure 2: FT-IR spectrum of Balangu mucilage.



شکل ۴: تصویر FE-SEM موسیلاژ بالنگو بعد از انعقاد.

Figure 4: FE-SEM image of Balangu mucilage after coagulation.



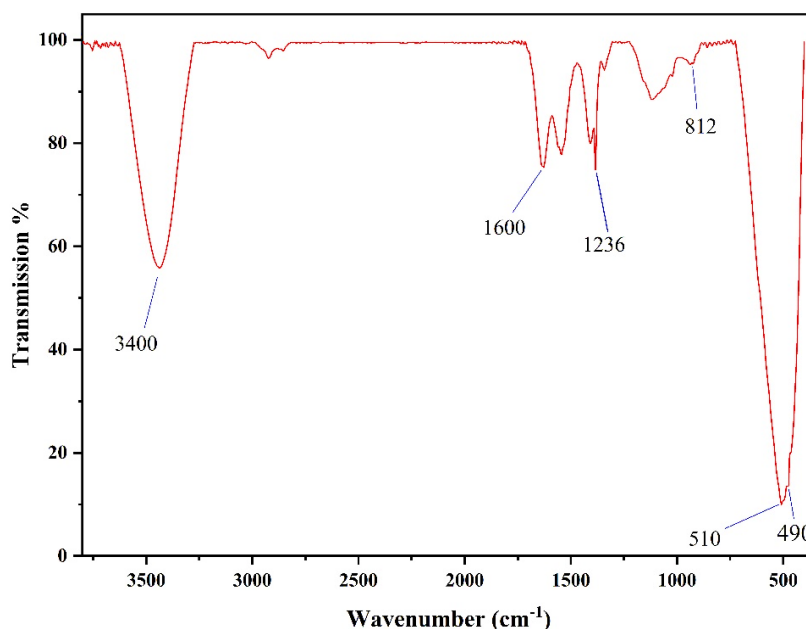
شکل ۳: تصویر FE-SEM موسیلاژ بالنگو قبل از انعقاد.

Figure 3: FE-SEM image of Balangu mucilage before coagulation

شکل ۶ آنالیز XRD نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای 2θ ، 18.81 ، 26.10 ، 40.84 به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (200) ، (220) و (211) MnO_2 می‌باشند [۲۸، ۲۹]. پیک‌های مشاهده شده در زوایای 2θ ، 30.86 ، 54.33 و 63.56 درجه به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (220) ، (422) و (440) Fe_3O_4 هستند [۳۰]. سایز متوسط ذرات کامپوزیت از داده‌های XRD و محاسبه شده با رابطه دبای-شرر حدود 10 نانومتر به دست آمد.

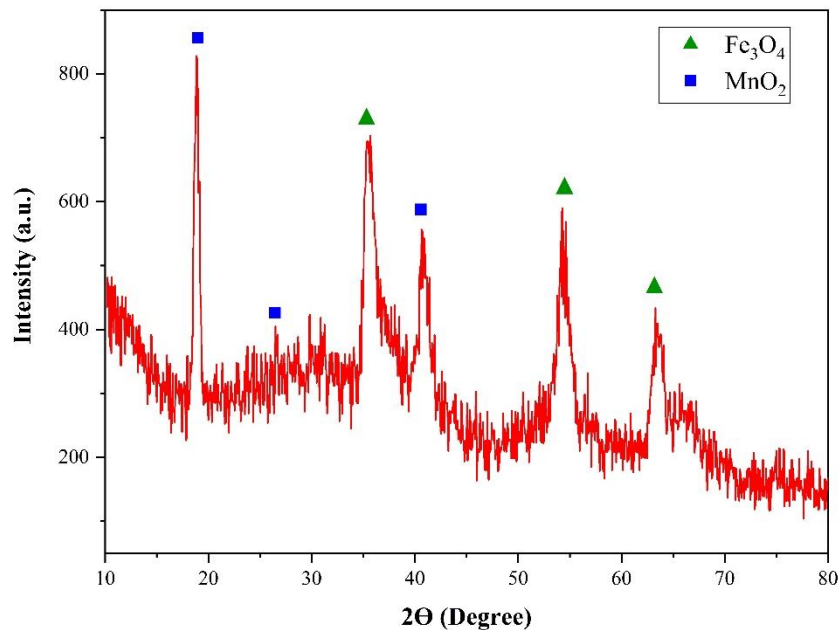
۲-۲-۳ شناسایی نانوکامپوزیت Fe_3O_4/MnO_2

شکل ۵ طیف FTIR نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در 490 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $Mn-O$ در MnO_2 است [۲۶]. پیک در ناحیه 510 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $Fe-O$ است [۲۷]. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه 812 cm^{-1} و 1236 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل سطحی $Mn-OH$ است. پیک‌های مشاهده شده در 1600 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه هیدروکسیل مولکول‌های آب جذب شده در سطح کاتالیزور است.



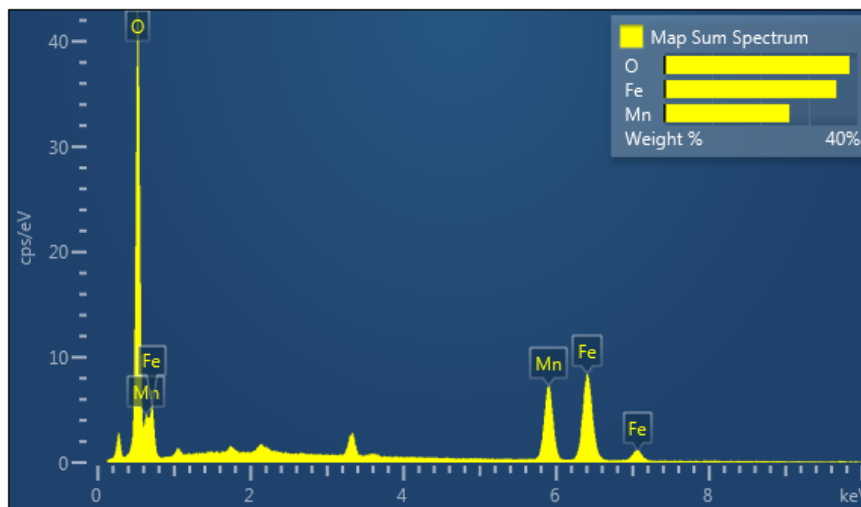
شکل ۵: آنالیز FT-IR نانوکامپوزیت Fe_3O_4/MnO_2 .

Figure 5: FT-IR analysis of Fe_3O_4/MnO_2 nanocomposite.



شکل ۶: آنالیز XRD نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$.

Figure 6: XRD analysis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanocomposite.



شکل ۷: آنالیز EDX نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$.

Figure 7: EDX analysis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanocomposite.

خوب سنتز نانوکامپوزیت است. شکل ۹ تصویر SEM نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که نانوکامپوزیت ترکیبی از نانوذرات Fe_3O_4 و نانوصفحات MnO_2 هستند. وجود نانوصفحات MnO_2 از آگلومره شدن ذرات Fe_3O_4 جلوگیری کرده و فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد.

شکل ۷ آنالیز EDX نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود عناصر موجود در نانوکامپوزیت شامل Fe ، Mn و O بوده که نشان‌دهنده خلوص بالای کامپوزیت سنتز شده است.

در شکل ۸ آنالیز EDX MAP برای عناصر موجود در نانوکامپوزیت قابل مشاهده است. شدت توزیع این عناصر در نانوکامپوزیت کاملاً با درصد وزنی آنها در آنالیز EDX مطابقت دارد، که نشان‌دهنده کیفیت

با توجه به نتایج ANOVA، یک مدل چندجمله‌ای شبه درجه سوم و یک مدل درجه دوم برای توصیف رابطه واقعی بین بازده حذف رنگ (پاسخ) و متغیرهای انتخاب شده به ترتیب برای فرآیندهای انعقاد-لخته‌سازی و ازن‌زنی کاتالیزوری از نظر آماری معنی‌دار بودند. ضریب تعیین ($R^2 > 0.9$) و مقدار P کوچک (< 0.0001) و عدم انطباق بی‌معنی برای هر دو مدل ایجاد شده مشاهده شد. این نتایج نشان می‌دهند که مدل‌ها معنی‌دار هستند و می‌توانند برای تجزیه و تحلیل تأثیر عوامل مختلف و بهینه‌سازی فرآیندها استفاده شوند. رابطه‌های مدل‌های دست آمده در قالب مشخصه‌های کدگذاری شده به صورت زیر است:

انعقاد-لخته‌سازی

$$\text{حذف رنگ (\%)} = +0.553A - 1.12B + 16.18C + 0.6913C^2 - 0.8AB - 0.4450BC - 3.34A^2 - 20.84B^2 - 2.96C^2 + 2.96AB^2$$

که A، B و C به ترتیب مقدار منعقدکننده، pH و زمان انعقاد می‌باشند.

ازن‌زنی کاتالیزوری

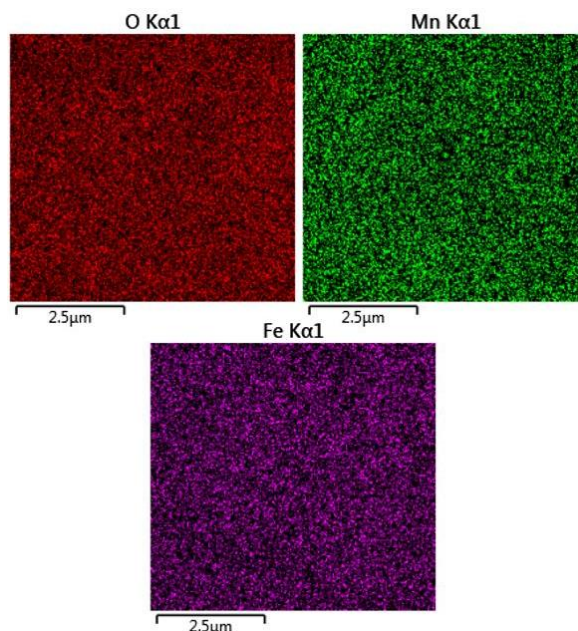
$$\text{حذف رنگ (\%)} = +92.11A + 1.5B - 4.24C - 6.74C^2$$

که A، B و C به ترتیب مقدار کاتالیزور، pH و زمان ازن‌زنی می‌باشند.

۳-۴- تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند انعقاد-لخته‌سازی

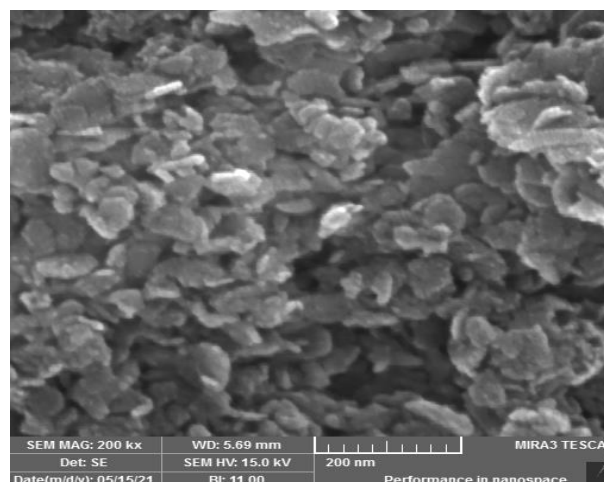
بطور کلی pH مهم‌ترین عامل موثر در فرآیند انعقاد به وسیله منعقد کننده بالنگو است. در شکل ۱۰، اثرات متقابل عوامل pH و مقدار منعقد کننده به صورت نمودار سه بعدی پاسخ سطح قابل مشاهده است بهترین عملکرد حذف رنگ در pH ۴.۵ تا ۶ رخ می‌دهد. زیاد شدن مقدار منعقد کننده هم تأثیر مثبت هر چند به میزان خیلی کمی دارد. اما با زیاد شدن بیش از حد مقدار منعقد کننده با وقوع پدیده ناپایداری ذرات کلوئیدی باعث کاهش بازده حذف می‌شود.

در شکل ۱۱، نمودار سه بعدی اثرات متقابل زمان و pH ارائه شده است. مشاهده می‌شود که زمان تماس بیشتر از ۱۰ دقیقه تأثیر چندانی در افزایش میزان حذف رنگ نداشته و در pH بهینه با افزایش زمان از ۱۰ تا ۲۰ دقیقه، حدود ۵ درصد افزایش در میزان حذف مشاهده می‌شود.



شکل ۸: آنالیز EDX MAP نانو کامپوزیت Fe_3O_4/MnO_2

Figure 8: EDX MAP analysis of Fe_3O_4/MnO_2 nanocomposite.

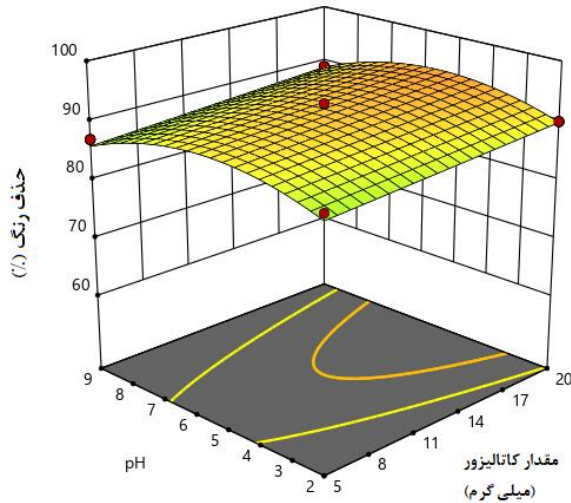


شکل ۹: تصویر SEM نانو کامپوزیت Fe_3O_4/MnO_2 .

Figure 9: SEM image of Fe_3O_4/MnO_2 nanocomposite

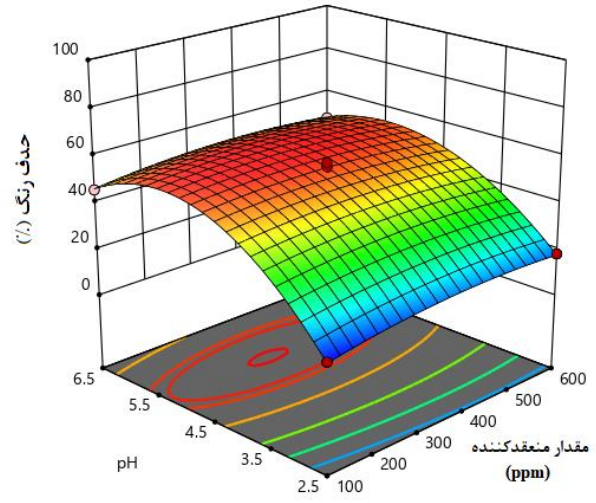
۳-۳- مدل‌سازی و آنالیز آماری

همان‌طور که ذکر شد برای مدل‌سازی و حذف بهینه رنگ از روش سطح پاسخ با طراحی باکس-بنکن (BBD) استفاده گردید. در طراحی آزمایشات سه متغیره، طراحی BBD نسبت به سایر روش‌های طراحی آزمایشات، تعداد آزمایش کمتری دارد. این روش نسبت به روش‌های طراحی مرکب مرکزی و فاکتوریل کامل از کارایی بالاتری برخوردار است. به علاوه، این روش، از ترکیب همه متغیرها در حد بالا یا پایین که معمولاً نتایج مطلوبی ندارد استفاده نمی‌کند [۳۱].



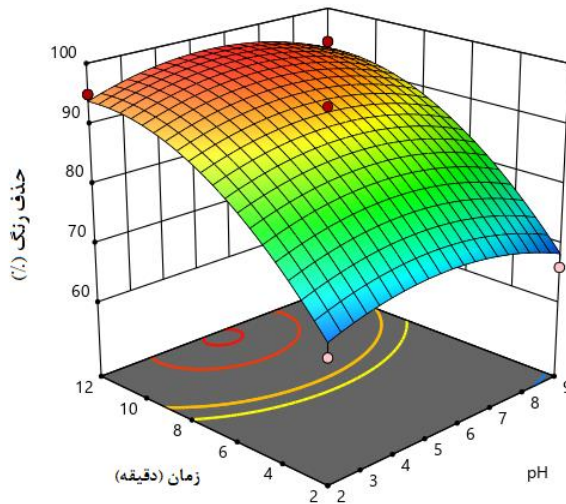
شکل ۱۲: اثر متقابل pH و مقدار نانوکاتالیزور بر حذف رنگ.

Figure 12: Interactive effect of pH and nanocatalyst amount on the dye removal.



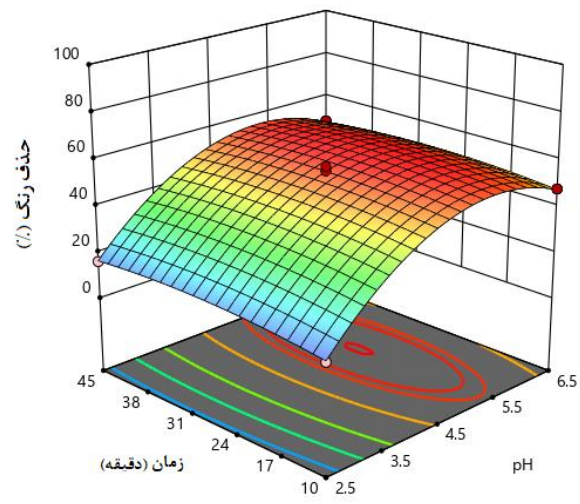
شکل ۱۰: اثر متقابل pH و میزان منعقد کننده بر حذف رنگ.

Figure 10: Interactive effect of pH and coagulant dose on the dye removal.



شکل ۱۳: اثر متقابل pH و زمان ازن زنی بر حذف رنگ.

Figure 13: Interactive effect of pH and ozonation time on the dye removal.



شکل ۱۱: اثر متقابل pH و زمان انعقاد بر حذف رنگ.

Figure 11: Interactive effect of pH and coagulation time on the dye removal.

میزان تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد. علاوه بر این، در این محدوده pH، سطح نانوکاتالیزور دارای بار مثبت است که کارایی حذف رنگ آنیونی اسید آبی ۱۱۳ را افزایش می‌دهد [۳۲].

شکل ۱۳ اثر متقابل pH و زمان را بر حذف رنگ نشان می‌دهد. تأثیر pH به ویژگی‌های پساب بستگی دارد [۳۳]. همان‌طور که ذکر شد بیشترین حذف رنگ در pH حدود ۵٫۵ رخ می‌دهد. افزایش زمان ازن‌زنی باعث افزایش تولید رادیکال‌های اکسند می‌شود که باعث حذف بهتر رنگ در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری می‌گردد. بیشترین میزان حذف در pH بهینه در زمان ۱۱ دقیقه اتفاق می‌افتد و پس از آن میزان حذف رنگ تغییر چندانی نمی‌کند.

۳-۵- تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری

شکل ۱۲ تأثیر متقابل میزان کاتالیزور و pH را در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری نشان می‌دهد. با توجه به نمودار سه‌بعدی، می‌توان استنباط کرد که با افزایش مقدار نانوکاتالیزور و زمان، بازده حذف رنگ افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار نانو کاتالیزور، تعداد موقعیت‌های فعال در سطح کاتالیزور افزایش می‌یابد. افزایش مقدار کاتالیزور همچنین منجر به جذب بهتر ازن و تولید رادیکال‌های اکسند بیشتر می‌شود. ازن به عنوان یک اکسیدکننده عمل می‌کند تا الکترون‌های تولید شده توسط نیمه‌رسانا را برای به دست آوردن رادیکال‌های ازونید بیشتر به دام اندازد. بیشترین حذف رنگ در pH حدود ۵٫۵ رخ می‌دهد. در شرایط pH اسیدی، با افزایش غلظت H^+

روش ترکیبی پیشنهادی برای تصفیه یک نمونه پساب نساجی با COD برابر با ۱۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر مورد استفاده قرار گرفت. بازده حذف در این مورد ۵۵ درصد به دست آمد که کارایی این روش را برای تصفیه نمونه‌های واقعی نشان می‌دهد.

۷-۳- سینتیک حذف رنگ توسط فرآیند انعقاد-ازن زنی کاتالیزوری

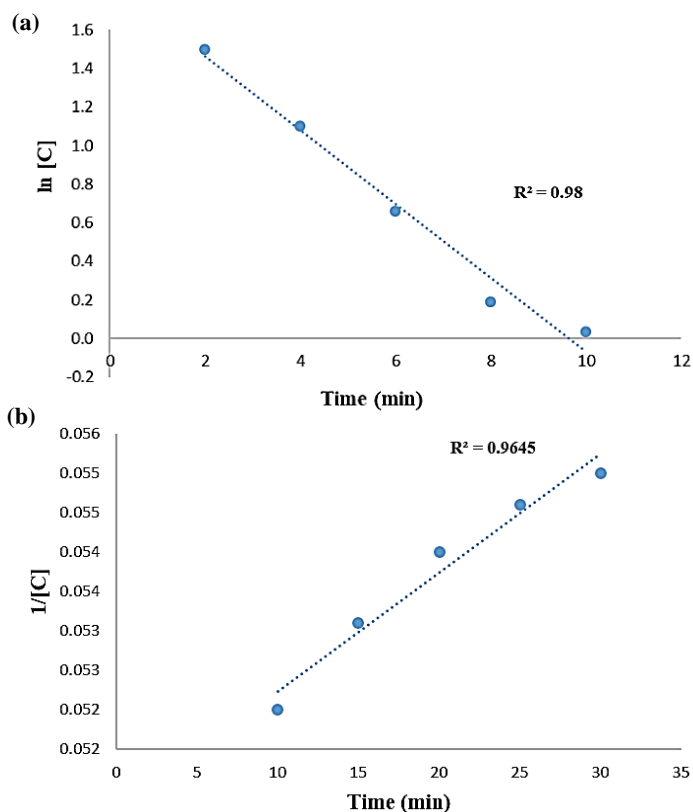
بر اساس نتایج، برای فرآیند انعقاد-لخته‌سازی (شکل ۱۴)، داده‌های مدل سینتیکی مرتبه اول از مدل مرتبه دوم همبستگی بیشتری نشان داد. این اتفاق می‌تواند ناشی از این واقعیت باشد که سازوکارهای اصلی فرآیند انعقاد توسط منعقد کننده پلیمری گیاهی ممکن است شامل بیش از یک سازوکار باشد، به عنوان مثال جذب سطحی و پل زدن بین ذره‌ای [۲۵].

شکل ۱۵ مدل‌های سینتیکی استفاده شده برای فرآیند ازن زنی کاتالیزوری را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر R^2 ، همبستگی مدل مرتبه اول بالاتر از مدل مرتبه دوم است که نشان می‌دهد سرعت واکنش بستگی به غلظت اولیه رنگ دارد [۳۴، ۳۵].

۶-۳- بهینه‌سازی فرآیند انعقاد-ازن زنی کاتالیزوری

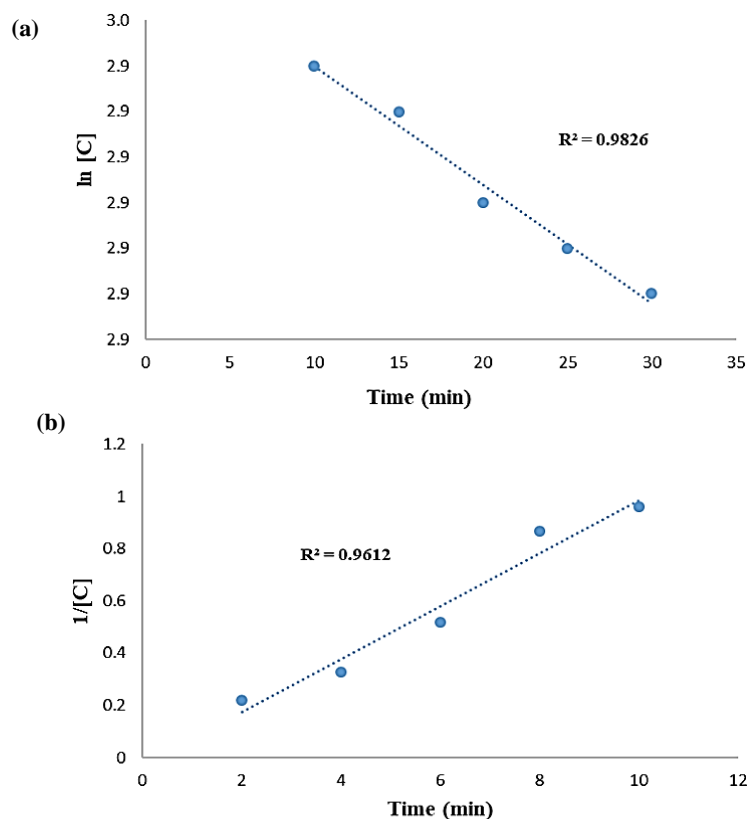
با استفاده از روش سطح پاسخ و تابع مطلوبیت نرم‌افزار، فرآیند انعقاد بهینه‌سازی گردید. حداکثر بازده حذف رنگ با حداقل مقدار منعقد کننده، پیش‌بینی شده توسط مدل ۵۶ درصد در شرایط بهینه به دست آمد، در حالی که در شرایط تجربی و واقعی ۵۵ درصد بازدهی حذف رنگ اتفاق افتاد. از این اختلاف اندک می‌توان استنباط نمود که در انجام آزمایشات و همچنین بهینه‌سازی دقت کافی لحاظ شده است و مدل آماری پیشنهادی می‌تواند بسیار کارآمد باشد. شرایط بهینه برای انعقاد-لخته‌سازی در pH برابر با ۵٫۲، زمان ۲۰ دقیقه و مقدار منعقد کننده ۱۰۰ ppm به دست آمد.

شرایط بهینه فرآیند ازن زنی کاتالیزوری نیز با استفاده از روش سطح پاسخ و تابع مطلوبیت نرم‌افزار مورد محاسبه قرار گرفت. حداکثر بازده حذف رنگ پیش‌بینی شده توسط مدل پیشنهادی ۹۹ درصد در شرایط بهینه pH برابر با ۵٫۳، ۱۸ میلی‌گرم نانو کامپوزیت، $0.2 \text{ g.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ازن و ۱۲ دقیقه به دست آمد، در شرایط تجربی و واقعی نیز میزان ۹۹ درصد بازدهی حذف رنگ به وقوع پیوست. از این نتیجه می‌توان استنباط نمود که در انجام آزمایشات و همچنین بهینه‌سازی دقت کافی لحاظ شده است و مدل آماری پیشنهادی بسیار کارآمد است.



شکل ۱۴: مدل‌های سینتیکی فرآیند انعقاد الف: درجه ۱ ب: درجه ۲.

Figure 14: Kinetic models of the coagulation process a: first-order b: second-order.



شکل ۱۵: مدل‌های سینتیکی فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری الف: درجه ۱ ب: درجه ۲.

Figure 15: Kinetic models of the catalytic ozonation process a: first-order b: second-order.

کامل رنگ به دست آمد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که در اثر ترکیب دو روش انعقاد و اکسید شدن پیشرفته، یک سیستم جدید به وجود می‌آید که عملکرد بسیار خوبی را در حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این مطالعه می‌تواند در طراحی سیستم‌های تصفیه پساب ترکیبی با عملکرد بالا جهت حذف سایر آلاینده‌های آلی نیز به کار رود.

تقدیر و تشکر

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

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، از سیستم دو مرحله‌ای انعقاد با منعقدکننده طبیعی و ازن‌زنی کاتالیزوری برای حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ از محلول رنگی استفاده شد که با توجه به نتایج و هزینه، روشی بسیار کارآمد و اقتصادی محسوب می‌شود. در قسمت پیش تصفیه از روش انعقاد-لخته‌سازی با استفاده از موسیلاژ بدر گیاه بالنگو استفاده شد. شرایط بهینه با استفاده از روش سطح پاسخ به دست آمد که عبارت از pH برابر با ۵٫۲، زمان ۲۰ دقیقه و مقدار منعقدکننده ۱۰۰ ppm است. برای تصفیه از روش ازن‌زنی کاتالیزوری با نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ استفاده شد و در شرایط بهینه pH برابر با ۵٫۳، ۱۸ میلی‌گرم نانوکامپوزیت، $0.2 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ازن و ۱۲ دقیقه حذف تقریباً

۵- مراجع

1. K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.* 34 (2000), 327–333.
2. M. A. Barakat, Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO_2 suspension. *J. Hydro-Environ. Res.* 5 (2011), 137–142.
3. M. Khajeh Mehrizi, Investigation of environmental problems caused by dyeing effluent with natural dyes. *J. Stud. Color World*, 11(2021), 53-62.
4. N. F. Cardoso, E. C. Lima, I. S. Pinto, C. V. Amavisca, B.

- Royer, R. B. Pinto, W. S. Alencar, S. F. P. Pereira, Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *J. Environ. Manage.* 92 (2011), 1237–1247.
5. F. Kanaani, B. Tavakoli, A. R. Pendashteh, N. Chaibakhsh, F. Ostovar, Coagulation/Fenton oxidation combined treatment of compost leachate using quince seed mucilage as an effective biocoagulant. *Environ. Technol.* 42 (2021), 521–530.
 6. M. B. Fard, D. Hamidi, J. Alavi, R. Jamshidian, A. Pendashteh, S. A. Mirbagheri, Saline oily wastewater treatment using Lallelantia mucilage as a natural coagulant: Kinetic study, process optimization, and modeling. *Ind. Crop. Prod.* 163 (2012) 113326.
 7. N. Farhadi, Structural elucidation of a water-soluble polysaccharide isolated from Balangu shirazi (Lallelantia royleana) seeds. *Food Hydrocoll.* 72 (2017), 263–270.
 8. M. T. Falahati, S. M. Ghoreishi, Preparation of Balangu (Lallelantia royleana) seed mucilage aerogels loaded with paracetamol: Evaluation of drug loading via response surface methodology. *J. Supercrit. Fluids.* 150 (2019), 1–10.
 9. S. B. Kurniawan, S. R. S. Abdullah, M. F. Imron, N. S. M. Said, N. I. Ismail, H. A. Hasan, A. R. Othman, I. F. Purwanti, Challenges and opportunities of biocoagulant/biofloculant application for drinking water and wastewater treatment and its potential for sludge recovery. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17 (2020), 1–33.
 10. G. Yu, Y. Wang, H. Cao, H. Zhao, Y. Xie, Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification. *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020), 5931–5946.
 11. J. Wang, H. Chen, Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Sci. Total Environ.* 704 (2020), 135249.
 12. J. Zhang, Z. Guo, Y. Li, S. Pan, X. Chen, J. Xu, Effect of environmental conditions on the sorption of uranium on Fe₃O₄@MnO₂ hollow spheres. *J. Mol. Liq.* 223 (2016), 534–540.
 13. H. Zhang, Y. He, L. Lai, G. Yao, B. Lai, Catalytic ozonation of Bisphenol A in aqueous solution by Fe₃O₄ – MnO₂ magnetic composites: Performance, transformation pathways and mechanism. *Sep. Purif. Technol.* 245 (2020), 116449.
 14. J. Wang, Z. Bai, Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. *Chem. Eng. J.* 312 (2017), 79–98.
 15. S. N. Jain, P. R. Gogate, Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of Prunus Dulcis. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017), 3384–3394.
 16. F. Shokoofehpoor, N. Chaibakhsh, A.G. Gilani, Optimization of sono-Fenton degradation of Acid Blue 113 using iron vanadate nanoparticles. *Sep. Sci. Technol.* 49 (2020), 849–862.
 17. M. Moradi, F. Ghanbari, Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. *J. Water Process Eng.* 4 (2014), 67–73.
 18. L. Ershadi Afshar, N. Chaibakhsh, Z. Moradi-Shoeili, Optimization of fenton advanced oxidation process for decolorization of dyecontaining wastewater by copper ferrite nanocatalyst. *J. Color Sci. Tech.* 11(2017), 91–98
 19. L. M. Hernandez, Mucilage from chia seeds (*Salvia hispanica*): Microstructure, physico-chemical characterization and applications in food industry. Pontificia Universidad Catolica de Chile (Chile). 2012.
 20. J. Zhao, J. Liu, N. Li, W. Wang, J. Nan, Z. Zhao, F. Cui, Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study. *Chem. Eng. J.* 304 (2016), 737–746.
 21. K. M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S. E. Skrabalak, Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Trans.* 44 (2015), 17883–17905.
 22. F. Gholami-Borujeni, K. Naddafi, F. Nejatizade-Barandozi, Application of catalytic ozonation in treatment of dye from aquatic solutions. *Desalin. Water Treat.* 51 (2013), 6545–6551.
 23. Y. Maghsoudlou, M. Sabaghi, M. Kashiri, Preparation and characterization of a biodegradable film comprising polyvinyl alcohol in balangu seed gum. *J. Packag. Technol. Res.* 3 (2019), 3–10.
 24. M. Choudhary, M. B. Ray, S. Neogi, Evaluation of the potential application of cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a bio-coagulant for pre-treatment of oil sands process-affected water. *Sep. Purif. Technol.* 209 (2019), 714–724.
 25. S. M. Mirbahoush, N. Chaibakhsh, Z. Moradi-Shoeili, Highly efficient removal of surfactant from industrial effluents using flaxseed mucilage in coagulation/photofenton oxidation process. *Chemosphere.* 231 (2019), 51–59.
 26. Q. Zhao, X. Huang, M. Zhou, Z. Ju, X. Sun, Y. Sun, Z. Huang, H. Li, T. Ma, Proton insertion promoted a polyfurfural/MnO₂ nanocomposite cathode for a rechargeable aqueous Zn–MnO₂ battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020), 36072–36081.
 27. T. Arun, K. Prabakaran, R. Udayabhaskar, R. V. Mangalaraja, A. Akbari-Fakhrabadi, Carbon decorated octahedral shaped Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ magnetic hybrid nanomaterials for next generation supercapacitor applications. *Appl. Surf. Sci.* 485 (2019), 147–157.
 28. R. Yang, Z. Wang, L. Dai, L. Chen, Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α -MnO₂ and γ -MnOOH. *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005), 149–153.
 29. S. Mo, Q. Zhang, J. Li, Y. Sun, Q. Ren, S. Zou, Q. Zhang, J. Lu, M. Fu, D. Mo, J. Wu, H. Huang, D. Ye, Highly efficient mesoporous MnO₂ catalysts for the total toluene oxidation: Oxygen-vacancy defect engineering and involved intermediates using in situ DRIFTS. *Appl. Catal. B Environ.* 264 (2020), 118464.
 30. J. Liu, H. Liang, H. Wu, Hierarchical flower-like Fe₃O₄/MoS₂ composites for selective broadband electromagnetic wave absorption performance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 130 (2020), 105760.
 31. S. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandão, E. P. da Silva, L. A. Portugal, P. S. Dos Reis, A. S. Souza, W. N. L. Dos Santos, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Anal. Chim. Acta.* 597 (2007), 179–186.
 32. T. Mano, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, Investigation of photocatalytic ozonation treatment of water over WO₃ under visible light irradiation. *J. Ceram. Soc. Japan.* 119 (2011), 822–827.
 33. R. Tabaraki, N. Sadeghinejad, H. Poorajam, Study of dyes removal from binary system by hazelnut husk as agricultural waste by response surface methodology. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 13–23.
 34. L. Sumegová, J. Dercó, M. Melicher, Influence of reaction

conditions on the ozonation process. *Acta Chim. Slov.* 6 (2013), 168-172.
35. F. Shokoofehpoor, S. H. Mousavi, A. Mohammadi, M. A.

Zanjanchi, γ -CD-Functionalized TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dyes. *Prog. Color Color. Coat.* 13 (2020), 23-39.

How to cite this article:

S. M. Pourmoheb Hosseini, N. Chaibakhsh, Effective Removal of Acid Blue 113 Dye from Industrial Effluents Using Natural Coagulant and Fe₃O₄/MnO₂ in Coagulation/Ozonation Combined Treatment System.. *J. Color Sci. Tech.* 16, 3(2022), 211-223.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.3.4.0