

## بهینه سازی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانوذرات Fe/MgO در حذف فنل از محیط‌های آبی با طراحی آزمایش با مدل آماری تاگوچی

جمال مهرعلی پور<sup>۱\*</sup>، قربان عسگری<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان. عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی  
 ۲. استادیار مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان  
 \* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۸۱۳۴۵۲۳۴۵۱، فکس: ۰۸۱۳۸۳۸۰۵۰۹، ایمیل: Jamalmehralipour@yahoo.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** حضور فنل در پساب‌ها باعث ایجاد خطر برای سلامتی انسان می‌گردد. با استفاده از مدل آماری تاگوچی، می‌توان با تعداد معینی آزمایش، فرایند را بهینه نمود. این مطالعه با هدف بهینه سازی حذف فنل با فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانوذرات Fe/MgO با مدل آماری تاگوچی از محیط‌های آبی بود.

**روش کار:** در این مطالعه تجربی، طراحی آزمایش با استفاده از مدل آماری صورت گرفت. پارامترهای pH (۳، ۵، ۹، ۱۱)، غلظت اولیه آلاینده (۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، زمان واکنش (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه) و دوز کاتالیزور (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ گرم در لیتر) در ۴ آرایه و ۴ سطح قرار گرفتند. داده‌ها توسط نرم افزار Minitab 16 مورد تحلیل قرار گرفت. غلظت باقیمانده فنل طبق روش ارائه شده در کتاب استاندارد متد اندازه گیری شد.

**یافته‌ها:** یافته‌ها نشان داد که حذف آلاینده فنل به پارامترهای مختلف بهره‌برداری بستگی دارد. شرایط بهینه مطالعه در زمان واکنش ۳۰ دقیقه، pH برابر ۵، غلظت اولیه آلاینده برابر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و دوز کاتالیزور برابر ۰/۱ گرم در لیتر بود. از بین عوامل مورد بررسی بیشترین میزان تاثیر مربوط به غلظت اولیه آلاینده با مشارکت ۶۹/۵ درصدی و کمترین تاثیر مربوط به زمان ماند با ۳/۲ درصد بود. در شرایط بهینه نیز، نسبت S/N حدود ۳۹/۳۹ پیش‌بینی گردید.

**نتیجه گیری:** با استفاده از مدل آماری تاگوچی، در تعداد معینی از آزمایشات، حذف فنل بهینه سازی شد. فرایند ازن زنی دارای قابلیت بالا در حذف فنل می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** فنل، ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات Fe/MgO، مدل آماری تاگوچی، محیط‌های آبی

دریافت: ۹۲/۳/۲۲ پذیرش: ۹۲/۸/۱۲

### مقدمه

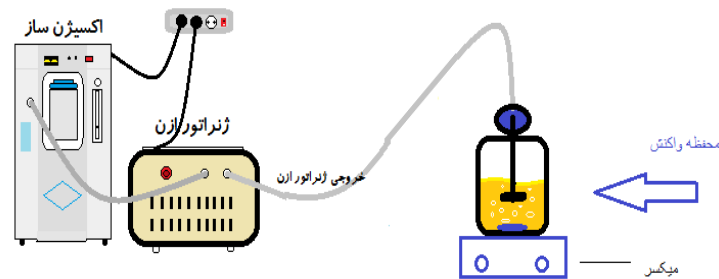
فنل به عنوان یکی از ترکیبات آلی متداول دیرتجزیه‌پذیر در بسیاری از صنایع مانند داروسازی، سنتز رزین، پلاستیک، کاغذ، پالایشگاه، پتروشیمی و غیره در فرایند تولید مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱،۲). فنل دارای فرمول شیمیایی  $C_6H_5OH$  بوده و ترکیبات آن جزء ترکیبات آروماتیک می‌باشند که از اتصال یک گروه هیدروکسیل و یک حلقه بنزنی تشکیل شده است (۳). فنل توانایی از بین بردن پروتئین موجود در ساختار میکروارگانیسم‌ها را دارد.

پساب صناعی که از فنل در فرایند تولید خود استفاده می‌کنند حاوی غلظت‌های مختلف (۵-۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) فنل هستند به دلیل تجزیه بیولوژیکی پایین، سمیت بالا و خطرات اکولوژیکی دارای اهمیت زیادی می‌باشد. فنل و مشتقات آن بسیار خطرناک بوده و در غلظت‌های بسیار پایین (۲-۱ میلی‌گرم در لیتر) برای ماهیان، و برای اکثر آبزیان در غلظت ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم در لیتر بسیار سمی و کشنده است (۴). آژانس حفاظت محیط زیست حد مجاز حضور فنل در منابع آبی را کمتر از

۱ میلی گرم در لیتر تعیین کرده است (۵). فنل همچنین می‌تواند از طریق منابع طبیعی مانند سوزاندن زغال سنگ و سوخت‌های فسیلی و تنباکو، همچنین در مواد دفعی حیوانات و تجزیه بیولوژیکی مواد آلی وارد محیط زیست شود. بنابراین جهت تصفیه این آلاینده به سیستم‌های تصفیه احتیاج خواهد بود که با قیمتی مناسب میزان غلظت آلاینده را به حد مجاز توصیه شده برساند (۶). تاکنون روش‌هایی برای حذف فنل از پساب صنایع و محیط‌های آبی استفاده شده است که می‌توان به روش‌های تجزیه بیولوژیکی، استخراج در فاز مایع، اکسیداسیون شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تجزیه فوتوکاتالیستی و روش‌های اکسیداسیون الکتروشیمیایی اشاره نمود (۱). ۱۰-۷). هرکدام از روش‌های فوق دارای مزایا و معایب خاص خود هستند که می‌توان به هزینه بالای راه اندازی و بهره‌برداری، نیاز به نیروی ماهر بهره‌برداری و غیره اشاره کرد. یکی از روش‌هایی که امروزه در حذف آلاینده‌های خطرناک مورد استفاده قرار می‌گیرد، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. به طور کلی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به واکنش‌هایی اطلاق می‌شود که در طی آن، رادیکال‌های آزاد مانند رادیکال هیدروکسیل ایجاد می‌شود که توانایی بالایی در حذف و تجزیه آلاینده دارند (۱۱). از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به ازن زنی کاتالیزوری اشاره کرد (۱۲). فرایند ازن زنی کاتالیزوری به دو صورت یکنواخت و غیریکنواخت تقسیم بندی می‌شود. در فرایند یکنواخت یون‌های انتقال‌دهنده مانند آهن، منگنز، نیکل و نقره با ظرفیت دو بار مثبت در یک محلول یکنواخت مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند. در فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیر یکنواخت با بکار بردن اکسیدهای فلزی مانند آهن دو و سه ظرفیتی، کبالت، سرب، نقره و غیره بر روی بسترهایی مانند دی اکسید تیتانیوم، دی اکسید سلیسیم، دی اکسید منگنز و منیزیم اکسید فرایند ازن زنی کاتالیزوری

صورت می‌گیرد (۱۳). در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در سطح کاتالیزور فرایند جذب سطحی و واکنش‌های شیمیایی اتفاق می‌افتد و باعث تولید رادیکال هیدروکسیل از مولکول ازن شده که قدرت اکسید کنندگی بالاتری نسبت به مولکول ازن داشته و در نهایت باعث حذف آلاینده می‌شود (۱۲). امروزه بحث استفاده از ذرات در حد نانومتر مطرح می‌باشد که در زمینه‌های مختلف مانند بهداشت و احیای محیط کاربرد دارد. نانو ذرات، ذراتی با ابعاد در حد نانومتر (۱۰۰-۱ نانومتر) هستند که از مواد آلی یا غیر آلی تشکیل شده‌اند و تمایل بالایی به واکنش با مواد دارند، همچنین می‌توان مواد نانو ساختار را در جهت بهبود و اصلاح کرد که ویژگی‌های آن با نیازهای خاص مطابقت کند. یکی از نانوذراتی که در حذف آلاینده‌های محیطی کاربرد دارد نانو ذرات Fe/MgO می‌باشد. این نانو ذرات با توجه به داشتن سطح ویژه بالا، نامحلول بودن آهن در آب، فعالیت کاتالیزوری بالا و قابلیت واکنش بالا در سال‌های اخیر به عنوان کاتالیزور مورد توجه محققین قرار گرفته است (۱۴). هدف از استفاده از این نانوذرات در این مطالعه افزایش خاصیت کاتالیزوری به دلیل حضور یون‌های دو ظرفیتی آهن و ایجاد کاتالیستی با خاصیت پارامگنتیک بود، و می‌توان این کاتالیزور را در صورت لزوم جمع‌آوری نمود و استفاده مجدد کاتالیزور بسیار آسان‌تر و اقتصادی‌تر خواهد گردید (۱۵، ۱۶). به تازگی استفاده از مدل‌های آماری برای بهینه‌کردن فرایندهای مختلف در رشته‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. از مدل‌های آماری مورد استفاده در رشته مهندسی بهداشت محیط می‌توان به مدل آماری تاگوچی اشاره نمود. روش تاگوچی از روش‌های قدرتمند طراحی آزمایش می‌باشد که توسط جینجی تاگوچی در سال‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ توسعه داده شده است. این روش، روشی ساده، موثر و اسلوب‌مند برای بهینه‌کردن فرایندهای مختلف

این مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی، در سال ۱۳۹۲ در آزمایشگاه شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در یک راکتور ازن زنی ناپیوسته انجام شد که مراحل انجام آزمایش به صورت زیر می باشد. در این مطالعه پایلوت مورد استفاده شامل یک دستگاه اکسیژن ساز، یک ژنراتور تولید مولکول ازن، راکتور واکنش از جنس پلاکسی گلاس به حجم ۵۰۰ سی سی و میکسر بود که در تصویر شماره ۱ نمای ساده این پایلوت نمایش داده شده است.



شکل ۱. طرح شماتیک پایلوت مورد استفاده

دستگاه سانتریفوژ ساخت شرکت Sigma، بر اساس این روش در طول موج ۵۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 قرائت شد (۱۸). برای تعیین شرایط بهینه بر اساس این مدل آماری، از آرایه  $L_{16}$  استفاده شد که ۴ فاکتور تاثیرگذار در فرایند ازن زنی شامل pH، دوز کاتالیزور، غلظت اولیه فنل و زمان واکنش به عنوان آرایه انتخاب شدند که هر کدام از آرایه‌ها دارای ۴ سطح می باشند که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. در نهایت فرایند حذف فنل طی ۱۶ مرحله مجزا صورت گرفت. که در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

می باشد. نتایج ارزیابی شده به آسانی توسط محققین دیگر قابل استفاده می باشد. از دیگر مزیت های این روش می توان به قابلیت انجام موازی آزمایش ها و قابلیت شناسایی اثرات متغیرها برای کاربران اشاره کرد (۱۷). هدف از این مطالعه بهینه سازی حذف فنل با فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانوذرات Fe/MgO از محیط های آبی با استفاده از مدل آماری تاگوچی می باشد.

## روش کار

تمامی مواد مورد استفاده جهت انجام این مطالعه شامل فنل با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد، بافر فسفات، ۴ آمینو آنتی پیرین، هیدروکسید آمونیوم، فری سیانید پتاسیم، اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید و نانوذرات Fe/MgO از شرکت های مرک و آلدریچ خریداری شد. تنظیم pH نمونه ها با استفاده از سدیم هیدروکسید ۱ نرمال و اسید سولفوریک ۱ مولار توسط pH متر دیجیتالی ساخت شرکت HACH انجام شد. جهت اندازه گیری فنل در ابتدا و انتهای فرایند از روش ذکر شده در کتاب استاندارد متد استفاده شد. در این روش پس از طی مراحل آماده سازی نمونه و سانتریفوژ نمونه ها با استفاده از

جدول ۱. آرایه ها و سطوح مختلف در فرایند ازن زنی کاتالیزوری بر اساس مدل آماری تاگوچی

سطوح				عامل (آرایه)
۴	۳	۲	۱	
۱۱	۹	۵	۳	pH
۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	زمان واکنش (دقیقه)
۲۰۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	غلظت آلاینده (میلی گرم در لیتر)
۰/۴	۰/۳	۰/۲	۰/۱	دوز کاتالیزور (گرم در لیتر)

جدول ۲. مراحل انجام واکنش بر اساس طراحی آزمایشات با مدل آماری تاگوچی

آزمون	زمان تماس (min)	غلظت اولیه آلاینده (mg/L)	دوز (g)	pH
۱	۱۰	۵۰۰	۰/۱	۳
۲	۱۰	۱۰۰۰	۰/۲	۵
۳	۱۰	۱۵۰۰	۰/۳	۹
۴	۱۰	۲۰۰۰	۰/۴	۱۱
۵	۲۰	۵۰۰	۰/۲	۱۱
۶	۲۰	۱۰۰۰	۰/۱	۹
۷	۲۰	۱۵۰۰	۰/۴	۵
۸	۲۰	۲۰۰۰	۰/۳	۳
۹	۳۰	۵۰۰	۰/۳	۵
۱۰	۳۰	۱۰۰۰	۰/۴	۳
۱۱	۳۰	۱۵۰۰	۰/۱	۱۱
۱۲	۳۰	۲۰۰۰	۰/۲	۹
۱۳	۴۰	۵۰۰	۰/۴	۹
۱۴	۴۰	۱۰۰۰	۰/۳	۱۱
۱۵	۴۰	۱۵۰۰	۰/۲	۳
۱۶	۴۰	۲۰۰۰	۰/۱	۵

نتیجه منجر به برداشت دقیقتری از تاثیر واقعی عوامل بر سیستم خواهد بود. نسبت S/N به صورت معادله ۱ محاسبه می‌گردد (۱۹).

معادله (۱)

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{(1/y_1^2 + 1/y_2^2 + \dots + 1/y_n^2)}{n}$$

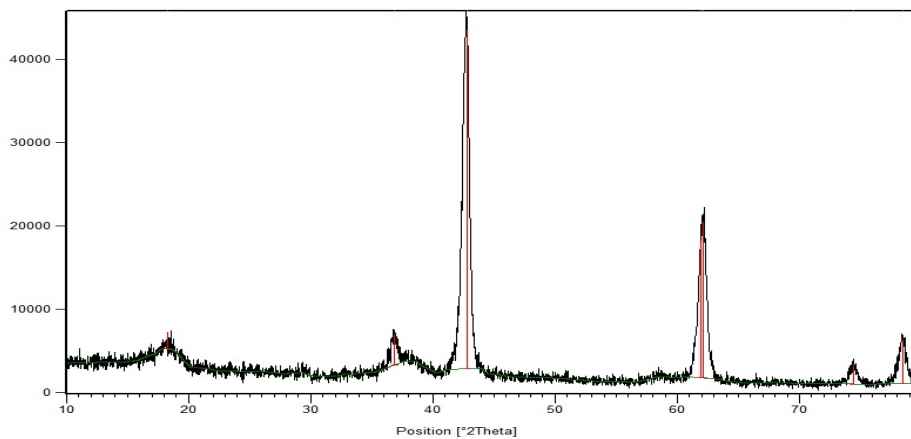
در این معادله S مقدار پاسخ اندازه‌گیری شده برای هر آزمایش در هر آزمون و n تعداد تکرار آزمایش‌ها می‌باشد که در این مطالعه برابر ۲ است.

در نهایت میانگین نتایج آزمایش‌ها در شرایط یکسان با کمک نرم افزار Minitab 16 به منظور طراحی آزمایش‌ها با روش تاگوچی بررسی شدند. این نرم‌افزار قادر به طراحی و آنالیز آزمایش‌های بهینه‌سازی به روش تاگوچی می‌باشد. در روش تاگوچی برای تحلیل آماری و دقیق‌تر نتایج، از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به صورت نسبت علامت هر اثر (S) به اثرات ناشی از خطا (N) تعریف می‌شود، استفاده می‌گردد. مزیت استفاده از این پاسخ جدید در تحلیل آماری، نسبت به شکل اولیه پاسخ، مقایسه بزرگی اثرات ناشی از هر عامل اصلی با اثرات ناشی از عوامل خطا و اغتشاش در اندازه‌گیری است که در

## یافته ها

همان‌گونه که از جداول ۱ و ۲ بر می‌آید عوامل موثر در حذف فنل با استفاده از فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری تعیین شده است. در جدول شماره ۱ تعداد آرایه‌ها و سطوح آنها مشخص شده است و در جدول شماره ۲ این آرایه‌ها با حالت  $L_{16}$  طراحی شده است که شامل ۴ ستون و ۱۶ ردیف است. هر ستون به یک عامل و هر ردیف به یک آزمایش تعلق دارد. در این مدل آماری نحوه انجام آزمایشات به صورت کاملاً تصادفی و بر اساس اصول آماری صورت گرفت. به عبارت دیگر برای بررسی ۴ عامل در ۴ سطح، ۱۶ آزمایش پیشنهاد شد. با توجه به

تمامی ترکیب‌های ممکن بین این چهار مدل ۴ سطحه، ۲۵۶ آزمایش برای پوشاندن تمامی حالات ممکن ضروری است، اما در روش تاگوچی (۱۷) با استفاده از روش آماری، از میان ۲۵۶ آزمایش، ۱۶ آزمایش را که بیشترین اثر ۴ عامل مربوطه را در خود دارند مشخص و پیشنهاد داد. با استفاده از روش فوق، آزمایشات پیشنهادی در هر مرحله انجام پذیرفت و پس از ۲ بار تکرار مطابق جدول مذکور بهینه و میزان راندمان حذف و در نهایت نسبت S/N و پیش‌بینی انجام فرایند صورت گرفت. همچنین نتایج حاصل از XRD نانوذرات در شکل شماره ۲ ارائه شده است.



شکل ۲. گراف XRD نانوذرات

۳/۲ (RF=۳/۲) است و از لحاظ تاثیرگذار بودن در مکان چهارم قرار دارد.

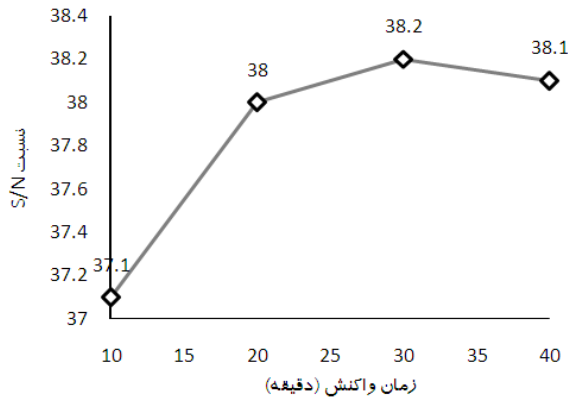
#### بررسی تاثیر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف فنل در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری

در این مرحله از آزمایشات تاثیر مقادیر مختلف غلظت اولیه فنل (۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه غلظت اولیه فنل به عنوان دومین آرایه و در سطح ۲ در نظر گرفته شده است. نتایج ارائه شده در نمودار شماره ۲ قسمت (a) نمایانگر این موضوع است که غلظت اولیه فنل تاثیر بسزایی بر راندمان حذف با فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری دارد. بر اساس طراحی آزمایش با مدل آماری تاگوچی بهترین

#### بررسی تاثیر زمان واکنش بر راندمان حذف فنل در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری

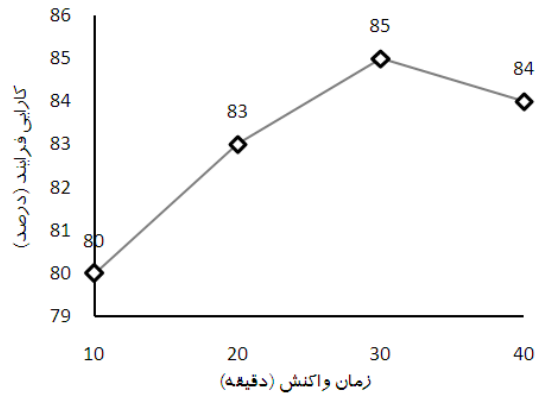
در این مرحله از آزمایشات تاثیر زمان واکنش بر راندمان حذف فنل مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه بازه زمانی انتخاب شده ۱۰ تا ۴۰ دقیقه بود که بر اساس طراحی مدل آماری تاگوچی، این آرایه در سطح ۱ قرار گرفت. نتایج ارائه شده در نمودار شماره ۱ قسمت (a) تاثیرگذار بودن زمان واکنش را در طی این فرایند نشان می‌دهد. طبق این مدل زمان واکنش بهینه ۳۰ دقیقه تعیین شده است. همچنین نتایج نسبت S/N این پارامتر طبق نمودار شماره ۱ قسمت (b) حدود ۳۸/۵ می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می‌دهد که تاثیر این پارامتر

نسبت نزدیک ۳۹ است. نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می‌دهد که تاثیر این پارامتر  $69/5$  ( $RF=69/5$ ) است و از لحاظ اهمیت در اولویت نخست قرار دارد.



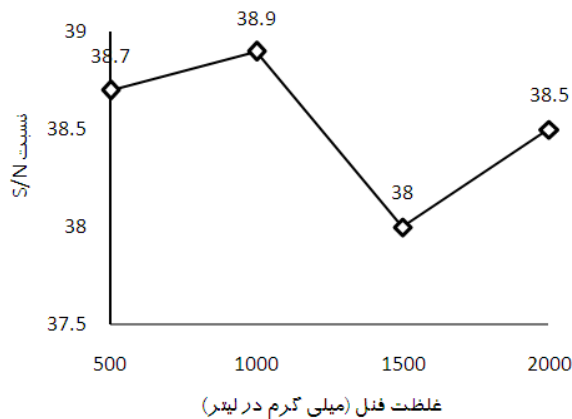
(b)

غلظت انتخاب شده در این فرایند ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر می‌باشد. همچنین نتایج ارائه شده در نمودار ۲ قسمت (b) که بیانگر نسبت S/N می‌باشد، نشان می‌دهد که در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر این

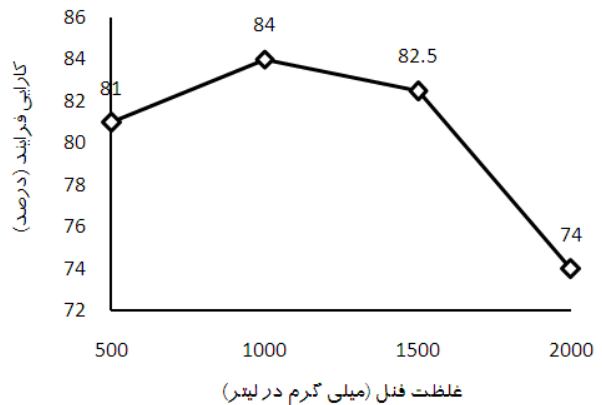


(a)

نمودار ۱. (a) تاثیر زمان بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری بر حذف فنل، (b) تاثیر نسبت S/N زمان واکنش بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری بر حذف فنل



(b)



(a)

نمودار ۲. (a) تاثیر غلظت اولیه فنل بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف فنل، (b) نسبت S/N غلظت اولیه فنل بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف فنل

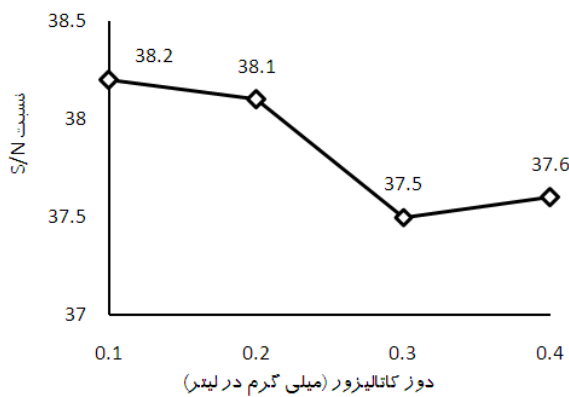
نتایج ارائه شده در نمودار ۳ بیانگر تاثیر گذار بودن این پارامتر بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری می‌باشد. طبق این نمودار مدل آماری تاگوچی بهترین مقدار دوز کاتالیزور را  $0/1$  گرم تعیین کرده است. همچنین نتایج نمودار ۳ قسمت (b) که بیانگر نسبت S/N می‌باشد در دوز بهینه  $0/1$  (گرم) این نسبت بالاتر از

### بررسی تاثیر مقادیر دوز کاتالیزور بر راندمان حذف فنل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری

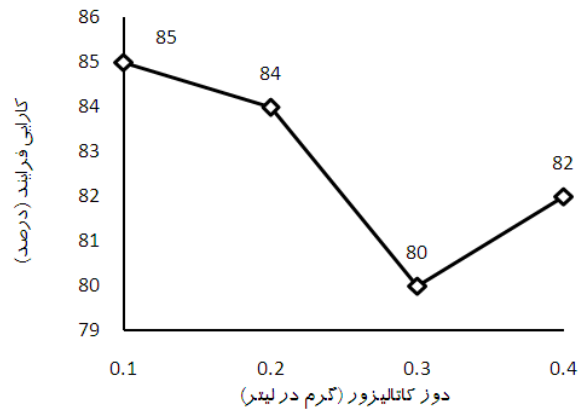
در این بخش تاثیر مقادیر مختلف دوز نانوذرات  $Fe/MgO$  بعنوان کاتالیزور ( $0/1-0/4$  گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه این پارامتر به عنوان سومین آرایه و در سطح ۴ انتخاب شد.

برابر ۴ (RF=۴) است و بر اساس نتایج به دست آمده از این بخش در اولویت سوم قرار می گیرد.

۳۸ می باشد. نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می دهد که تاثیر این پارامتر از لحاظ تاثیر دارای RF



(b)



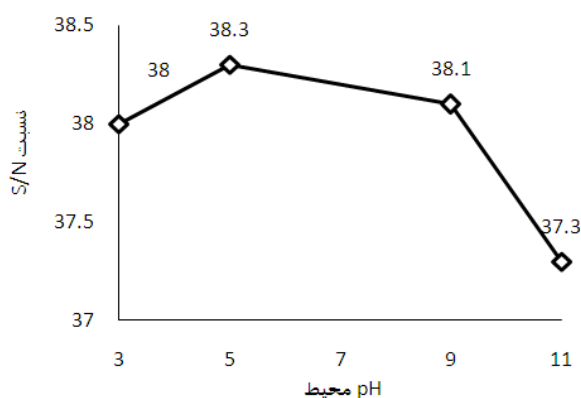
(a)

نمودار ۳. (a) تاثیر میزان دوز کاتالیزور بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف فنل، (b) نسبت S/N دوز کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف فنل

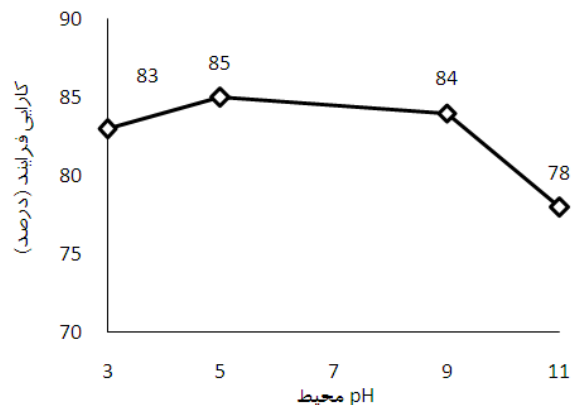
این مدل آماری pH بهینه در حذف فنل برابر ۵ تعیین شده است. که در این pH مقدار نسبت S/N حدود ۳۸/۵ تعیین شده است (نمودار ۴ قسمت (b)). نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می دهد که تاثیر این پارامتر ۶/۷۵ (RF=۶/۷۵) است و بیانگر این موضوع است که pH در اولویت دوم قرار دارد.

بررسی تاثیر مقادیر pH محیط بر راندمان حذف فنل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری

در این قسمت تاثیر مقادیر مختلف pH محیط بر راندمان حذف فنل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری به عنوان چهارمین آرایه در سطح ۴ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در نمودار ۴ بیانگر تاثیر گذار بودن pH محیط بر فرایند حذف است. طبق آنالیز



(b)



(a)

نمودار ۴. (a) تاثیر pH محیط بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف فنل، (b) نسبت S/N pH محیط بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف فنل

## بحث

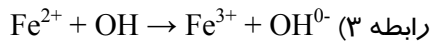
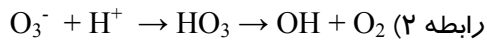
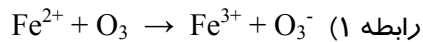
زمان واکنش، یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر فرایندهای مختلف از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. با افزایش زمان واکنش این فرصت به ماده اکسید کننده مانند ازن و رادیکال هیدروکسیل تولید شده از تجزیه مولکول ازن داده می شود که مدت زمان بیشتری در تماس با آلاینده باشد و در نتیجه درصد بالاتری از آلاینده را حذف نموده و به طبع آن واکنش، راندمان بیشتری داشته باشد. در این مطالعه زمان تماس ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه تعیین شد که بر اساس نتایج ارائه شده بیش از این مدت زمان تنها کارایی فرایند تغییر محسوسی نخواهد کرد بلکه باعث افزایش هزینه های راهبری فرایند خواهد شد. مطالعات پیکوتو<sup>۱</sup> و همکاران بر روی بهینه سازی تصفیه شیرابه زباله با استفاده از فرایند ازن زنی کاتالیزوری با بهره گیری از مدل آماری تاگوچی نشان داد که زمان واکنش فرایند ازن زنی به عنوان یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر فرایند است و بالاترین کارایی واکنش در حالی به دست آمد که زمان واکنش در حالت بهینه قرار دارد (۲۰). گوی بینگ هونگ<sup>۲</sup> و همکاران حذف بنزویک اسید با فرایند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگون را با مدل آماری تاگوچی بهینه سازی کردند که در زمان واکنش به عنوان یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر فرایند ازن زنی شناخته شد و تاثیر این پارامتر بر کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت (۲۱). همچنین مطالعات لی ژایو<sup>۳</sup> و همکاران تحت عنوان بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیزور Ceramic Honeycomb در حذف نیتروبنزن از محیط های آبی مدت زمان ۳۰ دقیقه را به عنوان زمان بهینه تعیین کردند (۲۲). از دیگر پارامترهای تاثیرگذار بر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند

ازن زنی کاتالیزوری غلظت اولیه آلاینده های ورودی به محفظه واکنش می باشد که در مطالعات مشابه مورد بررسی قرار گرفته است (۴،۲۳). طی این مطالعات ثابت شده است که این پارامتر بر روی راندمان حذف تاثیرگذار است. طی مطالعات صورت گرفته (۲۹) در زمینه های فرایند ازن زنی کاتالیزوری، غلظت اولیه در هر مطالعه ای سنجیده شده است و تاثیرگذار بودن آن مورد تایید قرار گرفته است. همان گونه که در مقدمه اشاره شد، فنل و ترکیبات فنلی بر حسب منبع انتشار به محیط زیست در غلظت های مختلف در محیط یافت می شوند و در اکثر مطالعات ازن زنی کاتالیزوری تاثیر غلظت آلاینده ها سنجیده می شود، بنابراین تعیین تاثیر غلظت اولیه فنل بر کارایی این فرایند نیز مورد مطالعه قرار گرفت (۲۴). بدیهی است که با افزایش غلظت آلاینده در محیط، مصرف مواد اکسیدان مانند رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن بیشتر می شود. کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت آلاینده را می توان اینگونه تفسیر نمود که در شرایطی که تمامی پارامترها از قبیل میزان ازن ورودی، دوز کاتالیزور و زمان واکنش ثابت است و میزان یکسانی از اکسید کننده تولید می شود غلظت اولیه آلاینده افزایش می یابد، در نتیجه فرایند تجزیه آلاینده در غلظت های بالا به صورت کامل صورت نمی گیرد و باعث کاهش راندمان و تولید محصولات حد واسط می گردد. بنابراین جهت دسترسی به راندمان های بالاتر تجزیه؛ در غلظت های بالای فنل می توان با افزایش دوز ازن؛ جریان ازن ورودی؛ افزایش زمان ازن زنی به این هدف دست یافت (۲۳). نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه ادریان<sup>۴</sup> و همکاران و هوانگ<sup>۵</sup> و همکاران بر روی حذف سیپروفلوکساسین با فرایند ازن زنی کاتالیزوری همخوانی دارد (۲۵،۲۶). همچنین طی مطالعاتی که

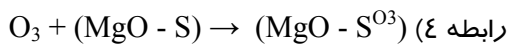
<sup>1</sup> Peixoto<sup>2</sup> Gui-Bing Hong<sup>3</sup> Lei Zhao<sup>4</sup> Adrian<sup>5</sup> Huang



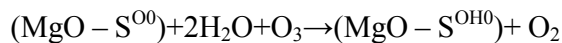
انتخاب گردید. رابطه ۱ تا ۳ واکنش بین مولکول ازن و یون‌های آهن را نشان می‌دهد (۳۱).



و همچنین طبق رابطه ۴ تا ۶ حضور منیزیم اکسید در محیط باعث ایجاد رادیکال‌های مختلف از جمله رادیکال هیدروکسیل منیزیم اکسید خواهد شد که باعث افزایش کارایی فرایند ازن‌زنی خواهد شد (۲۴).



(رابطه ۶)



مطالعه‌ای که کیوفنگ ژآوو و همکاران انجام دادند حذف رنگ متیلن بیلو را با کمک مدل آماری تاگوچی بهینه‌سازی کردند. در این مطالعه پارامتر دوز کاتالیزور به عنوان یکی از پارامترهای در سطح چهارم تاثیرگذار لحاظ شد. در این مطالعه دوز کاتالیزور در محدوده ۱۵-۱ گرم در لیتر انتخاب شد. نتایج این مطالعه نیز حاکی از تاثیرگذاری این پارامتر بر کارایی فرایند است و بالاترین کارایی فرایند را هنگامی بیان کردند که دوز کاتالیزور در بیشترین مقدار انتخابی بود که ۱۵ گرم در لیتر است. در این حالت بیش از ۹۸ درصد از آلاینده حذف شد (۲۷). pH محیط از دیگر پارامترهای تاثیرگذار بر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به ویژه فرایند ازن‌زنی می‌باشد. در شرایط اسیدی ازن بطور مستقیم با مولکول‌های آلی وارد واکنش می‌شود که این افزایش سرعت تجزیه در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری و مولکول‌های فنل نسبت داده می‌شود (۳۱). نتایج مطالعات لین بین و همکاران بر روی تعیین کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با کاتالیزورهای منگنز و بروکیت در حذف فنل از محیط‌های آبی نشان داد که پارامتر pH تاثیرگذاری بسزایی در فرایند ازن‌زنی

کیوفنگ ژآوو<sup>۱</sup> و همکاران انجام دادند، حذف رنگ متیلن بیلو را با کمک مدل آماری تاگوچی بهینه‌سازی کردند. در این مطالعه پارامتر غلظت اولیه آلاینده به عنوان یکی از پارامترهای تاثیرگذار لحاظ شده و در سطح سوم قرار گرفت. نتایج این مطالعه نیز حاکی از تاثیرگذاری این پارامتر بر کارایی فرایند است و بالاترین کارایی فرایند را هنگامی بیان کردند که غلظت رنگ متیلن بیلو در کمترین مقدار انتخابی بود (۲۷). لین بین<sup>۲</sup> و همکاران تاثیر فنل بر کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری را مورد بررسی قرار دادند که نتایج این مطالعه بیان می‌کند که بالاترین کارایی فرایند در حذف فنل و COD در غلظت پایین فنل صورت گرفته است (۲۳). در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری مقدار دوز کاتالیزور مورد استفاده یکی از مهمترین پارامترهای بهره‌برداری است. بطوری‌که در همه مطالعات صورت گرفته (۲۸،۲۹) در این زمینه، این پارامتر را قطعاً مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج مطالعه نشان می‌دهد که با تغییر میزان دوز کاتالیزور تغییر در راندمان حذف ایجاد شده است. بر اساس مطالعات صورت گرفته سه واکنش اصلی در مکانیسم فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری به دلیل حضور کاتالیزور رخ می‌دهد (۳۰): جذب شیمیایی ازن بر روی سطح کاتالیزور که منجر به تولید گونه‌های فعال و متعاقباً اکسیداسیون مولکول‌های آلی جذب نشده می‌باشد. جذب شیمیایی مولکول‌های آلی بر سطح کاتالیست موجب اکسیداسیون بیشتر این مولکول‌ها توسط ازن گازی و ازن محلول خواهد شد و در نهایت جذب شیمیایی ازن و مولکول‌های آلی بر سطح کاتالیست و انجام واکنش‌های بعدی بین گونه‌های جذب شده خواهد شد (۳۰). در این مطالعه یون‌های آهن به دلیل ویژگی‌های مناسب مانند ارزان قیمت بودن؛ خاصیت فعال‌سازی بالا و احیای آسان یون‌های سه ظرفیتی به یون‌های دو ظرفیتی

<sup>1</sup> Qiongfang Zhuo

<sup>2</sup> Lin Yin

حدود ۲۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاهش یافت که راندمان حذف COD حدود ۵۰ درصد تعیین شد. نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر این موضوع است که می‌توان با استفاده از مدل آماری تاگوچی، در تعداد معینی از آزمایشات، فرایند ازن زنی کاتالیزروی با نانوذرات Fe/MgO در حذف فنل را بهینه‌سازی نمود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که فرایند ازن زنی دارای قابلیت بالا در کاهش غلظت فنل می‌باشد. مسیر فرایند حذف فنل نیز با  $R^2=0.97$  قابل پیش‌بینی است. همچنین این فرایند به عنوان یک فرایند دوستدار محیط زیست، توانایی تجزیه آلاینده فنل به ترکیبات معدنی بی‌خطر را بدون تولید هیچ‌گونه زایدات مانند لجن دفعی دارد.

#### تشکر و قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان تحت عنوان پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط به شماره ۹۲۰۲۱۰۴۲۷ به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

کاتالیزوری و ازن زنی ساده داشته که کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری نسبت به ازن زنی ساده در pH بهینه به دست آمده بیشتر می‌باشد (۲۳). میزان کارایی فرایند در معدنی‌سازی محلول حاوی فنل بر اساس اندازه‌گیری میزان COD اولیه و میزان COD پس از واکنش در شرایط بهینه طبق روش استاندارد ارائه شده در کتاب مرجع آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد (۱۸). در این بخش از مطالعه مشخص شد که میزان کارایی فرایند در حذف COD تقریباً ۵۰ درصد است.

#### نتیجه گیری

شرایط بهینه در این مطالعه طبق نتایج به دست آمده در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه، دوز کاتالیزور ۰/۱ گرم، غلظت اولیه آلاینده ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۵ تعیین شد. در این شرایط میزان راندمان حذف فنل ۹۱/۰۶ درصد تعیین شد. همچنین میزان COD نمونه فنل به عنوان شاخص قابلیت فرایند در حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از روش ارائه شده در استاندارد متد، ۳۹۰۰ میلی گرم به دست آمد که بعد از انجام فرایند در شرایط بهینه این میزان به

#### References

- 1- El-Ashtoukhy E, El-Taweel Y, Abdelwahab O, Nassef E. Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor. *Int J Electrochem Sci.* 2013;8:1534-50.
- 2- Krawczyk P, Skowroński J. Multiple anodic regeneration of exfoliated graphite electrodes spent in the process of phenol electrooxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2014;18(4):917-28.
- 3- Gupta VK, Nayak A, Agarwal S, Tyagi I. Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions. *Journal of colloid and interface science.* 2014;417:420-30.
- 4- Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. *Journal of Hazardous Materials.* 2009;171(1-3):175-81.
- 5- Subha R, Namasivayam C. Kinetics and isotherm studies for the adsorption of phenol using low cost micro porous ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon. *Journal of Environmental Engineering and Science.* 2013;8(1):23-35.
- 6- Arshad M, Hadjar S. Preparation of activated carbon from oil palm empty fruit bunch for adsorption of phenol and hydrogen: *Universiti Teknologi Malaysia, Universiti Teknologi Malaysia, Faculty of Chemical Engineering;* 2013.
- 7- Pradhan B, Murugavelh S, Mohanty K. Phenol Biodegradation by Indigenous Mixed Microbial Consortium: Growth Kinetics and Inhibition. *Environmental Engineering Science.* 2012;29(2):86-92.

- 8- Ni X, Xing H, Yang Q, Wang J, Su B, Bao Z, et al. Selective Liquid-Liquid Extraction of Natural Phenolic Compounds Using Amino Acid Ionic Liquids: A Case of  $\alpha$ -Tocopherol and Methyl Linoleate Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51(18):6480-8.
- 9- Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2):265-88.
- 10- Cao Q, Yu Q, Connell DW, Yu G. Titania/carbon nanotube composite (TiO<sub>2</sub>/CNT) and its application for removal of organic pollutants. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2013;15(6):871-80.
- 11- Feng L, van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G, Oturan MA. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228:944-64.
- 12- Umar M, Roddick F, Fan L, Aziz HA. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater—a review. *Chemosphere*. 2013;90(8):2197-207.
- 13- Ramachandran K, Suganya T, Nagendra Gandhi N, Renganathan S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;22:410-8.
- 14- Ng LY, Mohammad AW, Leo CP, Hilal N. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination*. 2013;308:15-33.
- 15- Lee J-E, Jin B-S, Cho S-H, Han S-H, Joo O-S, Jung K-D. Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2005;22(4):536-40.
- 16- Filippousi M, Angelakeris M, Katsikini M, Paloura EC, Efthimiopoulos I, Wang Y, et al. Surfactant Effects on the Structural and on the Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(29):16209-17.
- 17- Tsui K-L. An overview of Taguchi method and newly developed statistical methods for robust design. *Iie Transactions*. 1992;24(5):44-57.
- 18- Eaton AD, Clesceri LS, Greenberg AE. Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association. Washington, DC. 2005:20001-3710.
- 19- Nalbant M, Gökaya H, Sur G. Application of Taguchi method in the optimization of cutting parameters for surface roughness in turning. *Materials & design*. 2007;28(4):1379-85.
- 20- Peixoto A, Silva M, Izário Filho H. Leachate treatment process at a municipal stabilized landfill by catalytic ozonation: an exploratory study from Taguchi orthogonal array. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2009;26(3):481-92.
- 21- Hong G-B, Chiou C-S, Su T-L, Chang C-Y, Chen H-W, Lin Y-F. Optimizing treatment of benzoic acid by ozone process with recyclable catalyst of magnetism. *Environmental technology*. 2013;34(24):3145-52.
- 22- Zhao L, Ma W, Ma J, Yang J, Wen G, Sun Z. Characteristic mechanism of ceramic honeycomb catalytic ozonation enhanced by ultrasound with triple frequencies for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Ultrasonics sonochemistry*. 2014;21(1):104-12.
- 23- He K, Dong YM, Li Z, Yin L, Zhang AM, Zheng YC. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;159(2-3):587-92.
- 24- Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):1-7.
- 25- Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2012;227:227-36.
- 26- Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresource technology*. 2011;102(23):10987-95.
- 27- Zhuo Q, Ma H, Wang B, Fan F. Degradation of methylene blue: Optimization of operating condition through a statistical technique and environmental estimate of the treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(1-2):44-51.

- 
- 28- Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresource technology*. 2012;119:66-71.
- 29- Mortazavi S, Asgari G, Hashemian S, Moussavi G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2010;100(2):471-85.
- 30- Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;46(4):639-69.
- 31- Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*. 1999;53(1):61-72.

# Optimization of Catalytic Ozonation Process by Using Fe/MgO Nanoparticle in Removal of Phenol from Aqueous Solution with Design of Experiments Based on Taguchi Statistical Modeling

Mehralipour J\*<sup>1</sup>, Asgari G<sup>2</sup>

1. Students' Research Committee (SRC), Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +988134523451 Fax: +98813838509 E-mail: Jamalmehralipour@yahoo.com

Received: Jun 12, 2013 Accepted: Nov 3, 2013

## ABSTRACT

**Background & Objectives:** The presence of phenol in effluents may cause risk to human health. By Taguchi statistical model, the process can be optimized by certain number of experiments. The aim of this study was optimization of catalytic ozonation process in removal of phenol from aqueous environments by Nano Fe / MgO with Taguchi statistical model.

**Methods:** In this experimental study, experiment design was set based on the statistical model. Parameters such as pH (3, 5, 9, and 11), initial concentration of pollutant (500, 1000, 1500, and 2000 mg/L), reaction time (10, 20, 30, and 40 min) and catalytic dose (0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 g/L) in 4 layers and 4 levels were investigated. Data were analyzed with Minitab ver.16 software. Residual concentration of phenol was measured according to standard method book.

**Results:** The results showed that, efficiency of phenol removal depends on various operational parameters. The optimum conditions of phenol removal was obtained at reaction time=30 min, pH=5, the phenol initial concentration of 1000 mg/L and catalyst dose of 0.1 g/L. Among the factors investigated; initial concentration of phenol has the maximum effect (69.5%) and reaction time the minimum (3.2%) effect in optimum conditions. S/N ratio of 39.39 was estimated at optimum conditions.

**Conclusions:** By using Taguchi statistical model, phenol removal was optimized in certain number of experiments. Ozonation process has high capability in phenol removal.

**Keywords:** Phenol; Catalytic Ozonation; Fe/MgO Nanoparticles; Taguchi Statistical Model; Aquatic.