

ساخت نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ و کاربرد آن در فرآیند فوتوفنتون برای حذف

سورفکتانت از محلول های آبی

ریحانه رحیم پور، ناز چائی بخش*

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۳۱

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۳/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۱۱

چکیده

روش فوتوفنتون یکی از روشهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه پساب های حاوی مواد آلی سخت تجزیه پذیر است. در این پژوهش، حذف سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات به وسیله نانوکاتالیزور $MnFe_2O_4/ZnO$ با فرایند اکسیداسیون فوتوفنتون بررسی شده است. در این مطالعه، ابتدا نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ سنتز و شناسایی شد و سپس در فرآیند فوتوفنتون تحت نور UV مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف مثل pH، مقادیر مختلف کاتالیزور و هیدروژن پراکسید بر فرآیند بررسی شد. با نانوکاتالیزور سنتز شده در شرایط بهینه، $pH=7$ با غلظت سورفکتانت ۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه و مقدار پراکسید هیدروژن ۲/۲۴ میلی لیتر، بازده حذف ۱۰۰ درصد به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان می دهد روش پیشنهادی با استفاده از نانوکاتالیزور سنتز شده در حذف سورفکتانت، بازده بالایی دارد.

کلمات کلیدی: پساب، سورفکتانت، سدیم دودسیل سولفات، اکسیداسیون فوتوفنتون، نانوکاتالیزور.

۱- مقدمه

سورفکتانت های آنیونی از پرمصرف ترین گروه سورفکتانت ها هستند و حدود ۹۰ درصد از کل سورفکتانت های یونی را تشکیل می دهند. یکی از پرکاربردترین سورفکتانت های آنیونی که در ساختار پاک کننده های تجاری استفاده می شود، سدیم دودسیل سولفات (SDS) است. این ماده یک سورفکتانت سنتزی با زنجیره هیدروکربن دوازده تایی است. مولکول سورفکتانت یک سر آب دوست (قطبی) و یک دم آبگریز (غیرقطبی) دارد. این مواد به طور گسترده ای در پاک کننده های خانگی، پلیمرها، رنگها، جوهرها، حشره کش ها، داروسازی، کاغذ و خمیر، پالایش نفت، صنایع نساجی و دباغی استفاده می شوند [۱]. سورفکتانت ها براساس بار، به چهار گروه آنیونی، کاتیونی، آمفوتریک و غیر یونی تقسیم می شود. تخلیه فاضلاب های خانگی و صنایع حاوی سورفکتانت به محیط زیست، سبب ورود سورفکتانت ها به اکوسیستم های آبی و خاکی می شود [۲].

اگرچه غلظت سورفکتانت های آنیونی در سیستم های تصفیه فاضلاب شهری به طور متوسط ۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر است [۳]، اما حتی ورود مقادیر کم (بیشتر از ۰,۱ میلی گرم در لیتر) از این ترکیبات به اکوسیستم ها، مشکلاتی مانند سمیت برای انسان ها و حیوانات، آثار بسیار خطرناک بر روی آبزیان و گیاهان، آلودگی آب های زیرزمینی و دریاچه ها، افزایش جلبک ها و تولید کف را به همراه دارد [۴]. بنابراین حذف این مواد قبل از تخلیه ی پساب های صنعتی و خانگی به محیط زیست لازم است. روش های گوناگونی برای حذف سورفکتانت ها وجود دارد مانند جذب سطحی روی کربن فعال، تجزیه زیستی، اکسیداسیون شیمیایی، حذف الکترو شیمیایی و غیره [۵]. اما باید توجه داشت که در شرایط بی هوازی سورفکتانت های موجود در پسابها، تجزیه ی بیولوژیکی نمی شوند. همچنین با این که سورفکتانت ها در شرایط هوایی تا حدودی تجزیه پذیری بیولوژیکی دارند ولی بعضی از آنها خاصیت ضدباکتریایی دارند که از فعالیت باکتری های مسئول تصفیه زیستی در تصفیه خانه های فاضلاب جلوگیری می کنند. علاوه بر این، روش های تصفیه ی بیولوژیکی، زمان بر است که سبب افزایش هزینه ها نیز می شود [۶]. با در نظر گرفتن این مشکلات باید روش های دیگر را برای حذف این مواد در نظر گرفت. طی چند دهه ی گذشته مطالعاتی روی فناوری جدید با عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پی شرفته انجام شده که تاثیر زیادی روی اکسیداسیون و حذف مواد آلی و غیر آلی دارند. این فرآیند براساس تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل عمل می کند. به وسیله این رادیکال ها، مواد آلی آلاینده تخریب و به مولکول های ساده تری مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل می شوند [۷ و ۸]. از موثرترین روش های فرآیند اکسیداسیون پی شرفته، اکسیداسیون فوتون است که در یک محلول آبی با واکنش بین یون های آهن و هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسیدکننده ی قوی تعداد زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید میشود [۹]. از دیگر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته که کارایی بالای در حذف مواد آلی دارد، کاربرد همزمان اشعه ی UV با هیدروژن پراکسید است. در این روش طی فوتولیز، اشعه UV با انرژی بیشتری از انرژی پیوندی ترکیب، آن را مستقیماً می شکند؛ ولی در مواردی که با هیدروژن پراکسید ترکیب می شود، این اکسیدکننده، را جذب کرده و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند؛ در این حالت رادیکال هیدروکسیل با آلاینده ها واکنش داده و آنها را اکسید می کند [۱۰]. از مزایای مهم این فرآیند، سادگی آن است. به علاوه H_2O_2 می تواند به راحتی به سیستم افزوده شود و به علت حلالیت بالای آن در آب هیچ محدودیتی از نظر انتقال جرم ندارد و سرانجام، این روش می تواند سمیت ترکیبات را بدون تولید لجن کاهش دهد [۱۱ و ۱۲]. ترکیب این دو روش باعث ایجاد فرآیند فوتوفنتون می شود که از کارایی بسیار بالایی در تخریب آلاینده ها برخوردار است.

هدف از این تحقیق، بررسی کارایی حذف سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات به عنوان یک نمونه سورفکتانت آنیونی از محلول آبی با استفاده از نانوکاتالیزور کامپوزیت فریت منگنز و روی اکسید در حضور هیدروژن پراکسید طی فرآیند فوتو فنتون می

باشد. ابتدا نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ سنتز و شناسایی شد. سپس اثر پارامترهای عملیاتی موثر بر حذف سورفکتانت، نظیر pH، مقدار هیدروژن پراکسید و مقدار کاتالیزور با استفاده از روش بهینه سازی سطح پاسخ در این مقاله مورد بحث و بررسی قرار میگیرد. نتایج این تحقیق میتواند برای تصفیه پساب های واقعی حاوی سورفکتانت مورد استفاده قرار گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

منگنز (II) کلرید، آهن (III) کلرید و سدیم دودسیل سولفات از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. روی استات، سیتریک اسید، محلول آمونیاک، هیدروژن پراکسید، متیلن بلو، فنل فتالئین و کلروفرم از شرکت مرک خریداری شدند. برای تنظیم pH از محلولهای NaOH و HCl استفاده شد.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه طیف سنج FT-IR مدل Alpha-Burker، پراش پرتو ایکس Philips pw 1830 XRD (Cu-K α X-radiation, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) و میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3 FEG-SEM انجام شد. جذب محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر SPEKOL 1300_Analytikaljen اندازه گیری شد.

۲-۳- سنتز نانوکاتالیزور

برای سنتز نانو کاتالیزور فریت منگنز، 100 ml محلول $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (5 mmol) به محلول $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (10 mmol) در آب اضافه شد. سپس مخلوط به مدت یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد روی هیتر قرار گرفت. در مرحله ی بعد ۱۰ میلی لیتر ۶ M NaOH اضافه شد و مخلوط تا رسیدن به pH ۱۱-۱۲ هم زده شد. بلافاصله رسوب سیاه تشکیل شد. سپس مخلوط به مدت یک ساعت تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد هم زده شد، بعد از آن مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد. در نهایت رسوب مغناطیسی تشکیل شده توسط قیف بوختر با آب و اتانول صاف گردید. در مرحله آخر کاغذ صافی حاوی رسوب به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد. رسوب به دست آمده نانو کاتالیزور $MnFe_2O_4$ است. در مرحله بعد، کاتالیزور آماده شده فریت منگنز که پودری سیاه رنگ است با استات روی و سیتریک اسید به نسبت مولی برابر خوب مخلوط شد و به مدت یک ساعت در بوتله ی چینی ساییده شد. سپس در کوره در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. کامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ بدین ترتیب آماده گردید [۱۳].

۲-۴- فرایند اکسیداسیون فوتو فنتون

یکصد میلی لیتر از محلول ۵ میلی گرم در لیتر سدیم دودسیل سولفات در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته می شود. پس از آن، pH محلول تنظیم شد و کاتالیزور $MnFe_2O_4/ZnO$ و آب اکسیژنه اضافه گردید. بعد از آن به مدت ۳۰ دقیقه زیر لامپ UV

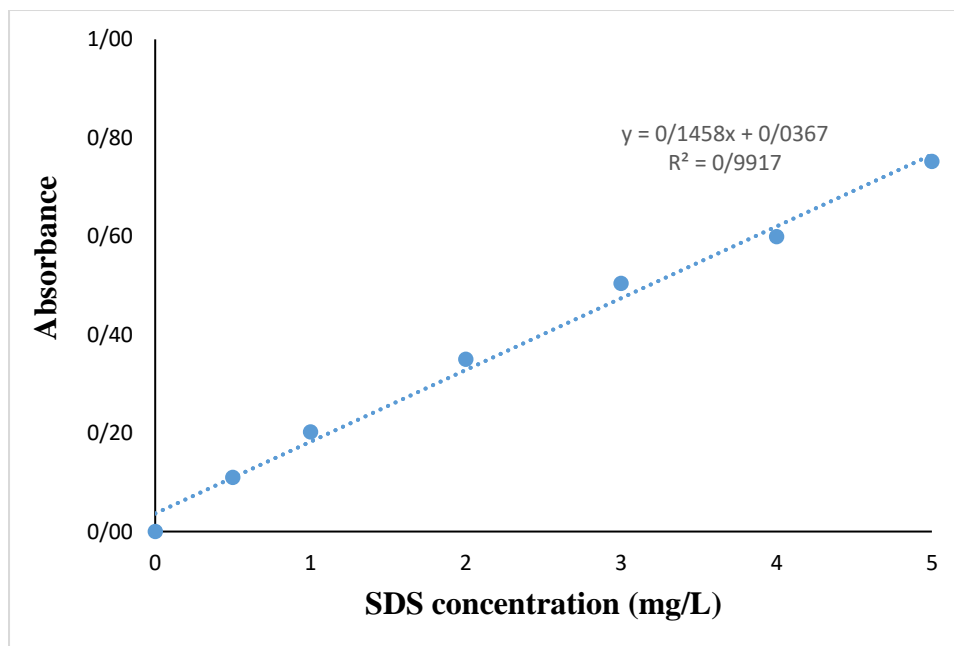
در واکنشگاه فوتو شیمیایی قرار گرفت و هریک از شرایط طراحی آزمایش مورد برر سی قرار گرفت. واکنشگاه فوتو شیمیایی محفظه ای شامل منبع تابش و یک فن جهت خنک کردن منبع تابش و گردش هوا می باشد. تابش توسط لامپ تجاری UV با توان ۴۰۰ وات و شدت روشنایی در حدود ۱۳۵۰ لومن فراهم شد. حدود ۹۰٪ از تابش در منطقه UV-A با طول موج بلند بین (۳۱۵-۴۰۰ نانومتر) و حدود ۱۰٪ در منطقه UV-B با طول موج متوسط بین (۲۸۰-۳۱۵ نانومتر) می باشد. لامپ در فاصله ۳۰ سانتی متری محلول تنظیم شد. محلول بدست آمده پس از حذف سورفکتانت سانتریفیوژ شد و کاتالیزور جداسازی شد.

۲-۵- سنجش میزان سورفکتانت

میزان سورفکتانت باقیمانده پس از حذف با استفاده از روش استاندارد متیلن بلو سنجیده شد [۱۴]. در پایان جذب محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری و نتایج بر اساس منحنی کالیبراسیون استاندارد گزارش گردید (شکل ۱). با استفاده از معادله زیر درصد حذف سورفکتانت محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف سورفکتانت} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

A_0 جذب نمونه حاوی سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات قبل از انجام آزمایش و A جذب نمونه بعد از انجام تصفیه می باشد. جذب هر نمونه در طول موج ماکزیمم متیلن بلو (۶۵۲ نانومتر) اندازه گیری شد.



شکل ۱- نمودار کالیبراسیون سنجش سورفکتانت SDS با روش استاندارد متیلن بلو

۲-۶- مدلسازی و بهینه سازی حذف سورفکتانت

برای مدلسازی و بهینه سازی حذف سورفکتانت از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر (CCRD) استفاده شد [۱۶ و ۱۵]. متغیرهای مستقل در این مطالعه pH در محدوده ۲-۹، غلظت هیدروژن پراکسید و مقدار کاتالیزور بودند که در زمان ۳۰ دقیقه تابش نور UV برای ۰/۵ تا ۵/۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید و ۵ تا ۵۰ میلی گرم کاتالیزور مورد آنالیز قرار گرفتند. از داده های روش طراحی جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جمله ای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد:

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

که در آن y پاسخ (حذف سورفکتانت)، x متغیرهای مستقل، و β ضرایب مدل می باشند.

۲-۷- مدلسازی سینتیکی فرآیند فوتوفنتون

در این مطالعه، شش مدل سینتیکی برای آنالیز داده های سینتیکی تخریب SDS با نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ در فرآیند فوتوفنتون مورد استفاده قرار گرفت [۱۶ و ۱۷].

مدل مرتبه اول:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (3)$$

مدل مرتبه دوم:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (4)$$

مدل شبه مرتبه اول:

$$\ln(C - C_0) = \ln C - kt \quad (5)$$

مدل شبه مرتبه دوم:

$$\frac{t}{C} = \frac{t}{C_0} - \frac{1}{kC_0^2} \quad (6)$$

مدل فروندلیش اصلاح شده، یک سیستم جذب-واجذب کنترل شده را نشان می دهد که با معادله زیر بیان می شود:

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} = kt^b \quad (7)$$

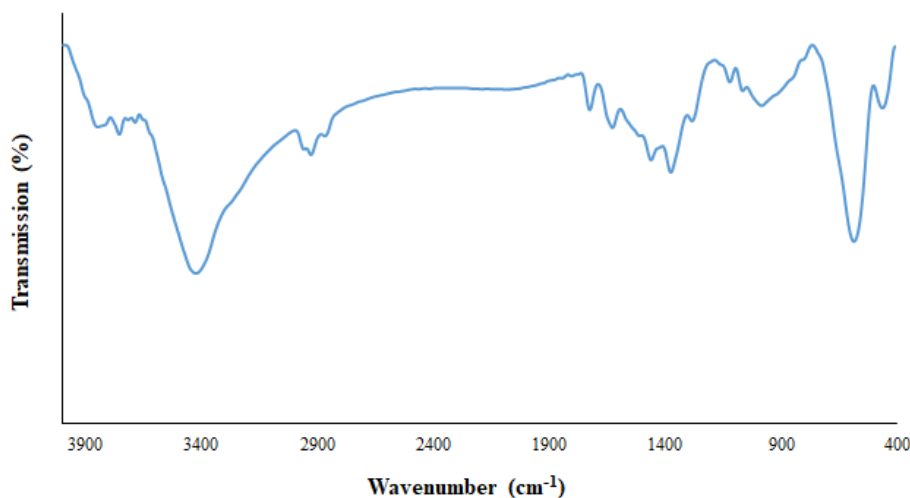
مدل سهمی گون-نفوذ، کنترل نفوذی SDS را بر روی سطح کاتالیزور نشان می دهد که در آن C_0 غلظت اولیه SDS، C غلظت نهایی SDS در زمان t، k ثابت سرعت، t زمان و b و α مقادیر ثابت می باشند [۱۷].

$$\frac{(1 - C_t/C_0)}{t} = kt^{-1/2} + \alpha \quad (8)$$

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی کاتالیزور

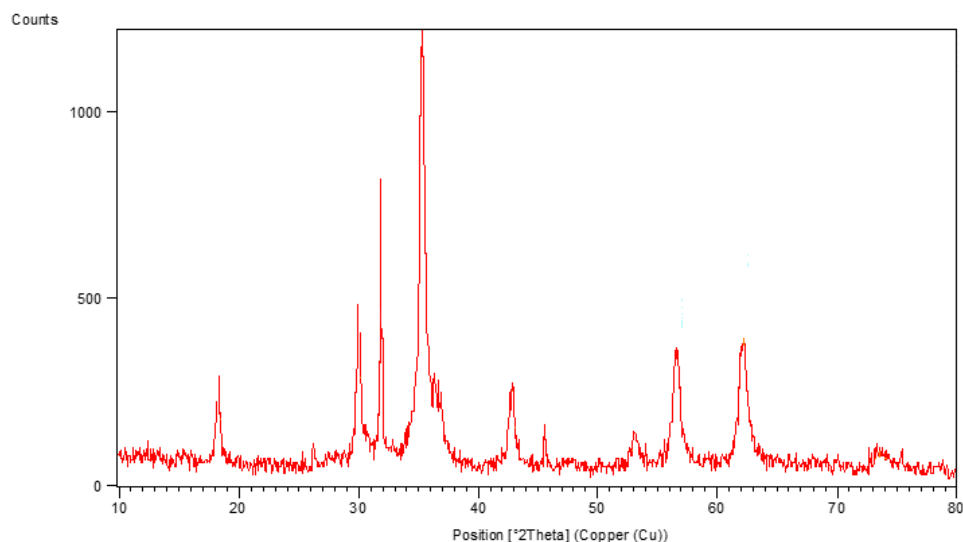
طیف FT-IR کاتالیزور سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در 591 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $Mn-O$ است. پیک مربوط به ارتعاش کششی ZnO در 458 cm^{-1} مشاهده می شود. همان طور که پیش از این نیز در برخی گزارشات اشاره شده است [۱۸]، به نظر می رسد که پیک مربوط به ارتعاش کشش $Fe-O$ در فرکانس های کوتاه تر و در عدد موج کمتر از 400 cm^{-1} ظاهر شده باشد. پیک قوی در 3443 cm^{-1} و نیز پیک ظاهر شده در 1646 cm^{-1} مربوط به حالت های ارتعاش کششی و خمشی مولکول های آب و گروه های OH سطحی می باشد.



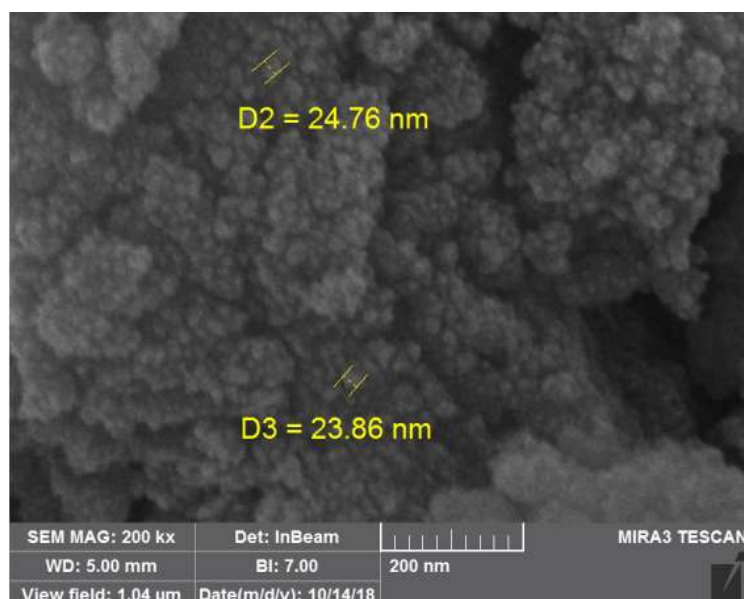
شکل ۲- طیف FT-IR نانو کاتالیزور $MnFe_2O_4/ZnO$

به منظور تعیین ساختار فاز کریستالی نانوذرات سنتز شده در این مطالعه از روش پراش اشعه ای ایکس (XRD) استفاده شده و نتایج با الگوهای استاندارد گزارش شده برای هر ساختار مطابقت داده شد. طیف XRD نانوذرات $MnFe_2O_4/ZnO$ در شکل ۳ نشان داده شده است. شدت بالا و تیزی پیک های مشخص XRD نشان دهنده ی کیفیت خوب ساختار کریستالی نانوذرات تهیه شده است. پیک های مربوط به ساختار ZnO که در 2θ برابر با 31.8° ، 36.3° ، 45.6° و 73.5° مشاهده می شود و به ترتیب مربوط به صفحات انعکاس (100) ، (101) ، (102) و (004) می باشد در نانو کامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ به وضوح قابل مشاهده است [۱۹ و ۲۰]. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات $MnFe_2O_4$ با الگوهایی که پیش از این برای این ترکیب گزارش شده است مطابقت دارد [۲۱]. پیک های مربوط به فاز $MnFe_2O_4$ که در 2θ برابر با 18.2° ، 29.9° ، 35.3° ، 42.8° ، 53.1° ، 56.6° و 62.1° مشاهده می شود و به ترتیب مربوط به صفحات انعکاس (111) ، (220) ، (311) ، (222) ، (400) ، (422) ، (511) و (440) می باشد در نانو کامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ نیز به وضوح قابل مشاهده است. اندازه ی ذرات با استفاده از رابطه ی شرر به دست آمد و برای نانو کامپوزیت در حدود 25 نانومتر محاسبه شد.

ریخت شناسی سطح نانوذرات $MnFe_2O_4/ZnO$ تهیه شده که با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مطالعه شد نشان می‌دهد که نانوذرات آگلومره شده کروی شکل و با توزیع اندازه ی یکنواخت با اندازه تقریبی حدود ۲۵ نانومتر می باشند (شکل ۴).



شکل ۳- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نانوذرات $MnFe_2O_4/ZnO$



شکل ۴- تصویر SEM نانوذرات $MnFe_2O_4/ZnO$

۳-۲- مدلسازی و آنالیز آماری

تطابق داده های تجربی بدست آمده بر اساس طراحی آزمایشات که در جدول ۱ آمده است به مدل‌های مختلف و آنالیز واریانس آن نشان میدهد که بهترین مدل برای حذف سورفکتانت مدل با معادله زیر می باشد:

$$C^2 - 1.38 B^2 - 1.28 A^2 + 2.23 BC - 1.40 AC - 1.65 AB - 1.30 C - 1.42 B - 2.40 A + 96.20 = (\%) \text{ حذف سورفکتانت} \quad (9)$$

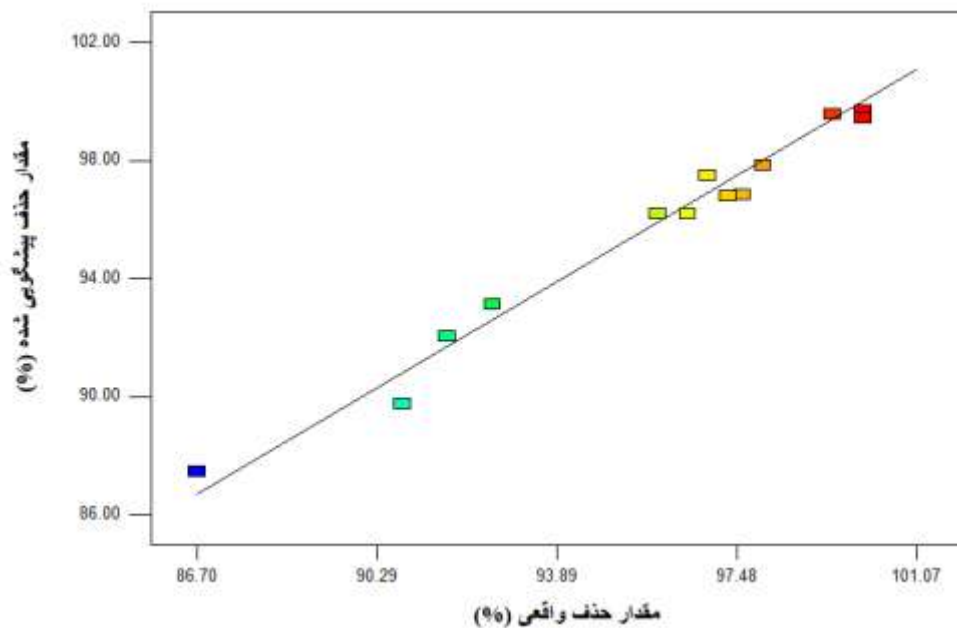
A, B و C به ترتیب pH، مقدار هیدروژن پراکسید و کاتالیزور می باشند. ضریب تعیین (R^2) مدل بدست آمده ۰/۹۷۶۲ می باشد و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار است. تطابق داده های حذف سورفکتانت تجربی و پیشگویی شده با مدل در شکل ۵ آمده است. نتایج حاصل از آنالیز واریانس که در جدول ۲ آمده است نشان می دهد هر سه متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی دار بر حذف سورفکتانت می باشند.

جدول ۱. ماتریس طراحی آزمایش های انجام شده برای حذف سورفکتانت

شماره آزمایش	pH	مقدار هیدروژن پراکسید (میلی لیتر)	مقدار نانوکاتالیزور (میلی گرم)	راندمان حذف (%)
۱	۲/۰	۲/۷۵	۵/۰	۱۰۰/۰
۲	۵/۵	۵/۰۰	۵/۰	۹۷/۳
۳	۵/۵	۰/۵۰	۵/۰	۹۷/۶
۴	۹/۰	۲/۷۵	۵/۰	۹۹/۴
۵	۲/۰	۵/۰۰	۲۷/۵	۱۰۰/۰
۶	۲/۰	۰/۵۰	۲۷/۵	۱۰۰/۰
۷	۵/۵	۲/۷۵	۲۷/۵	۹۶/۵
۸	۹/۰	۵/۰۰	۲۷/۵	۹۱/۷
۹	۵/۵	۲/۷۵	۲۷/۵	۹۵/۹
۱۰	۹/۰	۰/۵۰	۲۷/۵	۹۶/۹
۱۱	۹/۰	۲/۷۵	۵۰/۰	۹۰/۸
۱۲	۵/۵	۰/۵۰	۵۰/۰	۹۲/۶
۱۳	۵/۵	۵/۰۰	۵۰/۰	۸۶/۷
۱۴	۲/۰	۲/۷۵	۵۰/۰	۹۸/۰

جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس مدل درجه ی دوم برای حذف سورفکتانت

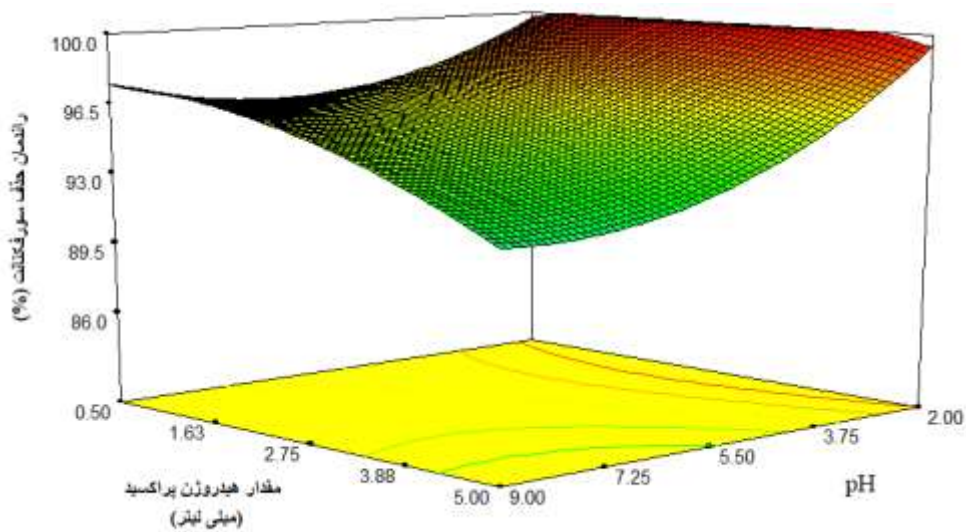
منبع	مجدور مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	F-value	P-value
مدل	۲۰۷/۳۸	۹	۲۳/۰۴	۱۸/۲۵	۰/۰۰۶۶
pH, A	۴۶/۰۸	۱	۴۶/۰۸	۳۶/۵۰	۰/۰۰۳۸
B, مقدار H_2O_2	۱۶/۲۴	۱	۱۶/۲۴	۱۲/۸۷	۰/۰۲۳۰
C, مقدار کاتالیزور	۸۵/۸۱	۱	۸۵/۸۱	۶۷/۹۶	۰/۰۰۱۲
AB	۶/۷۶	۱	۶/۷۶	۵/۳۵	۰/۰۸۱۷
AC	۱۰/۸۹	۱	۱۰/۸۹	۸/۶۳	۰/۰۴۲۵
BC	۷/۸۴	۱	۷/۸۴	۶/۲۱	۰/۰۶۷۳
A^2	۱۵/۸۴	۱	۱۵/۸۴	۱۲/۵۵	۰/۰۲۴۰
B^2	۵/۲۰	۱	۵/۲۰	۴/۱۲	۰/۱۱۲۲
C^2	۶/۰۵	۱	۶/۰۵	۴/۷۹	۰/۰۹۳۸
باقی مانده	۵/۰۵	۴	۱/۲۶		
عدم تطابق	۴/۸۷	۳	۱/۶۲	۹/۰۲	۰/۲۳۸۹
خطای خالص	۰/۱۸	۱	۰/۱۸		
تصحیح کل	۲۱۲/۴۳	۱۳			



شکل ۵- تطابق داده های حذف سورفکتانت تجربی و پیشگویی شده توسط مدل

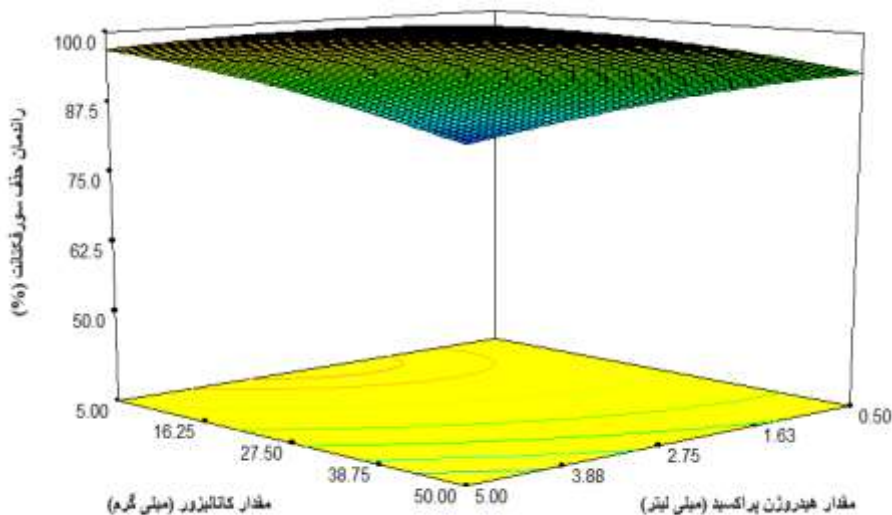
۳-۳- تاثیر پارامترهای واکنش

مطالعه اثر پارامترها در زمان تابش نور ثابت ۳۰ دقیقه انجام شد که در آزمایشات اولیه قبل از طراحی میزان بهینه بدست آمده بود. نتایج حاصل از تاثیر pH و مقدار کاتالیزور بر میزان حذف سورفکتانت به صورت نمودار سه بعدی در شکل ۶ نمایش داده شده است. بیشترین میزان حذف سورفکتانت در pH اسیدی مشاهده می شود که در واکنش فنتون بهینه است. در pH اسیدی با افزایش هیدروژن پراکسید تا حدود ۲/۵ میلی لیتر میزان حذف سورفکتانت افزایش می یابد و بعد از آن کاهش در حذف مشاهده می شود. اما در pH های قلیایی با افزایش هیدروژن پراکسید میزان حذف سورفکتانت کاهش می یابد. معمولاً فرآیند فنتون در pH های اسیدی بهتر عمل می کند و همچنین رادیکال هیدروکسیل در pH های بالاتر از ۷ توانایی اکسیداسیون پایینی دارد [۲۲]. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه شده و رادیکال های هیدروکسیل نیز با یکدیگر ترکیب می شوند. بنابراین حضور بیش از مقدار بهینه ی هیدروژن پراکسید باعث از بین رفتن رادیکال های هیدروکسیل می شود و به این ترتیب راندمان حذف کاهش می یابد [۲۳].



شکل ۶- تاثیر pH و مقدار هیدروژن پراکسید بر کارایی حذف سورفکتانت

نتایج حاصل از تاثیر افزایش پراکسید هیدروژن و کاتالیزور بر میزان حذف سورفکتانت در شکل ۷ نشان داده شده است. مطابق نتایج، میزان بهینه هیدروژن پراکسید در محدوده ۱/۵-۲/۵ میلی لیتر است. در این شرایط بهینه با ۵ میلی گرم کاتالیزور، ماکزیمم حذف سورفکتانت حاصل می شود. در pH ۵/۵ میزان بهینه ی کاتالیزور حدود ۱۵ میلی گرم است و با افزایش کاتالیزور بیش از این مقدار، راندمان حذف کاهش می یابد. اگرچه با افزایش کاتالیزور تعداد سایت های فعال برای تولید رادیکال های هیدروکسید افزایش می یابد اما تحت شرایط بهینه و تابش نور UV میزان کاتالیزور بیشتر از مقدار مطلوب بوده و به دلیل مشکل در نفوذ و انتقال جرم و تجمع نانوذرات می باشد [۲۴].



شکل ۷- تاثیر غلظت هیدروژن پراکسید و کاتالیزور بر کارایی حذف سورفکتانت

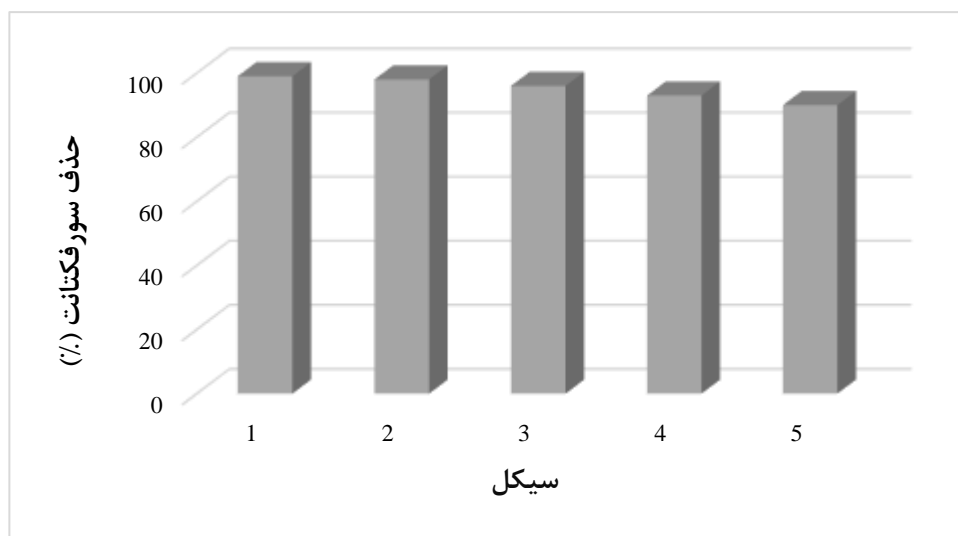
۳-۴- بهینه سازی فرآیند حذف سورفکتانت

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود، در سه حالت راندمان حذف ۱۰۰ درصد بدست آمده است. بین این سه مورد، شماره ۱ که در آن مقدار نانوکاتالیزور مینیمم است ارجحیت دارد. با این حال مورد ۱ به عنوان شرایط بهینه انتخاب نمی شود زیرا pH در آن ۲/۰ است. به همین دلیل، با استفاده از نرم افزار و روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین راندمان حذف سورفکتانت پیشگویی شد. برای این منظور pH بهینه روی ۷ تنظیم شد که در این شرایط پساب بعد از تصفیه نیاز به مواد شیمیایی جهت خنثی سازی و تخلیه به محیط زیست ندارد.

شرایط بهینه بدست آمده شامل $pH=7$ ، با مقدار هیدروژن پراکسید ۲/۲۴ میلی لیتر و مقدار کاتالیزور ۵ میلی گرم می باشد. در این شرایط راندمان حذف سورفکتانت پیشگویی شده توسط مدل ۱۰۰ درصد است. راندمان واقعی حذف نیز در این شرایط ۱۰۰ درصد بدست آمد. آزمایشات کنترلی نشان داد که کاتالیزور روی اکسید در حضور نور UV حدود ۶۲ درصد از سورفکتانت را حذف می کند. پراکسید هیدروژن و نور UV به تنهایی به ترتیب حدود ۱۹ و ۲ درصد از سورفکتانت را حذف می کنند. بنابراین استفاده از نانوکامپوزیت در حضور نور UV و هیدروژن پراکسید از کارایی بسیار بالایی برخوردار است.

۳-۵- بررسی پایداری و استفاده مجدد از نانوکاتالیزور

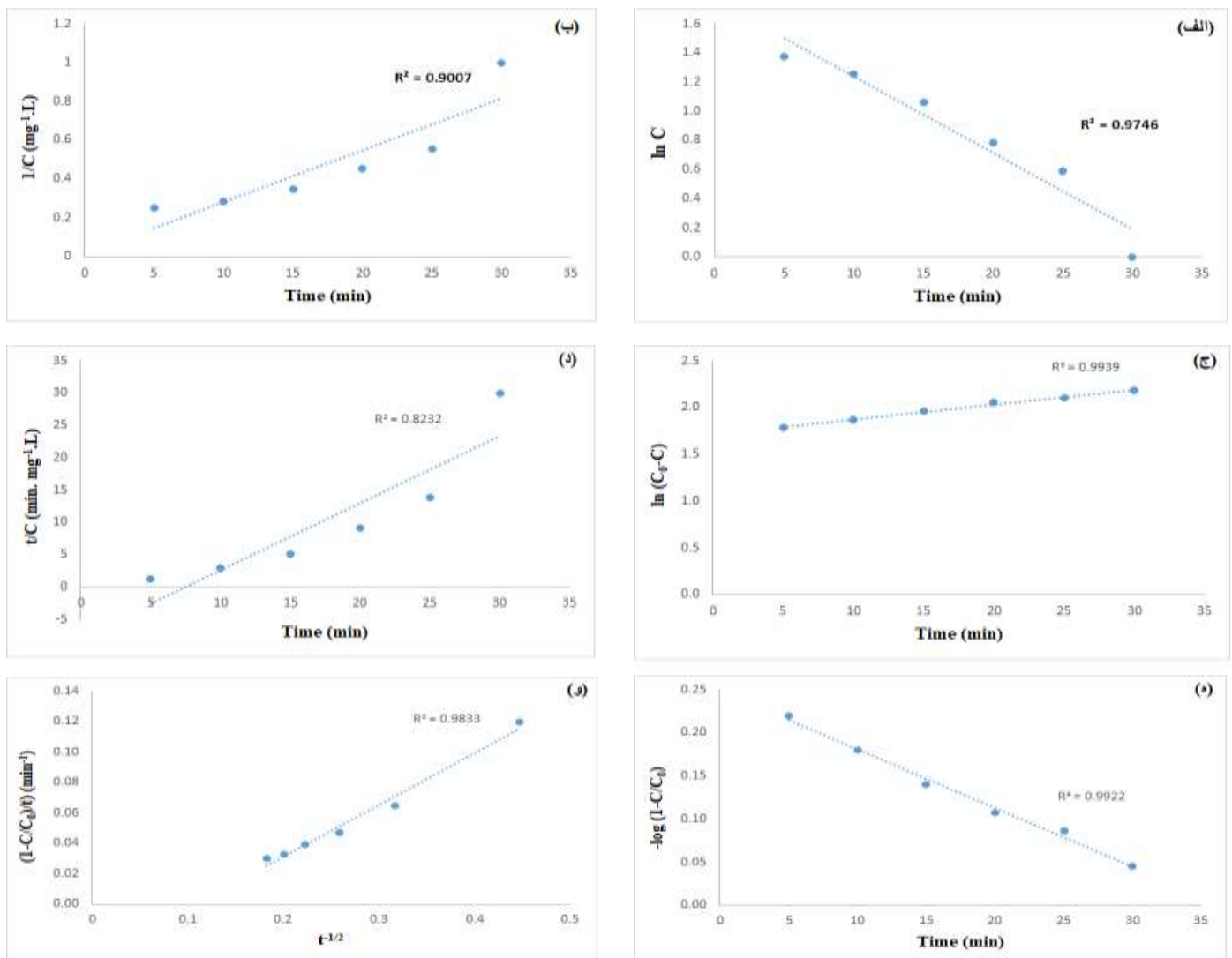
از مهم ترین شاخصه های کاتالیزورهای ناهمگن فعالیت کاتالیزوری بالا و پایداری بلند مدت آن ها است [۲۵ و ۲۶]. برای اثبات پایداری نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ تهیه شده، آزمایش تخریب سورفکتانت ۵ بار در شرایط بهینه صورت گرفت. پس از هر آزمایش، کاتالیزور با سانتریفوژ جداسازی شد و در دمای ۷۰ درجه به مدت یک ساعت خشک شد. پس از آن در آزمایش بعدی مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. درصد تخریب سورفکتانت پس از پنجمین بار استفاده از کاتالیزور، برابر ۹۰ درصد شد. نتایج استفاده مجدد کاتالیزور در شکل ۸ آمده است.



شکل ۸- بررسی کارایی نانوکاتالیزور سنتز شده پس از ۵ بار استفاده مجدد در شرایط بهینه

۳-۶- مدل سازی سینتیکی فرآیند حذف

مدل های سینتیکی می توانند به عنوان ابزاری برای کمک به طراحی راکتور در مقیاس نیمه صنعتی یا صنعتی برای تصفیه پساب مورد استفاده قرار گیرند. شکل ۹ مدل های استفاده شده و ضرایب تعیین مربوطه (R^2) را نشان می دهد. پارامترهای سینتیکی حاصل از مدل ها در جدول ۳ ارائه شده است. از نتایج حاصله می توان دریافت که روند تخریب سورفکتانت روی ذرات نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ با استفاده از مدل شبه درجه اول و فروندلیش اصلاح شده با دقت بیشتری می تواند توصیف شود. ضرایب تعیین (R^2) محاسبه شده برای این مدل ها نزدیک به واحد است. مدل شبه مرتبه اول نشان می دهد که جذب سورفکتانت روی سطح کاتالیزور به طریق فیزیکی اتفاق می افتد و سپس تخریب روی سطح انجام می شود [۲۷]. مدل فروندلیش اصلاح شده نیز نشان می دهد که جذب سطحی SDS روی سطح کاتالیزور نقش مهمی در تخریب آن دارد [۲۸].



شکل ۹- مدل های سینتیکی برای فرآیند حذف سورفکتانت با استفاده از نانوکامپوزیت $MnFe_2O_4/ZnO$ (الف) مرتبه اول (ب) مرتبه دوم (ج) شبه مرتبه اول (د) شبه مرتبه دوم (ه) فروندلیچ اصلاح شده (و) سهمی گون-نفوذ

جدول ۳. پارامترهای حاصل از مدلسازی سینتیکی فرآیند حذف سورفکتانت

مدل سینتیکی	k	R ²
مرتبۀ اول	۰/۰۵۲۴	۰/۹۷۴۶
مرتبۀ دوم	۰/۰۲۶۷	۰/۹۰۰۷
شبه مرتبۀ اول	۰/۰۱۵۹	۰/۹۹۳۹
شبه مرتبۀ دوم	۰/۰۰۵۲	۰/۸۲۳۲
فروندلیش اصلاح شده	۰/۰۰۶۸	۰/۹۹۲۲
سهمی گون-نفوذ	۰/۳۴۲۰	۰/۹۸۳۳

۴- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می دهد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته ی فوتو فنتون با نانوکاتالیزور فریت منگنز کامپوزیت شده با اکسید روی می تواند برای تخریب سورفکتانت در محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد. در این مطالعه با استفاده از روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر شرایط بهینه برای حذف سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات در pH خنثی با مقدار کاتالیزور ۵ میلی گرم، و ۲/۲۴ میلی لیتر هیدروژن پراکسید در زمان تابش UV ۳۰ دقیقه حاصل شد. راندمان حذف سورفکتانت در این شرایط برابر با ۱۰۰ درصد است. مطالعه سینتیکی نشان می دهد که حذف سورفکتانت با کامپوزیت در فرآیند فوتوفنتون با مدل های مدل شبه درجه اول و فروندلیش اصلاح شده قابل توصیف است. با توجه به راندمان بالای حذف حاصله، این روش می تواند به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پسابهای حاوی سورفکتانت بکار رود.

۵- مراجع

- [1] M.A. Aboulhassan, S. Souabi, A. Yaacoubi and M. Baudu, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **3** (2006) 327.
- [۲] M.J. Rosen and J.T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, 4th ed., John Wiley & Sons, NJ, (2012) pp. 616.
- [3] P.S. Ambily, S. Rebello, K. Jayachandran and M. S. Jisha, *Water Sci. Technol.* **76** (2017) 2167.
- [4] I.C.S. Duarte, L.L. Oliveira, M.S. Mayor, D.Y. Okada and M.B.A. Varesche, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **64** (2010) 129.
- [5] K. Taghavi, S. Purkareim, A. Pendashteh and N. Chaibakhsh, *Iran. J. Chem. & Chem. Eng.* **35** (2016) 113.
- [6] A. Arslan, E. Topkaya, D. Bingöl and S. Veli, *Sustain. Environ. Res.* **28** (2018) 65.
- [7] M.A. Oturan and J.J. Aaron, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **44** (2014) 2577.
- [8] M. K. Roya, E. Fatemeh, N. Ali, *J. Of Applied Chemistry*, **54** (1399) 113, in Persian.
- [9] R. S. Shahrbanoo, N. Pegah, A. Neda, *J. Of Applied Chemistry*, **52** (1398) 183, in Persian.
- [10] B.A. Southworth and B.M. Voelker, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 1130.
- [11] J.L. Wang and L.J. Xu, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **42** (2012) 251.

- [12] H. Ikai, K. Nakamura, M. Shirato, T. Kanno, A. Iwasawa, K. Sasaki, Y. Nivano and M. Kohno, *Antimicrob. Agents Chemother.* **54** (2010) 5086.
- [13] B. Aslibeiki and P. Kameli, *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015) 3343.
- [14] B. Wyrwas, A. Zgoła-Grzeškowiak, *J. Surfactants Deterg.* **17** (2014) 191.
- [15] A.A. Burbano, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan and T.L. Richardson, *Water Res.* **39** (2005) 107.
- [16] S. Talebi, N. Chaibakhsh and Z. Moradi-Shoeili, *J. Appl. Res. Technol.* **15** (2017) 378.
- [17] M.B. Mukhlsh, F. Najnin, M.M. Rahman and M. Uddin, *J. Sci. Res.* **5** (2013) 301.
- [18] Y. Wang, Y. Gao, L. Chen and H. Zhang, *Catal. Today*, **252** (2015) 107.
- [19] M. R. Arefi and S. Rezaei-Zarchi, *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 4340.
- [20] A.K. Zak, R. Razali, W. A. Majid and M. Darroudi, *Int. J. Nanomedicine* **6** (2011) 1399.
- [21] S. M. Mirbahoush, N. Chaibakhsh and Z. Moradi-Shoeili, *Chemosphere* **231** (2019) 51.
- [22] S. Samakchi, N. Chaibakhsh and Z. Moradi-Shoeili, *J. Photochem. Photobiol. A.* **367** (2018) 420.
- [23] A. Azari, M. Gholami, Z. Torkashvand, A.R. Yari, E. Ahmadi and B. Kakavand, *J. Mazandaran Uni. Med. Sci.* **24** (1393) 333.
- [24] N. Chaibakhsh, N. Ahmadi and M.A. Zanjanchi, *Desalin. Water Treat.* **57** (2016) 9296.
- [25] A.M. Deegan, B. Shaik, K. Nolan, K. Urell, M. Oelgemöller, J. Tobin, and A. Morrissey, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **8** (2011) 649.
- [26] M. Hartmann, S. Kullmann and H. Keller, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 9002.
- [27] C. Ferreira, N. Villota, J.I. Lombrana, M.J. Rivero, V. Zúñiga and J.M. Rituerto, *Water* **11** (2019) 337.
- [28] M.J. Uddin, M.A. Islam, S.A. Haque, S. Hasan, M.S.A. Amin and M.M. Rahman, *Int. Nano Lett.* **2** (2012) 19.